

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2021

Bc. Jakub Novák



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

DEPOZICE GA A GAN NANOSTRUKTUR NA KŘEMÍKOVÝ A GRAFENOVÝ SUBSTRÁT

THE DEPOSITION OF GA AND GAN NANOSTRUCTURES ON SILICON AND GRAPHENE SUBSTRATE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

BC. JAKUB NOVÁK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. JINDŘICH MACH, Ph.D.

BRNO 2021

Zadaní diplomové práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	Bc. Jakub Novák
Studijní program:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor:	bez specializace
Vedoucí práce:	Ing. Jindřich Mach, Ph.D.
Akademický rok:	2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Depozice Ga a GaN nanostruktur na křemíkový a grafenový substrát

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

GaN je polovodič s přímým přechodem, který se jeví jako velmi perspektivní pro polovodičový průmysl. Tento materiál lze připravovat unikátní nízkoteplotní metodou, kdy spolu s atomárními svazky (Ga) interagují dusíkové ionty o nízké energii. Nízká teplota procesu umožňuje přípravu GaN nanostruktur vykazující fotoluminiscenční vlastnosti, které lze optimalizovat přítomností kovových nanostruktur. Užitím iontových a atomárních svazků lze připravit GaN nanokrystaly s Ga nanostrukturami na křemíkových a grafenových substrátech za různých fyzikálních podmínek (teplota substrátu, energie iontů,...).

U připravených nanostruktur budou studovány základní strukturální a optické vlastnosti, zejména s ohledem na budoucí aplikaci v oblasti UV senzorů.

Cíle diplomové práce:

- 1) Provést rešeršní studii depozice a aplikace GaN nanostruktur.
- 2) Užitím iontových a atomárních svazků provést sérii depozic GaN nanokrystalů na SiO₂ a grafenový substrát a následně pokrytí těchto krystalů Ga klastry.
- 3) Provést strukturní a optické analýzy (AFM, SEM, Ramanova spektroskopie, fotoluminiscence,...).

Seznam doporučené literatury:

AGNUS, G., T. MAROUTIAN, A. FLEURENCE, B. BARTENLIAN, M. HANBÜCKEN a P. BEAUVILLAIN. Self-organized metallic islands on nano-patterned silicon substrate. Applied Physics Letters. 2013, 103(12). ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.4821646

GUHA, S., N. A. BOJARCZUK, M. A. L. JOHNSON, J. F. SCHETZINA, M. HANBÜCKEN a P. BEAUVILLAIN. Selective area metalorganic molecular-beam epitaxy of GaN and the growth of luminescent microcolumns on Si/SiO₂. Applied Physics Letters. 1999, 75(4), 463-465. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.124409

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá studiem vlastností GaN nanokrystalů a Ga struktur na povrchu křemíkového a grafenového substrátu. V teoretické části této práce jsou popsány základní vlastnosti jak Ga/GaN a grafenu, tak také jejich použití či spojení obou struktur v různých zařízeních. Na několika aplikacích je také diskutována schopnost kovových nanočástic zesilovat nejen fotoluminiscenční vlastnosti díky interakci materiálu s povrchovými plazmony. Experimentální část práce se nejprve zabývá výrobou a charakterizací grafenu připraveného pomocí chemické depozice z plynné fáze. Růst Ga/GaN na obou typech použitého substrátu byl proveden v UHV aparatuře pomocí efúzní cely pro depozici Ga a iotově atomárního zdroje pro nitridaci. Vytvořené struktury byly charakterizovány pomocí různých metod (XPS, SEM, AFM, Ramanova spektroskopie či fotoluminiscence). Vytvořené nanokrystalové GaN byly v posledním kroku ještě pokryty ostrůvky Ga, pro studium fotoluminiscenčního zesílení.

Summary

The thesis is focused on the study of properties of GaN nanocrystals and Ga structures on the surface of silicon and graphene substrate. In the theoretical part of this thesis the basic properties of Ga/GaN and graphene are described, as well as their applications or connection of both structures together in different devices. The ability of metal nanoparticles to enhance not only photoluminescence, due to the interaction of the material with surface plasmons, is also shown in several examples. The experimental part of the work first deals with the production and characterization of graphene sheets prepared by Chemical Vapor Deposition. Ga/GaN growth on both types of substrates was performed in a UHV chamber using an effusion cell for Ga deposition and an atomic ion source for nitridation. Prepared structures were characterized using various methods (XPS, SEM, AFM, Raman spectroscopy or photoluminescence). In the last step GaN nanocrystals were coated with Ga islands to study the photoluminescence enhancement.

Klíčová slova

GaN, grafen, Ga, CVD, IBAD, nanokrystal, fotoluminiscence

Keywords

GaN, graphen, Ga, CVD, IBAD, nanocrystals, photoluminescence

NOVÁK, J. *Depozice Ga a GaN nanostruktur na křemíkový a grafenový substrát*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2021. 73 s. Vedoucí Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma „Depozice Ga a GaN nanostruktur na křemíkový a grafenový substrát“, jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Bc. Jakub Novák

Poděkování

Rád bych poděkoval celé naší gallium nitridové skupině, v první řadě pak hlavně svému vedoucímu Ing. Jindřichovi Machovi, Ph.D. za pomoc při vypracování této práce, také za čas, který mi věnoval, odborné rady a další cenné zkušenosti do života. Velké díky patří také Ing. Vojtěchu Čalkovskému za nespočet konzultací nad problematikou experimentů, pomoc při řešení a za podporu ve chvílích úspěchů i nezdarů, kterých nebylo málo. Díky patří také Ing. Davidovi Pokornému za uvedení do světa slavného grafenu a za veškeré rady, které jsem při řešení jeho problematiky obdržel.

Také bych rád poděkoval Ing. Martinovi Kovaříkovi za poskytnutí pomoci při AFM měřeních. Velký dík patří také všem mým spolužákům, které jsem za celou dobu svého studia mohl poznat. Bez nich by později nebylo na co vzpomínat, bylo to totiž nezapomenutelné. Poslední a zřejmě také největší díky, ale patří mé rodině. Chtěl bych všem poděkovat. Bez jejich neutuchající jak materiální, tak hlavně mentální podpory po celou dobu studia, by vše bylo o poznání těžší.

Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2018110, MŠMT, 2020–2022), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Bc. Jakub Novák

Obsah

Úvod	2
1 Grafen	4
1.1 Výroba grafenu	6
1.1.1 Mechanická exfoliace	6
1.1.2 Epitaxní růst na karbidu křemíku (SiC)	7
1.1.3 Chemická depozice z plynné fáze (CVD)	7
1.2 Charakterizace vrstev grafenu	8
1.2.1 Ramanova spektroskopie	9
1.2.2 Elektronová mikroskopie	10
2 Gallium a Nitrid gallitý	12
2.1 Gallium	12
2.2 Nitrid gallitý	12
2.2.1 Použití nitridu gallitého	13
2.3 Příprava nitridu gallitého	16
2.3.1 Epitaxní růst z hydridů v plynné fázi	16
2.3.2 Chemická depozice z plynné fáze pomocí organokovových prekurzorů	17
2.3.3 Molekulární svazková epitaxe	18
2.3.4 Amonotermální růst	20
2.3.5 Metoda růstu pomocí sodíku	21
3 Nitrid gallitý a grafen	22
3.1 Růst GaN na grafenu	23
3.1.1 Růst s použitím mezivrstvy	23
3.1.2 Růst bez použití mezivrstvy	25
3.2 Použití struktur nitridu gallitého s grafenem	25
4 Luminiscence	28
4.1 Fotoluminiscence nitridu gallitého	30
4.1.1 Zlepšení fotoluminiscenční charakteristiky	31
4.1.2 Povrchově zesílená Ramanova spektroskopie (SERS)	35
5 Příprava nanostruktur	37
5.1 Výroba grafenové vrstvy metodou CVD	37
5.1.1 Přenos grafenu pomocí PMMA	40
5.2 Depozice gallia a nitridu gallitého	43
5.2.1 Proces post-nitridace Ga	45
5.3 Depozice GaN na grafenový substrát	49
5.4 Grafen přenesený na povrch GaN krystalů	53
5.5 Pokrytí GaN ostrůvky Ga	54
5.5.1 Ga na povrchu krystalů GaN na Si	54
5.5.2 Ga na povrchu krystalů GaN na grafenovém substrátu	55

OBSAH

6	Měření fotoluminiscence	56
6.1	Fotoluminiscence GaN na křemíkovém substrátu	56
6.2	Fotoluminiscence GaN na grafenovém substrátu	60
	Závěr	64
	Literatura	66

Úvod

Nitrid gallitý je významný a nepostradatelný materiál na poli polovodičového průmyslu. Protože díky přímému zakázanému pásu s energií $E_g \sim 3,4$ eV vyzařuje v modré a UV oblasti elektromagnetického spektra, má velký význam v oblasti LED diod. Teprve až v roce 2014 byl tento objev plně doceněn a pánům, kteří se na tomto výzkumu podíleli, byla udělena Nobelova cena za fyziku [1]. Diody v současném světě mají velkou roli v různých odvětvích díky jejich vysoké spolehlivosti či úspoře energie.

Nejedná se ale jen o aplikaci v diodách. Jelikož GaN má také vysokou mobilitu elektronů, tepelnou vodivost a je velice chemicky odolné, je používáno i při výrobě vysokofrekvenčních a vysokovýkonných tranzistorů a například díky biokompatibilitě nachází uplatnění také v biologii či medicíně [39, 40, 46].

Když byl grafen v roce 2004 poprvé izolován Geimem a Novoselovem [4], byla potvrzena dlouholetá myšlenka, že monovrstva grafitu může existovat zcela samostatně. Od té doby se nespočet vědeckých skupin snaží využít jeho předních elektrických či mechanických vlastností. Díky těmto vlastnostem je v současné době s oblibou používán pro vylepšení chování a efektivity zařízení nejen v polovodičovém průmyslu [7].

Je velice dobrým, ne-li nejlepším elektrickým vodičem, je velmi tenký a několika násobně pevnější než ocel [8]. S těmito vlastnostmi lze očekávat, že v dalších letech bude snaha najít způsoby, jak jej implementovat do nových výkonnějších zařízení třeba i při cestách do vesmíru. Když je navíc grafen v kontaktu s kovovými nanočásticemi může být díky povrchovým plazmonům například vylepšena citlivost senzorů v biomedicíně [9], kde nachází uplatnění také povrchově zesílená Ramanova spektroskopie.

S rostoucími znalostmi lidstva je neustále vynakládáno velké úsilí pořád vylepšovat i již vytvořené materiály a zařízení. Proto je i v případě LED diod a jiných zařízení, snaha různými způsoby zlepšit jejich účinnost. Jedním z těchto způsobů je implementace kovových nanočástic do aktivní oblasti diod [91, 92]. Pokud mají tyto nanočástice správné vlastnosti, díky vazbě vybuzeného povrchového plazmonu a budícího záření, mohou vylepšovat luminiscenční charakteristiku diod. Důsledkem takového zlepšení může být například několika násobně vyšší úspora spotřebované elektrické energie. Právě na toto zlepšení luminiscence, přesněji řečeno fotoluminiscenčních vlastností, je kladena pozornost i v rámci této práce.

Tato diplomová práce se zabývá problematikou nanokrystalů nitridu gallitého a grafe nových vrstev připravovaných na Ústavu fyzikálního inženýrství v Brně. První část této práce je věnována teoretickému základu pro zasvěcení čtenáře do problematiky grafenu a nitridu gallitého. Tato sekce je rozdělena celkem do čtyř kapitol. První kapitola podrobně vysvětluje vlastnosti grafenu, způsoby jeho výroby a také některé možnosti, jak lze vytvořenou vrstvu charakterizovat. Další kapitola se již zaměřuje zejména na popis nitridu gallitého. Protože se jedná o velice rozšířený polovodičový materiál, je věnována

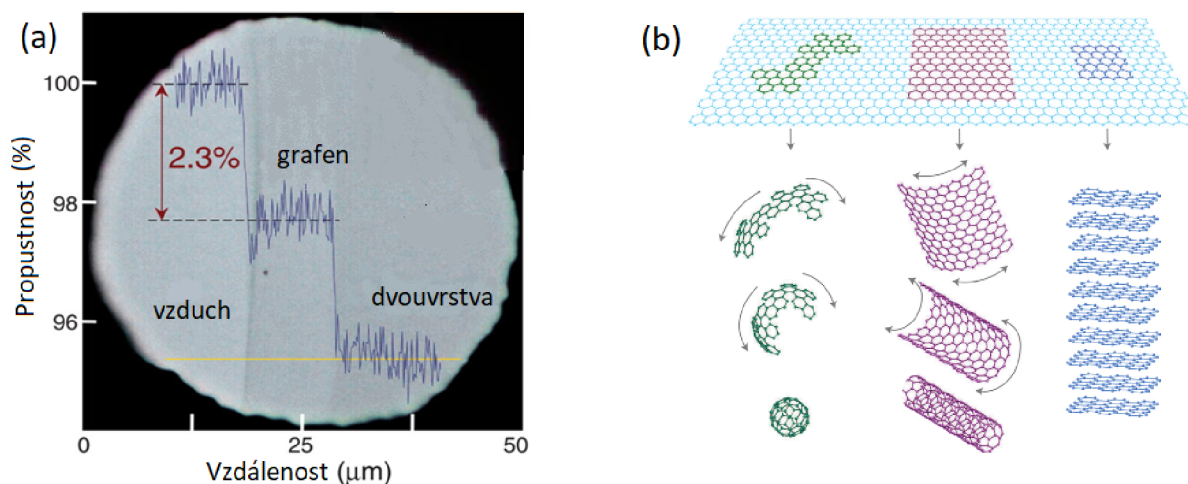
větší pozornost jeho použití v různých každodenně používaných přístrojích. Spojením grafenu a nitridu gallitého mohou vzniknout zajímavé aplikace. Výsledný produkt totiž kombinuje výtečné vlastnosti obou materiálů. Tématem jejich spojení se zabývá třetí kapitola. Čtvrtá kapitola popisuje mechanismus luminiscence a také možnosti, jak lze vylepšit signál získávaný při měření fotoluminiscence nebo Ramanovy spektroskopie.

Experimentální část práce je rozdělena na dvě stěžejní části: výrobu různých druhů vzorků s jejich charakterizací a samostatnou kapitolu s měřením fotoluminiscence. Příprava vzorků začíná nejprve výrobou grafenových vrstev, jejich přenosem na vhodnější substrát a následnou charakterizací vytvořených struktur. V další části je popsán způsob výroby nitridu gallitého na křemíkovém a grafenovém substrátu společně s analýzou připravených vzorků. Závěrečná kapitola se věnuje měření fotoluminiscenčních vlastností vyrobených struktur zejména těch, na něž byly dodatečně nadeponovány ostrůvky Ga. Všechny vytvořené vzorky jsou zkoumány pomocí různých charakterizačních metod.

1. Grafen

K objevení grafenu vedla dlouhá cesta, která začala již ve třicátých letech 20. století. Tehdy Landau a Peierls [2] vyslovili myšlenku, že termodynamická nestabilita 2D materiálu, vede při běžných podmínkách (atmosférický tlak a pokojová teplota) k jeho rozkladu. Od té doby byl grafen považován spíše za virtuální vyjádření jednotkové struktury grafitu, místo potvrzení, že se jedná o samostatnou formu uhlíkového materiálu. V roce 1947 začal Philip Wallace [3] s teoretickým výzkumem elektrické struktury monovrstvy grafitu. Všimnul si jejích neobvyklých vlastností, ale ještě ji nedefinoval jako grafen. V dalších letech byla například určena rovnice vlnové funkce této vrstvy. Teprve až v nedávné době (v roce 2004), kdy se podařilo pomocí metody mechanické exfoliace [4] také experimentálně izolovat a charakterizovat monovrstvu grafitu, se grafen dočkal cíleného výzkumu. Za tento objev a zároveň vyvrácení tvrzení, že tato vrstva nemůže existovat samostatně, získali v roce 2010 Andre Geim a Konstantin Novoselov Nobelovu cenu za fyziku.

Grafen je dvourozměrná struktura tvořená monovrstvou uhlíkových atomů. Tyto atomy jsou vzájemně spojeny pomocí sp^2 hybridizované vazby, tvořící dohromady hexagonální mřížku. Jedná se o velice pevný a také dobře opticky propustný materiál, který ve viditelné oblasti elektromagnetického spektra absorbuje pouze 2,3 % dopadajícího záření [5] (Obrázek 1.1(a)). Grafen lze zároveň považovat za základní kámen dalších struktur, například fullerenu, grafitu či planárních aromatických hydrokarbonů. Tyto struktury jsou zobrazeny na Obrázku 1.1(b).



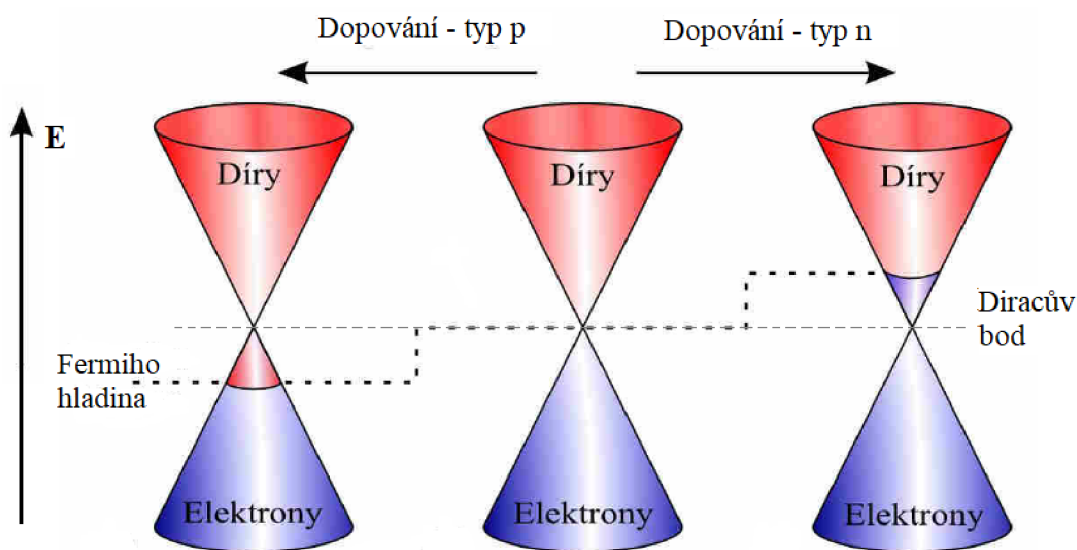
Obrázek 1.1: (a) Optické měření propustnosti světla pro jednu a dvě vrstvy grafenu. (b) Grafen je základní kámen dalších uhlíkových alotropů, jako například: fullereny, nanotrubičky nebo grafit. Převzato a upraveno z [5, 13].

Rovinná hustota grafenu činí pouhých $0,77 \text{ mg/m}^2$. K jeho přední vlastnosti také nepochybně patří měrná elektrická vodivost, která dosahuje hodnoty 10^6 S/m a grafen tak činí dosud nejvodivějším materiálem při pokojové teplotě [11]. Elektrická vodivost grafenu

je realizována delokalizovanými π elektrony, které nepřispívají do sp^2 hybridizace. Grafen se vyznačuje také velkou hodnotou pohyblivosti nosičů náboje až $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [6], která je téměř 140 krát větší, než je hodnota mobility křemíku.

Navzdory jeho vysoké elektrické vodivosti je grafen typický polokov, u kterého se pouze dotýká vodivostní a valenční pás. To znamená, že elektrony v horní vrstvě valenčního pásu mohou přejít na dno vodivostního pásu s nižší energií bez jakékoliv tepelné stimulace. S vodivostním a valenčním pásem také souvisí poloha Fermiho hladiny. Ta se nachází přesně v místě, kde se tyto dva pásy dotýkají. Tomuto místu jinak říkáme Diracův bod. Změnou polohy Fermiho hladiny, můžeme také měnit typ vodivosti grafenu. Snížením Fermiho energie pod hodnotu Diracova bodu vznikají ve valenčním pásu neobsazené stavy a mluvíme tedy o děrové vodivosti (dopování typu p). Pokud je naopak hodnota Fermiho energie zvýšena nad hodnotu Diracova bodu, dochází k zaplnění stavů ve vodivostním pásu. V takovém případě hovoříme o elektronové vodivosti (dopování typu n). Schématické znázornění těchto posuvů Fermiho hladiny je zobrazeno na Obrázku 1.2.

Posouvání polohy Fermiho hladiny je možné realizovat například: působením externího elektrického pole nebo substitucí atomů grafenové mřížky. Substituční dopování lze realizovat pomocí dusíkových atomů, které se snadněji začlení do grafenové mřížky a tak vytvoříme dopování typu n . Pokud nahradíme uhlíkový atom bórem, je vytvořeno dopování typu p [10].



Obrázek 1.2: Schématické zobrazení polohy Fermiho hladiny vůči Diracovu bodu v závislosti na dopování grafenu. Při dopování typu p se Fermiho hladina nachází pod Diracovým bodem a při dopování typu n se poloha Fermiho hladiny posouvá nad Diracův bod. Převzato a upraveno z [21].

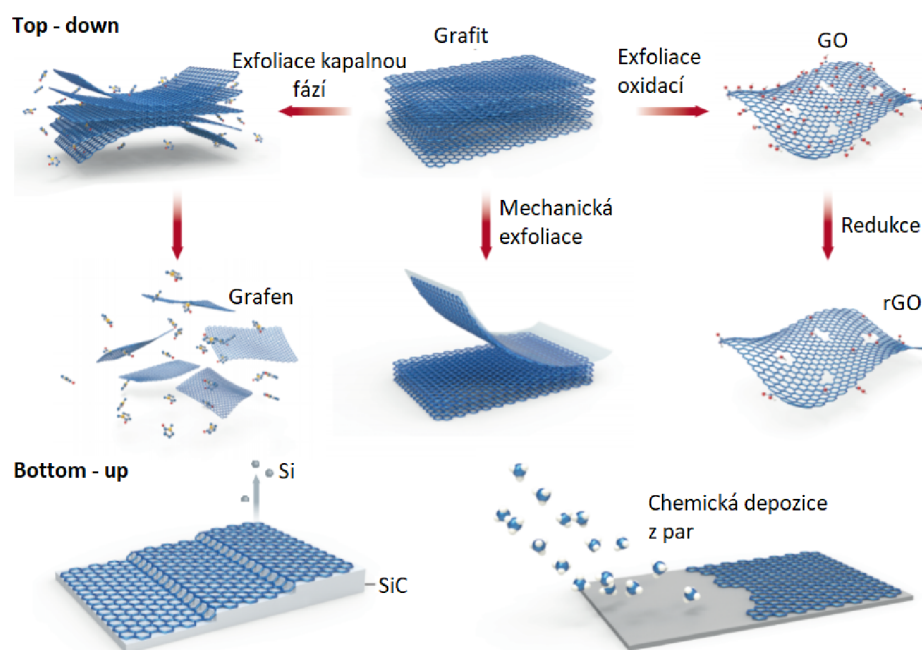
Když už byla řeč o vysoké hodnotě elektrické vodivosti grafenu mezi ostatními materiály, je třeba zmínit také tvrdost jeho krystalové struktury a nejvyšší tuhost. Pevnost grafenu v tahu činí 125 GPa a elastický modul dosahuje hodnoty přibližně 1 TPa [8]. Na-

příklad v porovnání se stejnou tloušťkou kusu oceli, je tato hodnota přibližně 100 krát větší.

1.1. Výroba grafenu

Grafen může být, podobně jako jiné ultratenké polovodičové vrstvy, vyroben pomocí různých přístupů. Způsoby výroby se také liší v závislosti na požadovaných vlastnostech a jeho dalším použití.

Dle postupu výroby lze hovořit o: přístupu shora – dolů (tzv. „*top-down*“) nebo přístup odspodu – nahoru (tzv. „*bottom-up*“). Mezi *top-down* metody patří například mechanická exfoliace, použitá pro první vytvoření grafenu. K druhému přístupu náleží například epitaxní růst na karbidu křemíku (SiC) nebo chemickou depozici z plynné fáze (CVD - *Chemical Vapor Deposition*) [12]. Schéma těchto způsobů výroby je uvedeno na Obrázku 1.3. Některé vybrané metody si nyní popíšeme detailněji.



Obrázek 1.3: Schématické znázornění přípravy grafenu rozdělené do dvou skupin „*top-down*“ (exfoliace kapalnou fází, mechanická exfoliace grafitu a také exfoliace oxidovaného grafitu na grafen oxid (GO)) a „*bottom-up*“ (epitaxní růst na karbidu křemíku (SiC) nebo chemická depozice z par (CVD)). Převzato a upraveno z [12].

1.1.1. Mechanická exfoliace

Proces mechanické exfoliace je založen na postupném odlupování jednotlivých vrstev z grafitových materiálů jako je přírodní nebo pyrolytický grafit. Samotné odlupování může být

provedeno pomocí různých technik, například pomocí lepící pásky, elektrického pole či ultrazvuku [13]. Jednotlivé vrstvy grafitu jsou vázány pouze slabými Van der Waalsovými silami a při vzniku podélného nebo příčného napětí na povrchu, dochází k odtržení několika vrstev.

Při použití lepící pásky dochází po odlepení od grafitu k ulpění několika vrstev grafenu na pásce. Po opakovaném odlepování je možné docílit tloušťky grafenu v řádu jednotek vrstev až monovrstvy. Ty jsou pak přeneseny z pásky na substrát. Tímto substrátem je nejčastěji Si s 280 nm vrstvou SiO₂, protože díky interferenčnímu kontrastu můžeme grafen pozorovat v optickém mikroskopu.

Nevýhodou této metody ovšem je, že nedochází k vytvoření ucelené vrstvy materiálu a grafen je navíc po povrchu substrátu rozmístěn nahodile. Vznikají totiž spíše grafenové vločky, které se velikostí i tloušťkou (počet vrstev) mohou lišit. Tyto nevýhody jsou ale jednoznačně vykompenzovány její jednoduchostí [13].

1.1.2. Epitaxní růst na karbidu křemíku (SiC)

Dalo by se říct, že epitaxní růst grafenu na SiC je v podstatě proces grafitizace za pečlivě kontrolovaných podmínek. Tato metoda růstu je založena na zahřívání krystalu SiC na vysokou teplotu (více jak $T = 1\,200\text{ °C}$). Takto vysoká teplota zajistí vznik uspořádaného a čistého grafenu. Využívá se toho, že křemík má vyšší hodnotu tlaku nasycených par v krystalu SiC než atomy uhlíku. Z povrchu krystalu tak desorbují dříve. Tím je získán povrch bohatý na uhlík a dochází k formování grafenové vrstvy.

Výsledkem tohoto procesu je vysoce kvalitní a jednotná vrstva grafenu na poměrně velké ploše. Zároveň vše probíhá většinou v argonové atmosféře, která napomáhá vylepšení jednotnosti epitaxní vrstvy. Výhodou této metody je nepotřebnost přenosu vzniklé vrstvy na další substrát. To dovoluje výrobu elektronických součástek přímo na SiC [14].

1.1.3. Chemická depozice z plynné fáze (CVD)

Tato metoda je při přípravě grafenu nejrozšířenější. Jako substrát se pro tento typ výroby nejčastěji používá nikl (Ni) nebo měď (Cu). Je ale možné zvolit také jiné kovy jako ruthenium (Ru), kobalt (Co) či platinu (Pt) [15]. Kovový substrát neslouží jenom jako katalyzátor reakce, ale ovlivňuje také mechanismus depozice grafenu, který souvisí s výslednou kvalitou vyrobené vrstvy.

Růst na niklu

Při procesu CVD výroby se využívají jako prekurzor uhlovodíkové plyny – nejčastěji metan, v kombinaci s vodíkem. Směs těchto plynů je následně vpuštěna do reaktoru. Protože teplota v reaktoru je přibližně 1000 °C, dochází k rozkladu prekurzoru – metanu,

na uhlíkové radikály a zbytkový vodík. Uhlíkové atomy mohou poté na povrchu substrátu vytvářet jedno či několika-vrstvý grafen.

V případě Ni substrátu dochází k rozpuštění uhlíku v něm a společně vytvářejí pevný roztok. Při chlazení dochází k precipitaci uhlíkových atomů na povrchu Ni, kde vytvářejí grafen. Protože Ni a grafen mají podobné hodnoty mřížkových konstant, je Ni vynikajícím substrátem pro jeho růst [16].

Růst na mědi

Naopak při použití měděné fólie jako substrátu dochází okamžitě po rozkladu prekursoru k vytvoření grafenové vrstvy na povrchu mědi. Atomy uhlíku se totiž nerozpouštějí v měděné vrstvě.

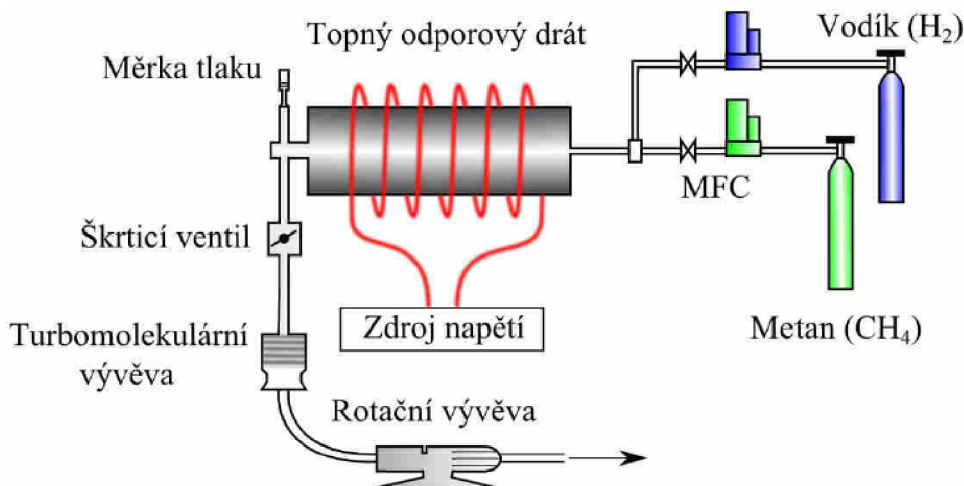
Proces výroby grafenu na měděné fólii je následující. Fólie je nejprve ve vodíkové atmosféře zahřívána, a poté je do reaktoru přiveden metan. Ten se při reakci se zahřátou fólií začne rozkládat a tvořit grafenové ostrůvky na výhodných nukleačních místech, jako jsou defekty mědi či povrchové rýhy. Takovýchto míst je na povrchu mědi velké množství, protože není dokonale hladký. S postupujícím časem depozice dochází ke zvětšování těchto ostrůvků, až vytvoří jedolitou vrstvu po celém povrchu měděné fólie. Po vytvoření vrstvy je vzorek ochlazen na pokojovou teplotu. Rychlost chlazení, na rozdíl od růstu na niklu, nemá značný vliv na výslednou kvalitu vrstvy [17].

Díky odlišným koeficientům teplotní roztažnosti mědi a grafenu dochází ale k vytvoření nežádoucích „vrásek“. Měděná fólie, je jako substrát při výrobě grafenu užívána také v laboratoři Ústavu fyzikálního inženýrství (ÚFI).

Tento způsob výroby grafenu si získal velkou oblibu díky ne příliš vysokým nákladům a také díky možnosti velkoplošné výroby. Po procesu výroby je možné v případě potřeby přenést vyrobenou vrstvu z kovové fólie na požadovaný substrát. Na Obrázku 1.4 je zobrazen reaktor pro výrobu grafenových vrstev v laboratoři ÚFI.

1.2. Charakterizace vrstev grafenu

Při přípravě grafenových vrstev je důležitou a nedílnou součástí také samotná lokalizace a charakterizace vyrobených struktur. Obvykle se jedná o využití optického mikroskopu, který slouží jako prvotní metoda pro nalezení grafenu, mikroskopu atomárních sil, elektronových mikroskopů či Ramanovy spektroskopie. Pomocí mikroskopie atomárních sil jsme schopni určit výšku vyrobené grafenové struktury, a tedy i kolik má vrstev. Při použití Ramanovy spektroskopie je možné tento počet určit daleko přesněji a zároveň také získáváme informaci o kvalitě vyrobeného grafenu – množství defektů či jiných nečistot. Proto je tato metoda pro charakterizaci vyrobeného grafenu nejučinnější.



Obrázek 1.4: Schématické zobrazení CVD komory pro výrobu grafenu na ÚFI. Tok plynů potřebných pro výrobu grafenu je zprostředkován pomocí MFC ventilů. Plyny jsou vpuštěny do reaktoru, který je zahříván odporovým drátem. Převzato z [21].

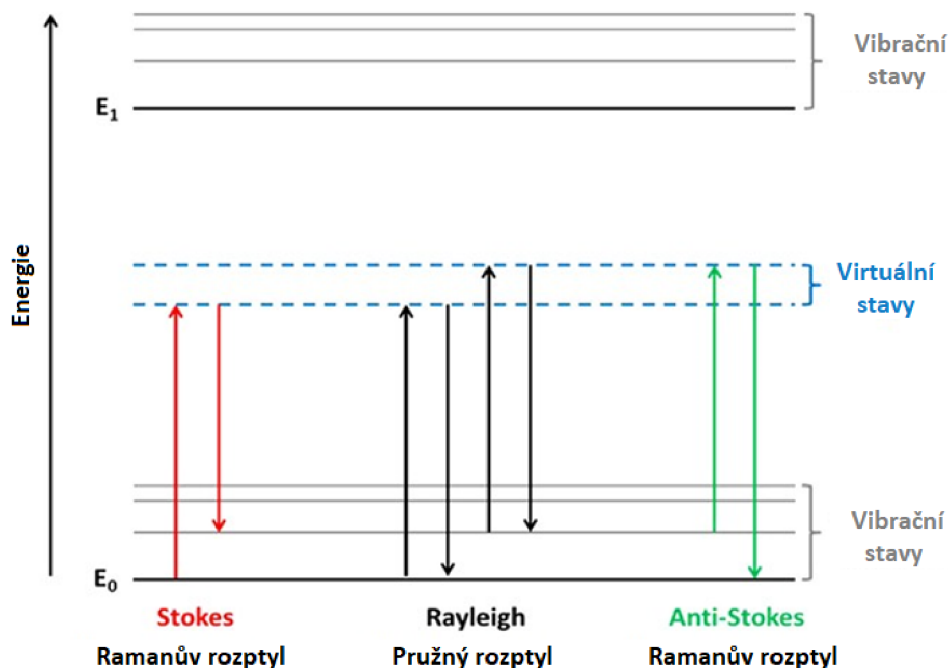
1.2.1. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie se řadí mezi nedestruktivní metody charakterizace struktur nejen pevného skupenství, ale i ostatních látek. Využívá změn rotačních a vibračních energetických stavů v materiálu. Po dopadu monochromatického zdroje světla (laseru) o zvolené vlnové délce může na povrchu vzorku docházet k elastickému nebo neelastickému rozptylu dopadajících fotonů. Téměř všechny rozptýlené fotony mají stejnou energii jako fotony dopadající na vzorek. V tomto případě hovoříme o elastickém rozptylu, známém jako Rayleighův rozptyl. V důsledku interakce elektromagnetického záření laseru s atomy vzorku (s fonony) dojde ale také k energetickému posunu malého množství rozptýlených fotonů. Fotony laseru jsou v důsledku této interakce materiálem totiž nejprve absorbovány a po velmi krátké chvíli jsou nové fotony emitovány s vyšší či nižší hodnotou frekvence záření. Tento princip se souhrnně nazývá Ramanův jev.

Snížení frekvence emitovaného fotonu se nazývá Stokesův-Ramanův rozptyl. Pokud je elektron v materiálu již v excitovaném stavu, dopadající foton jej deexcituje, a rozptýlený foton má frekvenci vyšší než foton dopadající. Tento jev nazýváme anti-Stokesův-Ramanův rozptyl [18]. Schématické znázornění všech tři zmíněných způsobů rozptylu dopadajícího elektromagnetického záření je zobrazeno na Obrázku 1.5.

Ramanovo spektrum grafenu

Měřením Ramanova rozptylu na monovrstvě grafenu vzniká unikátní spektrum. Toto spektrum i pro případ grafitu je zobrazeno na Obrázku 1.6(a). Pro grafen je typický G, 2D



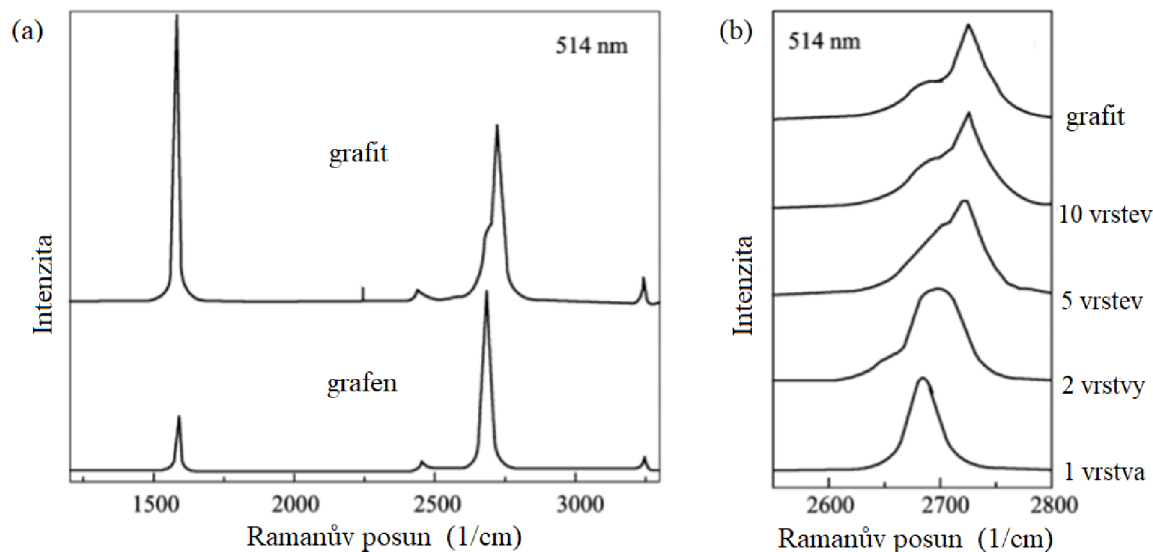
Obrázek 1.5: Schématické znázornění energetických přechodů zahrnující Rayleighův a Ramanův rozptyl. Rayleighův rozptyl je elastický – dopadající foton má stejnou energii jako odražený. Ramanův rozptyl je neelastický a můžou být dva typy – Stokesův a anti-Stokesův. Pro oba typy se energie odraženého fotonu mění. Převzato a upraveno z [24].

a D pík. Nejdůležitější jsou první dva zmíněné píky. G pík se nachází přibližně na hodnotě 1580 cm^{-1} a 2D pík na hodnotě 2700 cm^{-1} . Vznik G píku je způsoben sp^2 vazbou mezi uhlíkovými atomy při hexagonálním uspořádání. Naopak vznik 2D píku je spojen s dvojicí fononů s opačnou hybností, které se nachází v nejvyšší optické větvi blízko bodu K Brillouinovy zóny [20].

Podle poměru intenzit G píku a 2D píku lze určit, kolika vrstvami vyrobený grafen disponuje. Pro monovrstvu grafenu je typický úzký a vysoce intenzivní 2D pík. S rostoucím počtem vrstev dochází k jeho rozšiřování a snižování intenzity, jak lze vidět na Obrázek 1.6(b). Posledně zmíněný D pík se nachází přibližně na pozici 1350 cm^{-1} . Přítomnost tohoto píku ve spektru značí existenci defektů v grafenu, ale souvisí také s jeho dopováním. Pokud je vrstva grafenu kvalitně vyrobena, nemusí se tento pík ve spektru vůbec objevit [19].

1.2.2. Elektronová mikroskopie

Vzniklou grafenovou strukturu lze podrobněji prozkoumat také pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM) [22]. Protože grafen je velice lehký a tenký materiál, jakákoliv podpurná vrstva, na které bychom jej chtěli pozorovat, by vytvořila daleko větší kontrast než samotný grafen. Proto se nedá pozorovat jinak než jako samostatný materiál. Díky své tloušťce a přesně dané struktuře, je také někdy používán jako testovací vzorek v transmisním mikroskopu. Při měření tímto mikroskopem jsme pomocí kontrastu schopni v různých



Obrázek 1.6: Porovnání Ramanova spektra grafitu a grafenu pro excitační vlnovou délku 514 nm. (a) Porovnání Ramanova spektra pro vrstvu grafenu a grafitu. (b) Srovnání tvaru 2D píku pro jednu vrstvu grafenu až po grafit. Převzato a upraveno z [19].

místech určit jeho základní strukturální vlastnosti (počet vrstev, množství defektů a příměsy) [22]. Tato metoda je také velice účinná pro přesné určení polohy defektů ve vrstvě. Při přítomnosti jedné nebo více vakancí nedochází k vytvoření šestiúhelníkové mřížky z uhlíkových atomů, ale k jejímu lokálnímu přeuspořádání do pětiúhelníků či jiných více početnějších úhelníků. Stejné přeuspořádání se děje také na hranicích zrn grafenu, kde se mění orientace mřížky.

Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM), který disponuje velkým zorným polem, je možné také *in-situ* sledovat růst grafenové vrstvy [23]. Rozpoznání jednotlivých míst, kde dochází k růstu, je při depozici snadnější, protože se okraje vznikajícího grafenu jeví kontrastnější. V případě *in-situ* pozorování za zvýšené teploty během segregace, nemusí být výsledek dobře viditelný. Když teplotu snížíme na pokojovou a substrát vystavíme atmosféře, dojde k jeho oxidaci. Díky oxidaci poté v mikroskopu dochází k emisi většího počtu sekundárních elektronů ze substrátu, takže se jeví světlejší a grafen naopak daleko tmavší. Takto jsou od sebe struktury snadněji rozeznatelné.

2. Gallium a Nitrid gallitý

2.1. Gallium

Tento měkký a lesklý, stříbro-modrý kov byl v roce 1875 objeven francouzských chemikem Lecoq de Boisbaudranem. Jedná se o prvek 13. skupiny (III.A) periodické soustavy prvků, který má atomové číslo 31. Tento kov má velice nízkou teplotu tání $T = 29,8\text{ °C}$, tedy teplotu jen o několik stupňů vyšší, než je pokojová teplota. I díky tomu jako kov disponuje velkým rozsahem teplot, od bodu tání až po bod varu (cca $T = 2200\text{ °C}$), kdy je v tekutém stavu. V pevném stavu krystalizuje v orthorombické krystalové soustavě. Mezi základní fyzikální vlastnosti charakterizující gallium patří hustota či atomová hmotnost. Atomová hmotnost činí $69,717\text{ g/mol}$. Hustota má pro pevné skupenství hodnotu $5,904\text{ g/cm}^3$ a pro kapalné skupenství $6,095\text{ g/cm}^3$ [25].

Gallium se používá pro konstrukci integrovaných obvodů a pokročilých elektronických zařízení čímž se dosahuje vysokých výpočetních rychlostí [26, 27]. S nezadržitelným vývojem chytrých technologií je ale spjata i jeho rostoucí spotřeba. Gallium ale není schopno samo tvořit minerály, aby z nich mohlo být případně získáváno. Je tedy potřeba získat jej z jiných hornin, jež ho obsahují v malém množství, či jinými metodami (např. Bayerův proces). V přírodě se může vyskytovat ve stopovém množství v bauxitech, apatitu, sfaleritu či chalkopyritu, ale i v jiných horninách [28].

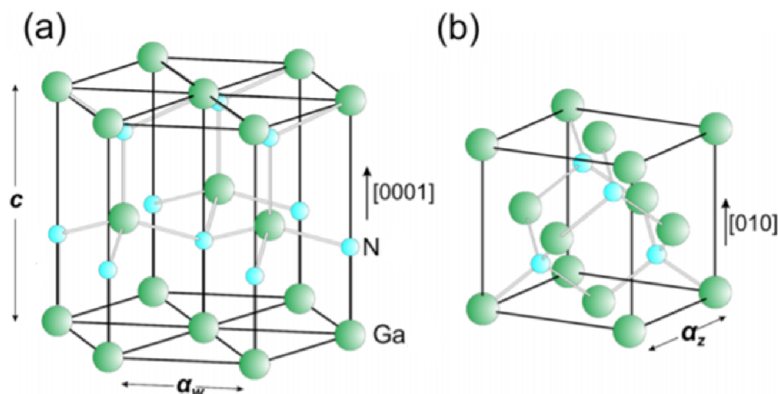
Jeho užití je rozšířeno napříč různými odvětvími. Mezi nejzastoupenější patří zajisté výroba polovodičových součástek v kombinaci s jinými materiály (LED diody, laserové diody či fotovoltaické články). Používá se také v klinické medicíně při vyšetřeních či výrobě léků nebo také jako zdroj iontů pro fokusované svazky iontů (FIB - *Focused Ion Beam*) [29, 30, 31].

2.2. Nitrid gallitý

Nitrid gallitý (GaN) je polovodič složený z prvku III. a V. skupiny periodické soustavy. Díky hojnému zastoupení v různých odvětvích je druhým nejčastěji používaným polovodičem hned po křemíku. Tuto pozici si získal díky přímému přechodu zakázaného pásu, ale také jeho velikostí. Při pokojové teplotě je jeho hodnota přibližně $3,4\text{ eV}$ [32].

GaN se v největší míře vyskytuje v šesterečné krystalové struktuře wurtzitického typu. Tato struktura je totiž nejvíce termodynamicky stabilní ze všech jeho forem. Může se ale vyskytovat také v kubické krystalové struktuře ve formě halitu či sfaleritu. Krystalovou mřížku wurtzitu a sfaleritu lze vidět na Obrázku 2.1. Nejčastější formu GaN wurtzit lze popsat jako dvě různé těsně uspořádané šesterečné mřížky, které jsou do sebe zasunuty. V případě GaN jde o mřížky gallia a dusíku, které jsou vůči sobě podle typu polarity (Ga či N polarita) posunuty o násobek mřížkového parametru c .

Ga polarita nastává v případě, že mřížka s atomy gallia je vůči mřížce s atomy dusíku posunuta o $5/8c$. N polarita naopak nastává při vzájemném posuvu mřížek o $3/8c$. Obě polarity navíc vedou k odlišným vlastnostem vytvářených vrstev. Liší se například v drsnosti povrchu, chemické inertnosti nebo hustotě dislokací [33, 34].



Obrázek 2.1: Schématické zobrazení wurtzitické (a) a sfaleritické (b) krystalové mřížky GaN. Wurtzitická mřížka je složena ze dvou šesterečných, do sebe vložených, mřížek. c a a_w jsou parametry krystalové mřížky wurtzitu, a_z je parametr sfaleritické mřížky. Převzato a upraveno z [33].

Pro výrobu polovodičových zařízení je důležitým krokem zajistit oba typy vodivosti – p i n , pro vzniklé struktury. Dopování pomocí různých prvků, které vede nejen ke zlepšení elektrických vlastností, ale i optických, je prováděno především během samotného procesu růstu struktur.

Při výrobě GaN se do vrstev dostávají nečistoty jako křemík či kyslík a způsobují tak vodivost typu n , aniž by byla vrstva záměrně dopována. V současné době je stále nejčastěji používaným dopantem pro n typ vodivosti křemík. Ten již ale dostatečně nezvyšuje koncentraci nosičů náboje (povětšinou je menší jak $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) pro další vylepšení vlastností zařízení. Dalším hojně využívaným prvkem pro n typ vodivosti je germanium (Ge), které mimo jiné zabraňuje zhoršování kvality povrchu u silně dopovaného GaN [35].

Výroba GaN vrstev s vodivostí typu p je velmi důležitá pro výrobu LED diod či laserových diod. Na rozdíl od vodivosti typu n je však daleko složitější. Nejpoužívanějším dopantem je zatím hořčík (Mg), který vede ke koncentraci nosičů náboje až v řádu 10^{19} cm^{-3} . Hořčík může mít díky vysoké aktivační energii i vliv na proces růstu GaN vrstvy a je schopen také změnit její typ z Ga polarity na N polaritu [36].

2.2.1. Použití nitridu gallitého

Dalo by se říct, že uplatnění GaN je v dnešní elektronické době nezbytné pro celosvětový chod a díky tomu je také velice rozšířený v různých odvětvích. Zejména se klade pozornost na nanodráty, které nacházejí využití na poli fotovoltaiky, v tranzistorech ří-

zených polem (FET), v laserech, v nanogenerátorech, ale zejména již od svého prvotního a nejdůležitějšího použití, v LED diodách [37].

Tranzistory

GaN stále častěji nahrazuje křemík v napájecích zařízeních či měničích výkonu jako jsou tranzistory. Takovéto součástky jsou v současné době stále důležitější v motorových jednotkách elektrických automobilů. Dalo by se totiž říct, že křemíková zařízení již dosáhla svých teoretických limitů. Na rozdíl od křemíku dokáže GaN pracovat při daleko vyšších pracovních frekvencích, vyšších teplotách, má vyšší spínací rychlosti nebo vyšší účinnost [39].

S rozvojem těchto součástek také dochází k jejich zmenšování, čímž se snižují náklady na jejich výrobu. Aby se ale projevily všechny zlepšující schopnosti těchto součástek vyráběných z GaN, je potřeba, aby ve finálním produktu neměly ostatní součástky parazitické vlastnosti [40].

Nanogenerátory

Zajímavé použití GaN nanodrátů je v piezoelektrických generátorech. Tyto generátory dokážou extrahovat energii z okolního prostředí [38]. Tyto generátory potom mohou pohánět různá malá elektronická zařízení jako hodinky, malé displeje nebo LED diody. Skupina okolo Chena [38] ukázala, že když jsou řady nanodrátů rastrovány pomocí kontaktního módu mikroskopie atomárních sil, mohou díky piezoelektrickému jevu vytvářet napětí.

Diody

Nejvýraznější stopu v polovodičovém průmyslu zanechává bezpochyby nitrid gallia jako součást LED diod, které se používají pro různé účely. Zejména se pak jedná o diodu modré barvy, bez které se v současné době neobejdou ploché displeje, bílé diody nebo telekomunikační zařízení.

Diody mají oproti klasickým zářivkám či lampám nespočet výhod. Mají vysokou účinnost přenosu elektrické energie na zářivou energii, jejich životnost je mnohonásobně vyšší než u klasických žárovek, poskytují vyšší úsporu energie nebo také nevyzařují zdraví škodlivé UV a infračervené záření. Postupně tak nahrazují, či již nahradily, v domácnostech běžně užívané vláknové žárovky nebo ve světlometech automobilů používané xenonové a halogenové výbojky. Protože do jejich výzkumu jsou každoročně vkládány nemalé finanční prostředky, jejich velikost a cena se navíc s každým rokem snižuje. Převážná většina diod je v současné době vyráběna pomocí chemické depozice z plynné fáze na monokrystalickém substrátu – safíru. Výhodou růstu právě na něm je totiž vysoká reprodukovatelnost stejného výsledku [42].

Modré LED diody na bázi nitridu gallia lze například použít i u vysokorychlostního přenosu dat pod mořskou hladinou, kdy bylo dosaženo přenosové rychlosti až 200 Mbit/s na delší vzdálenost [41]. V dnešní době je již možné také vyrobit flexibilní a transparentní LED diody [31]. Ty lze poté přenést na jakýkoliv substrát – skla, plasty, zrcadla či ohebné kovy. Nicméně pro tento účel bylo zatím použito zejména organických diod a jen v několika případech GaN diod.

Další možné použití LED diod je velice zajímavé. S ohledem na stále se zvětšující počet zařízení s aplikací bezdrátového internetového připojení byla namísto technologie WiFi představena technologie LiFi [45]. Tato technologie využívá viditelné záření elektromagnetického spektra místo radiových vln. Toto spektrum je přibližně 10 000 krát širší než radiové spektrum, takže je zde dostatek prostoru pro různé aplikace. Zdrojem pro LiFi je záření získané z LED diod. Zásadní výhoda této technologie oproti starší technice je několikanásobně větší datový přenos, pak také účinnost a bezpečnost. Navíc pro používání viditelné části elektromagnetického spektra není potřeba placené licence, na rozdíl od radiofrekvenčního spektra. Tímto odpadá značné finanční zatížení této technologie.

K LED diodám bychom mohly zařadit také laserové diody, které v posledních letech umožnily významný technologický pokrok. Díky nim je ukládání informací na optická datová úložiště a jejich vyčítání z nich daleko jednodušší. Kratší vlnová délka světla totiž umožnila větší hustotu pokrytí úložišť. Výsledkem toho jsou dnes již tolik nepoužívané, ale v minulosti velice oblíbené „*Blu-ray*“ disky a přehrávače. Laserové diody umožňují také komunikační přenosy na větší vzdálenosti jak v otevřeném prostoru, tak například pod vodou. Na kratší vzdálenost se dokonce podařilo dosáhnout datového přenosu až 15 Gbit/s [44].

Zdroj elektronů

GaN na sebe přitáhl pozornost i jako potenciální zdroj emise elektronů [43]. Jeho silná mechanická a chemická stabilita společně s malou elektronovou afinitou (2,7-3,3 eV) jsou právě ty vlastnosti, které z něj dělají vhodného kandidáta. Relativně malá elektronová afinita totiž dokáže snížit potenciální bariéru pro tunelování elektronů. Tvar použitých struktur má zase vliv na zesílení lokálního elektrického pole.

Elektronové trysky z GaN by tedy mohly mít vyšší studenou emisi elektronů a zároveň menší emisní plochu, ze které by byly elektrony extrahovány. Došlo by tak ke zmenšení velikosti stopy ozařující vzorek. Tím by bylo možné dosáhnout lepšího rozlišení zejména u elektronové mikroskopie a posunout tak zase dále její zobrazovací možnosti.

Biologické užití

Jako poslední bych chtěl zmínit uplatnění GaN na poli medicíny. Jeho vysoká chemická stabilita a odolnost zajistí, že struktury jsou stabilní v různých vodných roztocích nebo

i v peroxidu vodíku. Zároveň při umístění GaN do buňky nedochází k ovlivnění jejího růstu. Při navázání například peptidů na struktury GaN dochází ke zvýšení adheze buněk na peptidy. Z takto vytvořených struktur lze vyrobit i neuročipy, které mohou být do budoucna použity v medicínském výzkumu [46]. Na podobném principu, jakým jsou vyrobeny LED diody (převážně nanodráty), lze vytvořit také senzory pro detekci různých plynů. Tyto senzory byly nejúčinnější při detekci vodíku (H_2), etanolu nebo různých oxidů (NO_2 , SO_2) [47].

Na závěr této sekce je zcela zřejmé, že s každým rokem, se použití GaN nebo jiných sloučenin z polovodičových materiálů stále zdokonaluje a vede k jejich častějšímu použití v běžném životě.

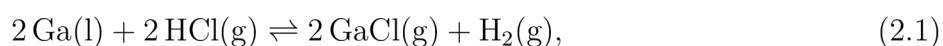
2.3. Příprava nitridu gallitého

2.3.1. Epitaxní růst z hydridů v plynné fázi

Z historického hlediska byla technika epitaxního růstu z hydridů (halidů) v plynné fázi (HVPE - *Hydride Vapor Phase Epitaxy*) důležitým milníkem v rozvoji polovodičových materiálů. Byla to první a zpočátku také nejpoužívanější technika pro výrobu epitaxních vrstev GaN [48]. Jedná se vlastně o metodu chemické depozice z plynné fáze za atmosférického tlaku, která je realizována ve vysokoteplotní peci. Vysoká teplota musí být udržována, aby byla zajištěna stabilita prekurzorů prvků III. skupiny [55].

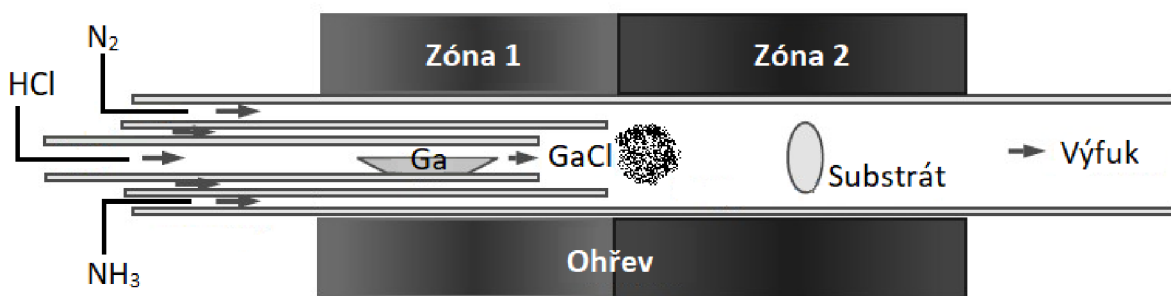
Vysokoteplotní pec je rozdělena na dvě hlavní části. Tyto části je možné označit také jako zdrojovou a depoziční část. Uvnitř první části reaktoru dochází nejprve ke vzniku prekurzoru – chloridu gallia (GaCl). Tento prekurzor vzniká díky reakci kyseliny chlorovodíkové (HCl) s tekutým galliem při teplotách mezi $T = 750\text{ }^\circ\text{C} - 900\text{ }^\circ\text{C}$. Prekurzor GaCl je poté transportován k pomocnému substrátu nosnými plyny (N_2 nebo H_2). Pomocným substrátem je převážně o safír, křemík, SiC nebo GaAs . Zde díky zvýšené teplotě mezi $T = 900\text{ }^\circ\text{C} - 1100\text{ }^\circ\text{C}$ reaguje s amoniakem (NH_3) za vzniku vrstvy GaN na povrchu substrátu. Pokud je nutné přenést vytvořenou vrstvu na jiný materiál, může být po dokončení růstu pomocný substrát odstraněn například pomocí laserové ablace,

Proces růstu může být uskutečněn v širokém rozmezí podmínek okolo termodynamické rovnováhy depoziční reakce [55]. Tu je možné popsat pomocí následujících dvou reakčních rovnic:



Tato metoda má výhodu v rychlosti růstu vrstev, která je většinou vyšší než $100\text{ }\mu\text{m/h}$, ale v některých případech může vystoupat až k hodnotám blízcím se $2000\text{ }\mu\text{m/h}$ [53].

Výsledná rychlost růstu je ovlivněna mnoha různými parametry. Mezi ty hlavní patří tok plynů v reaktoru (GaCl či NH_3), teplota při procesu růstu nebo také samotná geometrie reaktoru [52]. K dalším pozitivům této metody patří také velikost vyrobených struktur a jejich nízká hustota defektů, která s rostoucí tloušťkou vrstev klesá. Výsledkem růstu pomocí HVPE jsou díky vysoké rychlosti růstu struktury několik desítek milimetrů velké a několik milimetrů tlusté [54]. Obrázek 2.2 zobrazuje schématické znázornění reakční komory pro růst GaN struktur pomocí metody HVPE se dvěma podstatnými částmi.



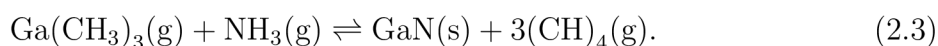
Obrázek 2.2: Schématické znázornění reaktoru pro růst GaN pomocí metody HVPE se dvěma zónami podstatnými zónami. Upraveno podle [57].

2.3.2. Chemická depozice z plynné fáze pomocí organokovových prekurzorů

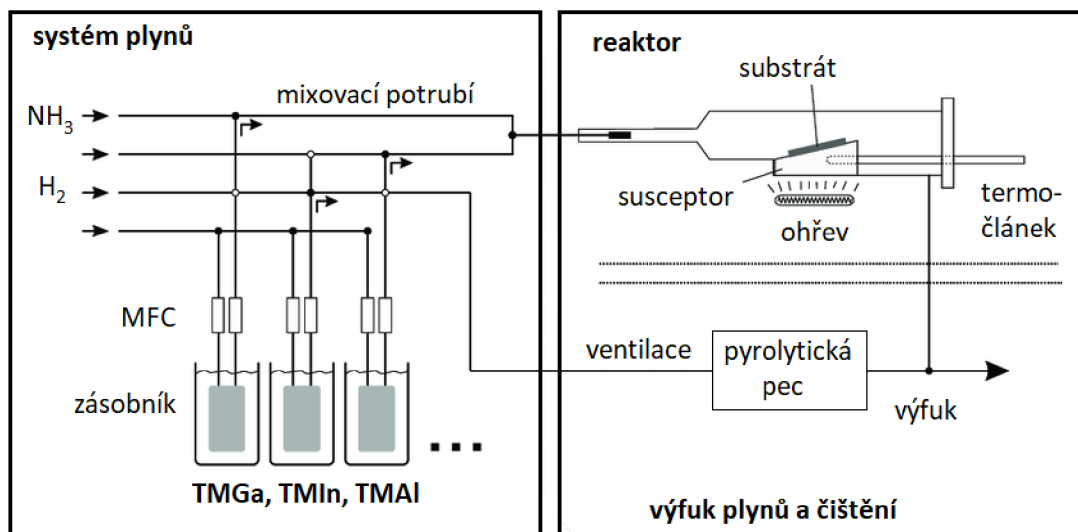
Chemická depozice z plynné fáze pomocí organokovových prekurzorů (MOCVD - *Metalorganic Chemical Vapor Deposition*) je v současné době hlavním způsobem výroby GaN a jemu příbuzných materiálů. Již v roce 1971 byla tato technika aplikována při výrobě struktur GaN a AlN [49].

Během procesu růstu překračují teploty substrátu, podobně jako u předchozí metody, $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$, aby bylo docíleno vysoce kvalitních vrstev. Struktury GaN, které mají výborné elektrické a optické vlastnosti, jsou například vytvářeny touto metodou až při teplotách $T = 1050\text{ }^\circ\text{C}$ nebo i vyšších [50]. Jako prekurzory se zde používají metalalkyly – například trimethylgallium (TMGa). Tyto sloučeniny je potřeba udržovat pod teplotou jejich rozkladu a zároveň odděleně od amoniaku do doby těsně před jejich vzájemnou reakcí. To se dělá pro minimalizaci nežádoucích před depozičních reakcí.

Obě tyto plynné sloučeniny (TMGa a NH_3) jsou do reaktoru přivedeny pomocí nosných plynů (H_2 nebo N_2). Díky vysoké teplotě substrátu a vzájemné interakci plynů dochází k rozkladu prekurzoru TMGa. Ten je tak adsorbován na povrchu substrátu a díky přítomným plynům a vysoké teplotě se začnou vytvářet vrstvy GaN [58]. Celý proces reakce je popsán pomocí následující chemické rovnice:



Pro tento typ růstu jsou charakteristické dvě věci: malá rychlost růstu (typicky v řádu jednotek $\mu\text{m}/\text{h}$) a vysoký poměr toku N_2 vůči Ga. Vysoká teplota růstu má zase protichůdné vlastnosti na kvalitu vrstev. Na jednu stranu je díky větší povrchové mobilitě atomů dosažena kvalitnější vrstva, ale na straně druhé vysoký tlak par N_2 vůči Ga posouvá proces růstu velice blízko disociační teplotě. Dalším parametrem, který ovlivňuje kvalitu vrstvy je proces chlazení po dokončení procesu. Ten může ve vrstvě způsobit nárůst napětí a z něj plynoucí vyšší počet strukturních defektů [56]. Na Obrázku 2.3 je zobrazeno schématické znázornění MOCVD systému pro výrobu GaN struktur.



Obrázek 2.3: Schématické znázornění MOCVD aparatury pro růst tenkých vrstev. Převzato a upraveno z [51].

2.3.3. Molekulární svazková epitaxe

Molekulární svazková epitaxe (MBE - *Molecular Beam Epitaxy*) je univerzální metoda pro růst tenkých a ultratenkých vrstev nejen z polovodičových materiálů, ale také z kovových sloučenin. Řadí se mezi způsoby depozice z pevné fáze (PVD - *Physical Vapor Deposition*). Růst vrstev pomocí této metody využívá molekulární či atomární svazky, jež jsou v podmínkách UHV směrovány k zahřívávanému substrátu [62].

Tyto svazky jsou produkovány pomocí efúzní cely, uvnitř které dochází k vypařování zvoleného materiálu. Ohřev na vypařovací teplotu se děje většinou pomocí dopadu urychlených termoemisních elektronů vylétajících ze žhaveného wolframového vlákna směrem k povrchu nádoby s materiálem [63]. Vypařováním materiálu se tak vytváří tok atomů nebo molekul, který proudí směrem k substrátu. Intenzita svazku je kontrolována pomocí teploty ohřívávaného materiálu. Schéma depoziční aparatury je zobrazeno na Obrázku 2.4. Depoziční systém se nemusí skládat pouze z jednoho zdroje a proto mohou být jednotlivé zdroje vypínány a jiné spouštěny dříve, než je utvořena monovrstva daného materiálu.

Díky takovému rychlému omezování zdrojů a nízké depoziční rychlosti ($0,1-2 \mu\text{m/h}$) můžeme vytvářet přesně dané, ostré přechody mezi jednotlivými deponovanými materiály. Do značné míry je totiž díky podmínkám nutným pro splnění depozice eliminována difúze mezi vzniklými rozhraními.

Jednoduchý princip metody a možnost *in-situ* kontroly a charakterizace vytvářených vrstev jí poskytují velkou výhodu. Kontrola v reálném čase výroby probíhá pomocí difrakce odražených elektronů s vysokou energií (RHEED - *Reflection High-energy Electron Diffraction*). Pomocí této metody můžeme určovat jak tloušťku vrstvy, tak také její složení [61].

Jak už bylo řečeno, tlak v depoziční komoře je udržován na velmi nízkých hodnotách ($p < 10^{-7}$ Pa), aby byla zajištěna velká střední volná dráha částic v porovnání s rozměry komory. Vlivem špatného tlaku během depozice může dojít až ke vzniku nekvalitní vrstvy s ohledem na její kontaminaci. Tato střední volná dráha λ je dána následující rovnicí

$$\lambda = \frac{k_b T}{\sqrt{2\sigma p}}, \quad (2.4)$$

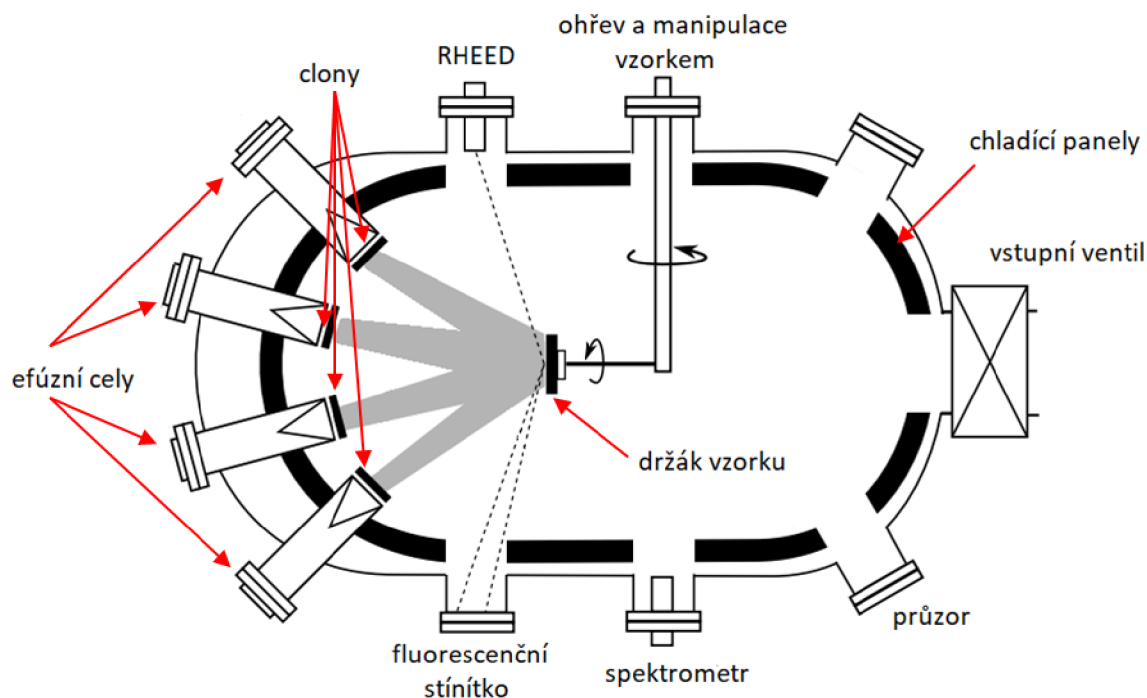
kde k_b je Boltzmannova konstanta, T je teplota v efúzní cele, σ je účinný průřez a p je tlak uvnitř efúzní cely. Pokud je tedy splněna podmínka efúzního toku,

$$\lambda \gg d, \quad (2.5)$$

kde d je rozměr systému, mluvíme o vytvoření atomárního svazku. Jestliže je tato podmínka splněna, dochází k interakci atomů pouze se stěnami aparatury, nikoliv ke vzájemným srážkám.

Pro vytváření nejen GaN jsou zapotřebí také neutrální atomy či ionty plynu. Nejběžnějším zdrojem neutrálních atomů dusíku je vysokofrekvenční plazmatický zdroj [60]. Molekuly dusíku, které jsou do zdroje dodávány, vytváří vlivem vysokofrekvenčního pole elektrické plazma. Vlivem srážek molekul plynu s elektrony tohoto plazmatu tak dochází k rozkladu molekulárního plynu, který má velice silné vazby. Takto vzniklé dusíkové atomy se z plazmatu uvolňují díky gradientu tlaku a proudí směrem k povrchu vzorku. Tento dusík na povrchu vzorku reaguje s dopadajícím Ga a vytváří GaN vazby.

Zdroje plazmatu mohou být i jiné, například elektronově cyklotronový rezonanční zdroj nebo zdroj pracující na principu doutnavého výboje [59]. Tyto zdroje vytváří převážně dusíkové radikály nebo kationty. V dřívějších letech se, podobně jako u chemických metod, jako zdroj dusíku často používal amoniak, který se za vysokých teplot rozkládá a reaguje s galliovými atomy [64].



Obrázek 2.4: Schématické znázornění MBE aparatury nejen pro růst GaN využívající vysokofrekvenční plazmatický zdroj plynů. Převzato a upraveno z [61].

2.3.4. Amonotermální růst

Mezi často používané metody krystalizace GaN se řadí také amonotermální růst krystalů [65]. Tato metoda dovoluje výrobu vysoce vodivých krystalů (*n*-typ vodivosti), ale také krystalů s izolačními vlastnostmi. Proces výroby pomocí této metody, je velice podobný komerční produkci křemíku pomocí hydrotermálního postupu. Jen místo vody je v tomto případě využít amoniak. Výroba GaN krystalů probíhá následovně: gallium nebo GaN je nejprve v první části reaktoru rozpuštěno v roztoku amoniaku. Takto rozpuštěná surovina je přemístěna do druhé části, kde dochází k přesycení roztoku a následné krystalizaci na připravených zárodcích GaN.

Na připraveném krystalu tak vzniká mnohonásobně větší monokrystal. Celý proces výroby probíhá za vysokého tlaku (stovky MPa) a relativně nízkých teplot (několik stovek stupňů Celsia) [66]. Podle typu sloučenin, které se přidávají do amoniaku, aby se zrychlila jeho disociace a zároveň zlepšila rozpustnost gallia, lze rozlišovat kyselé a zásadité prostředí [67, 68]. V případě zásaditého prostředí se jedná o prvky ze skupiny kovů vzácných zemin nebo jejich sloučenin. Pro růst v kyselém prostředí se využívají sloučeniny halogenidů. Rychlost růstu není tak vysoká jako při metodě HVPE (v řádech $10^0 - 10^1 \mu\text{m/h}$), protože významně záleží, v jaké rovině zárodečného krystalu k růstu dochází [69].

2.3.5. Metoda růstu pomocí sodíku

Jedná se o gradientní metodu založenou na přímé reakci mezi tekutým galliem a plyným dusíkem. Gradientní metoda znamená, že proces krystalizace je řízen v důsledku teplotního gradientu podél gallia. Podobně jako u předchozí metody výroby, i v tomto případě dochází k růstu GaN z tekutého roztoku. Proces probíhá při konstantní teplotě $T = 900\text{ °C}$ a tlaku $p = 0,5 - 5\text{ MPa}$ [71].

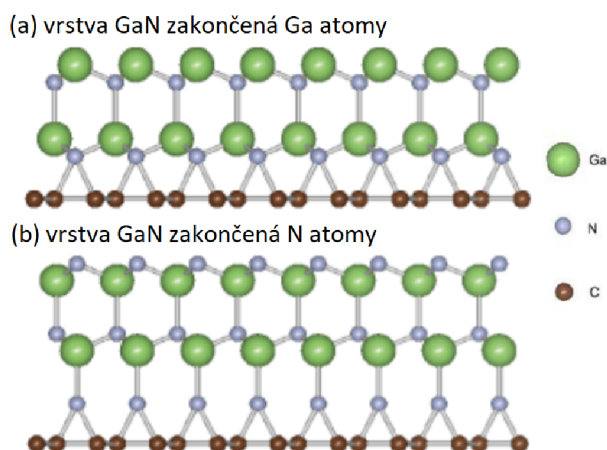
Krystalizace je opět uskutečněna na zárodečném krystalu, který je umístěn na držáku. Ten je společně se vzorkem na určitou dobu ponořen do roztoku gallia a následně vytažen do dusíkové atmosféry. Molekuly okolního dusíku disociují na povrchu gallia a postupně se v něm rozpouštějí. Poté hledají místo s vhodnou teplotou pro krystalizaci. Tekuté gallium je navíc smícháno v materiálovém kalíšku se sodíkem. Sodík totiž funguje jako katalyzátor a zvyšuje rozpustnost atomárního dusíku v čistém galliu. Vytvořené krystaly mají velkou strukturní kvalitu a také čistotu [70].

Nevýhodou této metody je parazitní vytváření nukleačních center na stěnách kalíšku. Tím je rapidně snižována rychlost růstu krystalů. Pokud je ale do roztoku přidáno také malé množství prvků ze skupiny kovů alkalických zemin (například stroncia nebo vápníku), nejen že je zvýšena smáčivost mezi povrchem zárodků a proudem dusíku, ale je redukována také hustota dislokací [72].

3. Nitrid gallitý a grafen

V několika posledních letech je snaha spojit využití nitridu gallitého a grafenu v optoelektronických zařízeních. Použitím těchto dvou materiálů by bylo možné vytvořit nová zařízení, která by kombinovala jejich výborné vlastnosti. U GaN se jedná o široký zakázaný pás, vysokou tepelnou a mechanickou odolnost či dobrou elektrickou vodivost. Vlastnosti grafenu jako téměř stoprocentní transparentnost monovrstvy, vysoká elektrická a tepelná vodivost či elasticita z něj také dělají slibný materiál pro kombinování s jinými. Díky těmto vlastnostem je možné ho použít nejen jako substrát pro růst vrstev, ale také například jako kontakt v případě výroby tranzistorů, detektorů či jiných polovodičových součástek.

Pro zjištění, zda je vůbec možné vytvořit epitaxně rostlou vrstvu GaN na grafitu potažmo grafenu, byly nejprve v roce 2009 provedeny DFT výpočty [73]. Zjistilo se, že GaN na povrchu grafenu může být zakončeno dvěma způsoby. Jeho kontaktní vrstvu se vzduchem (poslední atomární vrstvu) tvoří buď atomy gallia, nebo atomy dusíku, jak lze vidět na Obrázku 3.1.



Obrázek 3.1: Schématické zobrazení epitaxní vrstvy GaN na grafitu. Obrázek (a) ukazuje případ, kdy je vrstva zakončena Ga atomy a obrázek (b) ukazuje zakončení N atomy. Převzato a upraveno z [73].

Pokud nejsvrchnější vrstvu tvoří atomy dusíku, je toto uspořádání daleko stabilnější, protože tyto atomy vytvoří s grafenovou vrstvou velice pevnou vazbu. Jako výsledek těchto výpočtů bylo stanoveno, že je možné vytvořit klasickou trojrozměrnou strukturu na dvourozměrném grafenu, pokud se s ním tato struktura dokáže pevně vázat. Je tedy možné říct, že grafit je ideální substrát nejen pro heteroepitaxní růst GaN, ale i jiných sloučenin, které mají šesterečnou symetrii. Protože mezi jednotlivými vrstvami grafenu jsou pouze slabé vazby a lze je tedy jednoduše oddělit, není neshoda mřížkových parametrů obou materiálů překážka při epitaxi.

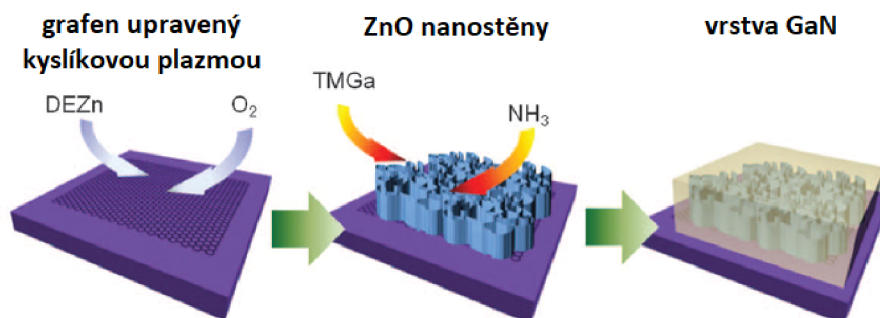
3.1. Růst GaN na grafenu

Obecně jsou dvě možnosti, jak je možné nitrid gallitý na grafenu růst: bez použití dalších pomocných mezivrstev nebo s nimi. Ve většině případů se využívá právě druhého způsobu, na který se v nadcházející kapitole zaměříme.

3.1.1. Růst s použitím mezivrstvy

Při použití mezivrstvy mezi grafenovým substrátem a GaN se využívají nanodráty oxidu zinku (ZnO), které jsou nejčastější, nitridy hliníku (AlN) či nízko-teplotní GaN (LT-GaN). Díky nízké chemické reaktivitě mezi GaN a grafenem není jednoduché vytvořit zcela hladkou vrstvu GaN bez utvoření dostatečného počtu atomárních schodů, na kterých by došlo k nukleaci. Z tohoto důvodu se často využívá kyslíkové plazmy, která učiní grafenový povrch daleko drsnějším. Ani tento hrubší povrch však nezajistí vznik vysoce kvalitních vrstev. Často se jedná o nepravidelný polykrystalický materiál.

Při použití nanodrátků/nanostěn ZnO jako mezivrstvy na grafenovém substrátu upraveném pomocí kyslíkové plazmy, je však zajištěna vysoká kvalita vzniklé vrstvy GaN. Ta je dána zejména tím, že GaN a ZnO mají malou odchylku v krystalové mřížce a stejnou krystalovou strukturu. Tento fakt vede k tomu, že GaN ve své podstatě roste na vytvořených nanostěnách a po stranách pak může docházet k jeho přerůstání [76]. Na Obrázku 3.2 je vidět postupný proces vytvoření GaN na grafenovém substrátu s pomocnými ZnO nanostěnami. Ty jsou vytvořeny pomocí MOCVD za použití diethyl zinku (DEZn). GaN je poté vyrobeno z trimethyl gallia (TMGa) a amoniaku (NH_3).



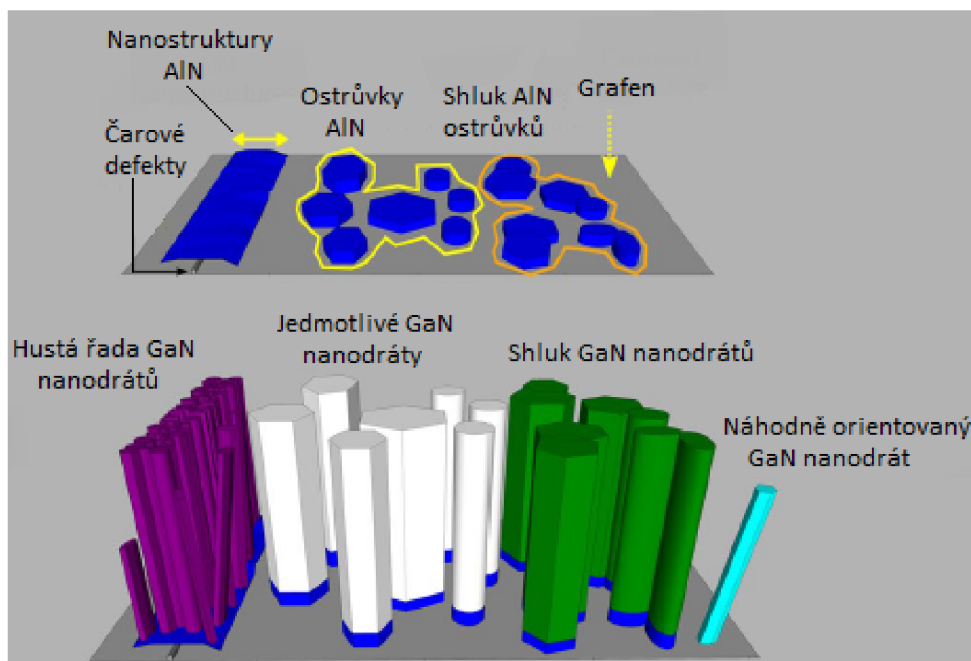
Obrázek 3.2: Postup růstu GaN vrstvy na grafenovém substrátu s pomocí ZnO nanostěn. Převzato a upraveno z [76].

Další možností použité mezivrstvy je nitrid hliníku, kdy se využívá vlivu morfologie této mezivrstvy na tvorbu nanodrátků GaN [77]. Schéma těchto typů struktur a na nich vzniklé nanodrátky můžeme vidět na Obrázku 3.3. Struktury AlN byly vyrobeny epitaxi zesílenou pomocí migrace (MEE - *Migration Enhanced Epitaxy*). Tato technika spočívá nejprve v depozici samotného hliníku, který díky migraci po povrchu utvoří monovrstvu. Teprve až poté dojde k reakci vytvořené monovrstvy s dusíkovými atomy, jež vytvoří

konečnou strukturu [78]. Výsledný tvar těchto struktur má následně vliv na tvorbu GaN nanodrátů při jejich výrobě pomocí vysokofrekvenční molekulární svazkové epitaxy s asistencí plazmy (RF-PAMBE - *Radio-frequency Plasma-assisted Molecular Beam Epitaxy*).

V oblastech, kde se vyskytovaly defekty grafenu a hranic zrn, docházelo k tvorbě kompaktních nanostruktur AlN. Tyto struktury poté vedly ke vzniku velkého množství velice tenkých GaN nanodrátů, které byly náhodně orientovány s ohledem na morfologii předchozí struktury AlN. Naopak v ostatních oblastech docházelo ke vzniku malých ostrůvků či jejich spojení. Na těchto ostrůvcích došlo k nukleaci GaN nanodrátů orientovaných pouze v jednom určitém směru. Tyto byly naopak velice robustní. Vznik takovýchto AlN struktur na povrchu grafenu může být způsoben velkým povrchovým napětím a velice nízkou hodnotou povrchové energie grafenu. To lze vyjádřit také nedostatkem volných vazeb, které brání vzniku souvislé vrstvy AlN.

Oproti tomu defekty disponují velkým množstvím volných vazeb, díky kterým je možné vytvořit na grafenu jednotlivou vrstvu materiálu. Způsob vzniku nanodrátů, stejně jako použitá mezivrstva, má vliv na konečné optické či strukturní vlastnosti celé struktury [77].



Obrázek 3.3: Horní schéma ukazuje jaké typy struktur zaujímá mezivrstva AlN na grafenu: nanostrukтуры v okolí liniiových defektů a samostatné nebo shlukující se ostrůvky. Spodní obrázek ukazuje možné typy GaN nanodrátů, které na těchto ostrůvcích vznikají. Převzato a upraveno z [77].

3.1.2. Růst bez použití mezivrstvy

Nyní se zaměříme na druhý způsob přípravy GaN na grafenové vrstvě, a to bez nutnosti jakýchkoliv podpůrných materiálů mezi oběma strukturami. Grafen byl standardně vyroben chemickou depozicí z plynné fáze (CVD) na měděném nebo niklovém substrátu a poté přenesen na křemíkový substrát s tenkou vrstvou oxidu [80]. Při této přípravě nebyly použity nejen žádné mezivrstvy, ale také žádné katalytické částice, které by pomáhaly vytvoření GaN nanodrátů.

K růstu nanodrátů docházelo pouze v místech, kde byly části grafenu, ale již ne v místech, kde byl čistý křemíkový substrát. Zajímavé bylo také zjištění, že počet vrstev grafenu silně ovlivňuje hustotu a velikost vytvořených nanodrátů. To může být zapříčiněno napětím na rozhraní grafenu a zárodku GaN. To způsobuje, že čím více grafenových vrstev je, tím více také roste elastická energie, která je přítomna ve struktuře a zvyšuje tím nukleační bariéru pro vznik nanodrátů. Větší nukleační bariéra znamená menší počet vznikajících nanodrátů. Vytvořené nanodráty měly ale srovnatelné fotoluminiscenční vlastnosti jako nanodráty vytvořené na krystalickém křemíku. Proto by se tato struktura, díky vlastnostem grafenu, mohla uplatnit na elastických substrátech pro ohebná zařízení [80].

Podobně jako při tvorbě struktur s podpůrnou mezivrstvou, i bez ní lze GaN vyrábět na vícevrstevnatém grafenu. Ten nemusí být vědeckými skupinami pouze vyráběn, ale může být již vyrobený také zakoupen například v práškové formě, která je poté pomocí roztoku nanosena na křemíkový substrát [81]. Tím, že byl roztok nanosen ve formě kapek, došlo k jejich uspořádání do šablony. Na těchto místech začaly pomocí metody CVD vznikat zárodky a následně i růst struktur GaN. Proces samotného růstu může být vysvětlen pomocí sebe-katalytické reakce. Protože díky většímu počtu vrstev grafenu dochází k nashromáždění energie z každé jeho jednotlivé vrstvy na společném povrchu, může být právě díky tomuto principu aktivován růst GaN. Počet vrstev grafenu ovlivňuje také výsledný tvar a morfologii vytvořených struktur.

3.2. Použití struktur nitridu gallitého s grafenem

V následující části bych rád uvedl alespoň některé možné příklady použití grafenových vrstev v kombinaci s nitridem gallitým. V dnešní době je jako substrát pro tvorbu GaN používán zejména safír. Při jeho použití v zařízeních jsou vodivé kontakty vytvořeny pouze na jedné straně substrátu. Tím dochází k horšímu šíření proudu v materiálu a následnému snížení účinnosti zařízení. Safír jako substrát je také velice křehký, což může vést ke znehodnocení na něm vytvořených vrstev. Z tohoto důvodu se jeví jako vhodný, ne-li perfektní materiál, pevný vícevrstevnatý grafen.

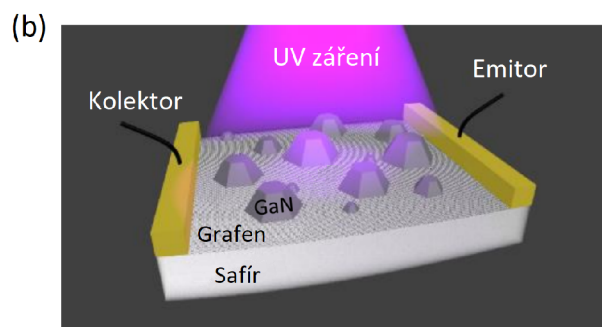
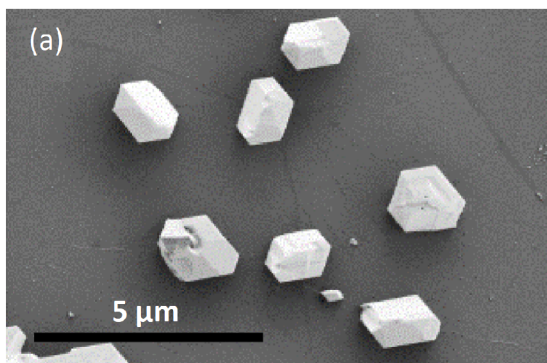
Díky tomu, že vrstvy grafenu (či grafitu) jsou k sobě vázány pouze slabými Van der Waalsovými silami, lze tyto vrstvy od vytvořeného materiálu různými technikami velice

snadno uvolnit. Li et al. [74], vytvořili vrstvy grafenu mechanickou exfoliací z grafitu, na které byl pomocí MOCVD nanosen GaN společně s mezivrstvou AlGaN. Použití této mezivrstvy, namísto jinak používaného nitridačního procesu či kyslíkové plazmy pro nukleaci GaN na povrchu substrátu, vedlo ke snadnému sejmutí struktur ze substrátu. Když je použit například právě zmíněný nitridační proces, může dojít k naleptání vrstev grafenu a zformování nových molekul na uhlíkovém atomu nebo samotnému nahrazení uhlíkových atomů. Tím se znemožní správná separace vytvořených struktur a může dojít k jejich zničení. Grafenový substrát lze ale použít i jako kontaktní vrstvu celé struktury a nemusíme jej tak vždy od vytvořené vrstvy odstraňovat.

Jak bylo nyní řečeno, grafen lze použít nejen jako substrát pro růst dalších vrstev, ale také jako elektrodu v různých součástkách. Lee et al. [75] použili grafen jako Schottkyho elektrodu při výrobě GaN senzoru na principu kov-polovodič-kov. Pro tyto účely se běžně užívá průhledných kovových materiálů jako Ni/Au, Ti, Ti/W a zejména pak ITO (oxid indium a cínu - *indium tin oxide*). Tyto materiály mají ovšem díky vysoké povrchové odrazivosti nízkou optickou propustnost v UV oblasti. To vede na výrazné snížení citlivosti vytvořených senzorů. V případě práce Lee et al. [75], byla elektroda vytvořena z vícevrstevnatého grafenu, který má nízký temný proud. Díky vysoké propustnosti grafenových vrstev dochází k saturaci počtu elektron-děrových párů již při velice malých napětích. V souvislosti s tím je saturována také maximální citlivost senzoru.

Dále například Journot et al. [79] vytvořili GaN krystaly přímo na grafenové vrstvě, čímž se jim podařilo vytvořit účinný UV senzor (Obrázek 3.4). Vrstva grafenu byla před depozicí GaN nejprve přenesena na safírový substrát. Protože ten je nevodivý, je možné na něm měřit transportní vlastnosti přeneseného grafenu. Safír je navíc schopen vydržet náročné podmínky výroby GaN pomocí MOCVD, jako je teplota 950 °C, která byla potřeba pro nukleaci krystalových zárodků. Takto vysoká teplota (i chemicky agresivní prekurzory) ale nemá vliv na strukturní ani elektronickou kvalitu grafenové vrstvy před a po depozici GaN.

Grafen se díky tomuto přenosu na safírový substrát stává p-dopovaným a ještě po depozici GaN dochází k dalšímu zvýšení hustoty dopování. Výsledkem tohoto procesu je vyšší hodnota Fermiho hladiny grafenu, než pro neúmyslně dopovaný GaN. Takže při spojení obou materiálů potom dochází k ohnutí pásové struktury a to kvůli pohybu nosičů náboje na rozhraní. Důsledkem toho se při osvětlení UV zářením generují páry elektron-díra ve vytvořených krystalech GaN. Díry jsou poté odváděny ke grafenu a elektrony jsou naopak zachyceny v GaN, kde mohou modulovat Fermiho hladinu a ovlivňovat vodivost nosičů náboje grafenu. Grafen může tedy plnit dvě funkce zároveň. Je použit jako velice účinný detekční materiál, a zároveň jako substrát pro vytvoření UV fotodetektoru. Kompletní detektor byl následně vytvořen pouze přidáním kontaktních elektrod z Au a Ti k vytvořené struktuře, aniž by bylo potřeba strukturu mezitím jakkoliv upravovat [79].



Obrázek 3.4: Obrázek (a) zobrazuje krystaly GaN vytvořené na grafenové vrstvě. Z této struktury byl poté vyroben senzor UV záření, jehož schéma zobrazuje obrázek (b). Převzato a upraveno z [79].

4. Luminiscence

Princip luminiscence spočívá ve spontánní emisi světelných (energiových) kvant. Tato emise nastává v důsledku přechodu elektronu mezi jednotlivými energiovými hladinami materiálu. Přesněji řečeno, když daný elektron přechází z vybuzeného (excitovaného) stavu do stavu základního. Právě energiový rozdíl mezi těmito dvěma hladinami může být vyzářen ve formě fotonu. Může to být foton o stejné energii či nižší energii. V případě stejné energie dojde k navrácení elektronu na původní energiovou hladinu při jednom přechodu. Pokud dojde k přeskoku elektronu na energiově vyšší hladinu, než byla hladina původní, a až poté na hladinu původní, je vyzářen foton s menší energií.

Aby vůbec došlo k emisi fotonu při zpětném přechodu elektronu, je nejprve potřeba tento elektron excitovat na vyšší energiovou hladinu. Toto vybuzení probíhá dodáním energie elektronu, která je potřebná pro jeho excitaci. Energie, kterou elektronu dodáváme, může mít různý původ, podle kterého případně rozlišujeme také druhy luminiscence. Energie pro excitaci může být dodána světlem (fotoluminiscence), elektrony (katodoluminiscence), elektrickým polem či procházejícím proudem (elektroluminiscence), teplem (termoluminiscence), ale i jinými způsoby jako jsou chemické reakce (chemiluminiscence) a další.

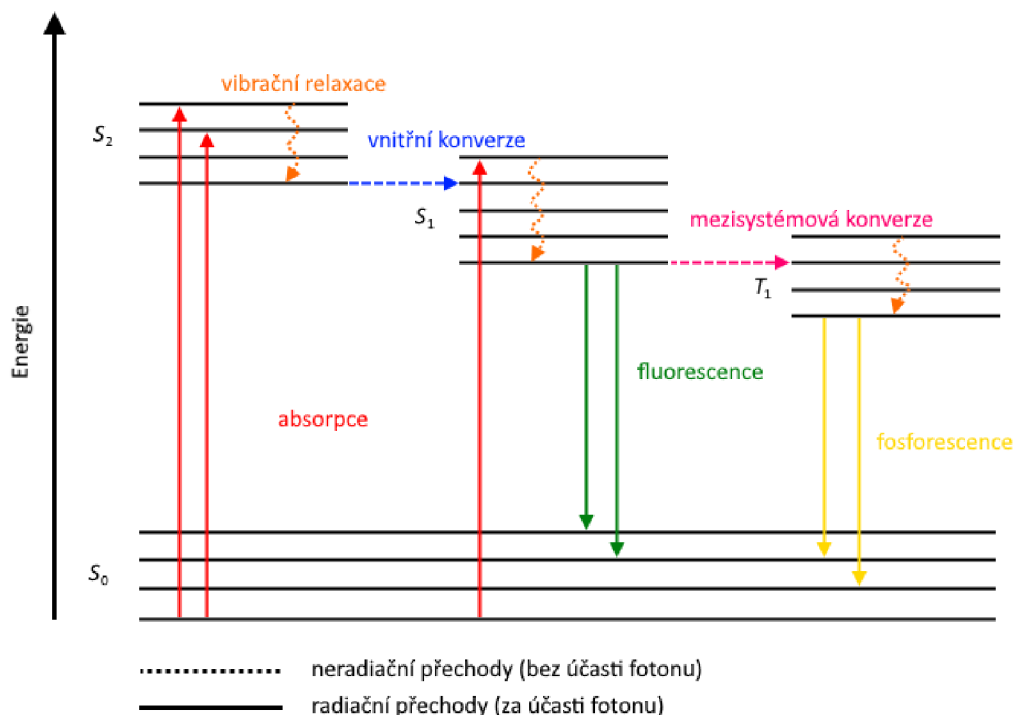
Jak už bylo dříve řečeno, když je dodána látce energie potřebná pro excitaci elektronů, mohou být tyto elektrony excitovány na vyšší energiovou hladinu. Bylo také řečeno, že do základního stavu se tento elektron nemusí vrátit formou jednoho přeskoků, ale způsobů jeho návratu může být hned několik. Pro jednoduché vysvětlení těchto zpětných přechodů nám může posloužit tzv. Jablonského diagram (Obrázek 4.1).

V diagramu můžeme vidět jak zářivé přechody (fosforescence a fluorescence), kdy se elektron zbavuje přebytečné energie ve formě fotonu, tak i ostatní nezářivé přechody. Do přechodů, kdy se elektron přebytečné energie zbavuje jinak než emisí fotonu (např. teplem), se řadí vibrační relaxace, vnitřní a mezisystémová konverze.

Princip vibrační relaxace je v jednoduchosti následující. Po absorpci přesně daného energiového kvanta, dochází k excitaci elektronů na jeden excitovaný singletový stav S_1 . Z excitovaného stavu S_1 dochází k relaxaci elektronu na základní vibrační hladinu daného singletového stavu. Při této relaxaci může být vyzářena tepelná energie do okolí. Jde vlastně o navrácení se do rovnovážného stavu, jenž je narušen bezprostředně po excitaci elektronu. Elektron se tak snaží opětovně snížit svou energii.

Vnitřní konverze je opět nezářivý proces. Jde o přechod excitovaného elektronu z nejnižší vibrační hladiny vyššího energiového stavu S_2 na vibrační hladinu nižšího energiového stavu se stejnou multiplicitou - S_1 . Tato konverze je zpravidla okamžitě následována vibrační relaxací na nejnižší vibrační hladinu daného stavu.

Pokud dojde k přechodu elektronu mezi vibračními hladinami, které mají stejnou energii, ale rozdílnou multiplicitu, jedná se o mezisystémovou konverzi. Nejčastěji se jedná



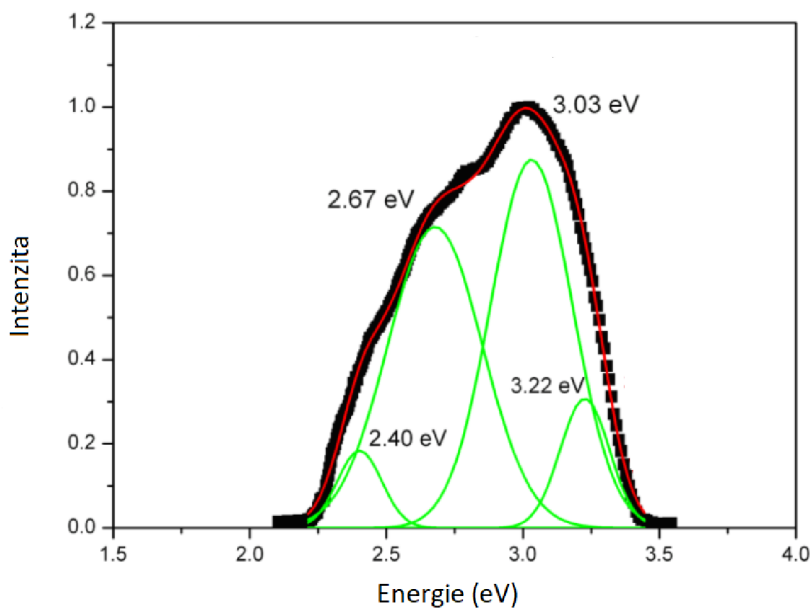
Obrázek 4.1: Jablonského diagram vysvětlující mechanismus fluorescence, fosforescence a jiných nezářivých přechodů. S_0 představuje valenční pás, S_1 vodivostní pás a S_2 excitované stavy vodivostního pásu.

o přechod ze singletového stavu S_1 do tripletového stavu T_1 . Tento přechod je kvůli zachování spinového momentu hybnosti běžně zakázaný, ale díky spin-orbitální interakci je částečně možný. Při tomto přechodu dochází ke změně spinu elektronu a stejně jako u vnitřní konverze je ve většině případů okamžitě následován relaxací na základní vibrační hladinu.

Nakonec je třeba zmínit velice důležité zářivé přechody. Podle vlastní emise světelného záření můžeme luminiscenci rozdělit ještě na fluorescenci a fosforescenci. Fluorescencí se rozumí prakticky okamžitá emise záření po skončení pulzu budícího záření. Tato emise je spojena s přechodem elektronu z nejnižší vibrační hladiny singletového excitovaného stavu na vibrační hladinu základního stavu. Doba života excitovaného stavu je v tomto případě obvykle v řádu nanosekund. Naopak při fosforescenci přetrvává emise záření i několik okamžiků po skončení pulzu excitačního záření. Zde totiž dochází k přechodu elektronu z nejnižší vibrační hladiny tripletového stavu na vibrační hladinu základního singletového stavu. Tento přechod je podobně jako u mezisystémové konverze téměř zakázaný, ale také částečně možný jen díky spinorbitální interakci. Doba života excitovaného stavu je proto většinou v řádu milisekund či jednotek sekund.

4.1. Fotoluminiscence nitridu gallitého

Fotoluminiscenční spektroskopie je běžně používaná metoda pro kvalitativní analýzu vytvořených GaN struktur, protože je nedestruktivní, bezkontaktní a jednoduchá. I z těchto důvodů se využívá například pro zkoumání kvality vyrobených solárních článků [90]. Fotoluminiscenční spektrum typické pro GaN, jenž lze vidět na Obrázku 4.2, se může skládat z více druhů luminiscence, které odpovídají odlišným způsobům jejich vzniku. Může se jednat o rekombinaci excitonů, různé nečistoty, vakance od Ga nebo N, přítomnost amorfních fází nebo strukturních defektů [90].



Obrázek 4.2: Fotoluminiscenční spektrum GaN vrstvy na křemíkovém substrátu, měřené za pokojové teploty. Spektrum zobrazuje různé zdroje luminiscence vrstvy: rekombinace excitonů, defekty či Ga a N vakance. Převzato a upraveno z [82].

Tyto luminiscence se označují také podle vlnové délky, na které dochází k jejich emisi. Na Obrázku 4.2 můžeme vidět fotoluminiscenční spektrum GaN, který byl vytvořen na křemíkovém substrátu. Tento vzorek vykazuje několik odlišných emisních píků vzniklých dekonvolucí naměřeného spektra. Nejvýraznější píků nacházející se na energii 3,03 eV (410 nm) může být způsoben disociací excitonů, které jsou vázány k neutrálním donorům [83]. Píků, jehož maximum se nachází přibližně na 3,22 eV (385 nm), může být spojen s mezipásovou rekombinací děr nacházejících se ve valenčním pásu a elektronů nacházejících se v pásu vodivostním [82].

Je také možnost, že by měl tento píků původ v donor/akceptorových přechodech pocházejících od „povrchních“ donorů a akceptorů, jenž se nacházejí blízko hranic pásů [84].

V prostřední části spektra se na energii 2,67 eV (464 nm) nachází píků modré luminiscence. Tato luminiscence vzniká na hranách dislokací, které jsou způsobeny galliovými a

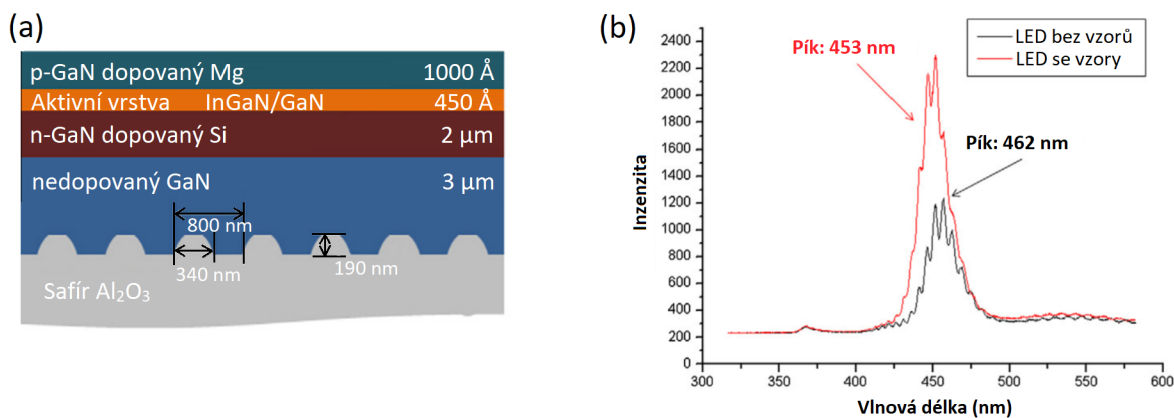
dusíkovými vakancemi. Může se také jednat o různé nečistoty nebo záměrné zakomponování prvků – například uhlíku [85] nebo také zinku [86].

Další příspěvek tvoří zelená luminiscence s energií 2,4 eV (517 nm), která v tomto případě pravděpodobně nahrazuje žlutou luminiscenci, protože obě jsou si velice podobné [82]. Žlutá luminiscence je způsobena vysokou koncentrací defektů přibližně v 1 μm od povrchu vzorku a zelená naopak jejich rovnoměrným rozložením v celém objemu. Vznik tohoto typu luminiscence může být vysvětlen jako vazba galliových vakančních klastrů s kyslíkovými nebo uhlíkovými nečistotami, označované jako $V_{\text{Ga}}\text{O}_\text{N}$ komplexy [83]. Tyto komplexy se váží na dislokační centra v materiálu.

4.1.1. Zlepšení fotoluminiscenční charakteristiky

S rychle se rozvíjejícím LED průmyslem a širším použitím diod, je snaha vyrobit také diody s vyšší účinností, čímž bychom například při menší spotřebě energie získávali stejné výsledky. Na takovéto zlepšení se již zaměřilo několik výzkumných skupin [87, 88, 89].

Jedním ze způsobů, jak dosáhnout s LED diodami lepších výsledků, je zhotovení strukturovaného substrátu nebo na něm vytvořit velice malé vzory [87]. Díky tomu, že na těchto strukturách může docházet k odrazům, je daleko větší pravděpodobnost úniku více fotonů a tím se zvyšuje účinnost diod. Zároveň je tím zlepšena také krystalová kvalita vytvořených materiálů. Schéma vyrobené LED diody můžeme vidět na Obrázku 4.3(a).



Obrázek 4.3: (a) Schéma vyrobené modré LED diody s vytvořenými vzory v safírovém substrátu. (b) Srovnání fotoluminiscenčního spektra diody bez vzorů v safíru a s nimi, měřené za pokojové teploty. Převzato a upraveno z [87].

Tato dioda se skládá z několika různě dopovaných vrstev GaN a aktivní vrstvy – kvantových jam vyrobených z InGaN/GaN. Právě v této vrstvě dochází ke vzniku emise. Protože je substrát lokálně ztenčen, dochází k redukci zbytkového napětí mezi substrátem a GaN plynoucí z jejich rozdílných mřížkových a teplotních parametrů. Tloušťka vrstvy má totiž také pozitivní vliv na výsledné zesílení luminiscence.

Pro porovnání luminiscenční účinnosti obou vzorků – vzorku s vytvořenými strukturami a hladkého bez vytvořených struktur, byla změřena fotoluminiscence obou za pokojové teploty. Jejich spektra můžeme vidět na Obrázku 4.3(b). Fotoluminiscenční spektrum se vzorovaným substrátem vykazovalo téměř dvojnásobně silnější emisi oproti diodě s hladkým povrchem substrátu. Jak je také patrné, došlo i ke zmenšení spektrální šířky diody. Toto luminiscenční zesílení bylo pozorováno, protože díky vícenásobným odrazům světla mezi jednotlivými strukturami byl redukován totální vnitřní odraz.

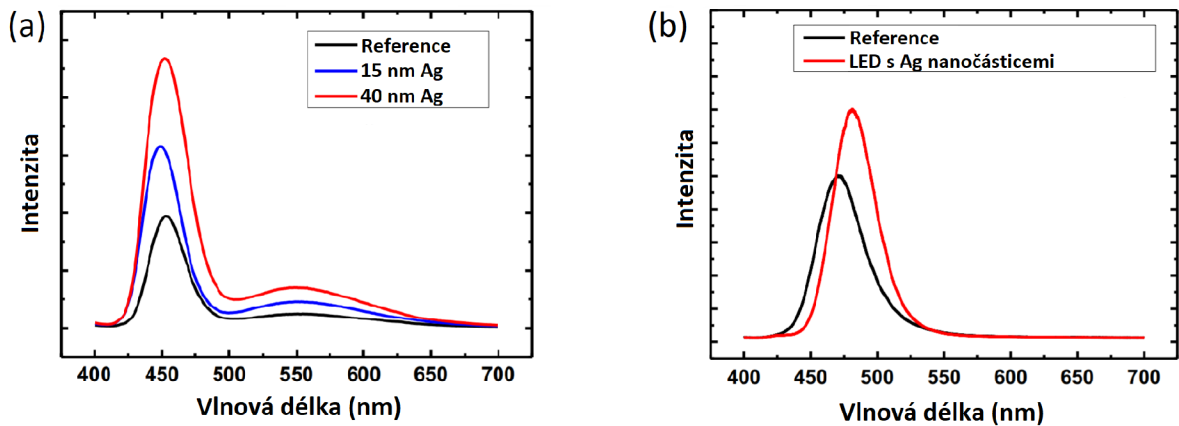
Další možností, jak lze vylepšit účinnost diod, je zakomponování kovových nanočástic, jako je zlato nebo stříbro, do jejich struktury [91, 92]. Tvar a velikost kovových nanočástic významně ovlivňuje jejich optické a elektronické vlastnosti. Při interakci záření s kovovými nanočásticemi dochází k rezonančně zesílené absorpci a odrazu viditelného světla. Zesílení je založeno na kolektivních oscilacích volných vodivostních elektronů, které jsou vázány na dopadající elektromagnetické záření. Tyto oscilace jsou jinak nazývány povrchové plazmonové polaritony (SPP) a mohou se šířit na rozhraní kov – dielektrikum, rovnoběžně s povrchem. V případě, že jsou tyto kolektivní oscilace díky konečné velikosti kovové struktury, jenž je obklopena dielektrickým prostředím, vázány pouze na její rozměry, nemohou se libovolně šířit prostorem. Tehdy nastává případ lokalizované povrchové plazmonové rezonance (LSPR) [93].

Právě princip LSPR nebo SPP lze použít pro zesílení luminiscenční účinnosti LED diod, díky jejich energiové vazbě s aktivním prostředím diod – kvantovými jámami. Lee et al. [92] vytvořili InGaN/GaN LED diodu s různými tloušťkami vrstev stříbra a se stříbrnými nanočásticemi umístěnými v blízkosti aktivní oblasti diody. V případě, že se rezonanční frekvence LSPR nebo SPP shoduje s energií diody, při které dochází ke světelné emisi, dojde k přenesení této energie do LSPR/SPP a tím může být zvýšena účinnost diody.

Z grafu na Obrázku 4.4(a) je patrné, že s rostoucí tloušťkou vrstvy stříbra dochází k výraznějšímu vázaní SPP s kvantovými jámami. S každým dalším nanometrem vrstvy tak dochází ke zlepšení účinnosti diody.

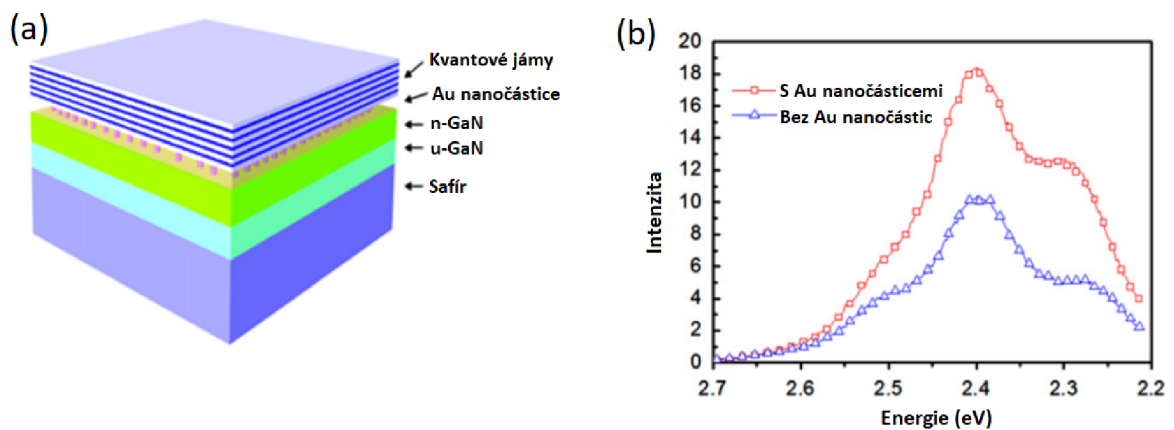
Rozdíl ve zlepšení fotoluminiscence mezi 15 nm vrstvou a diodou bez stříbrné vrstvy a současně mezi 15 nm vrstvou a 40 nm vrstvou je v obou případech téměř dvojnásobný. Když byly naopak místo souvislé vrstvy stříbra na povrchu diody použity 250 nm velké stříbrné nanočástice, zvýšení fotoluminiscence nebylo již tak markantní (Obrázek 4.4(b)). V tomto případě došlo pouze k 1,3 násobnému zlepšení oproti stavu, kdy na diodu nebyla nanášena žádná forma stříbra. Nanočástice se v tomto případě totiž mohly chovat spíše jako odrazná plocha pro dopadající záření než jako prostředek pro zlepšení fotoluminiscence [92].

Vědecký tým okolo Kwona [91] se podobným principem snažil vylepšit účinnost diody pomocí zlatých nanočástic. V tomto případě byly nanočástice ovšem nadeponovány do struktury jako jedna z vrstev vznikající diody, nikoliv jako poslední – povrchová vrstva,



Obrázek 4.4: (a) Zesílení fotoluminiscenčního spektra GaN diody při nanesení vrstvy stříbra 15 a 40 nm. (b) Ukazuje slabé zesílení GaN diody při jejím pokrytí 250 nm velkými Ag nanočásticemi. Spektra byla měřena za pokojové teploty. Převzato a upraveno z [92].

až po jejím celkovém dokončení. Jednotlivé vrstvy vyrobené LED diody můžeme vidět na Obrázku 4.5(a). Díky zakomponování zlatých nanočástic do struktury diody došlo podobně jako v případě stříbra k vazbě mezi LSPR a aktivním prostředím diody. Tím byla téměř dvojnásobně zlepšena výsledná fotoluminiscence oproti referenčnímu vzorku, který byl připraven bez nanočástic (Obrázek 4.5(b)). Na druhou stranu je třeba také říct, že se téměř sedmkrát zvýšila vnitřní kvantová účinnost diody (IQE – poměr fotonů emitovaných z aktivního prostředí za sekundu vůči počtu elektronů, které do systému byly za sekundu dodány). Tento parametr je jedním ze základních faktorů určujících kvalitu diody.

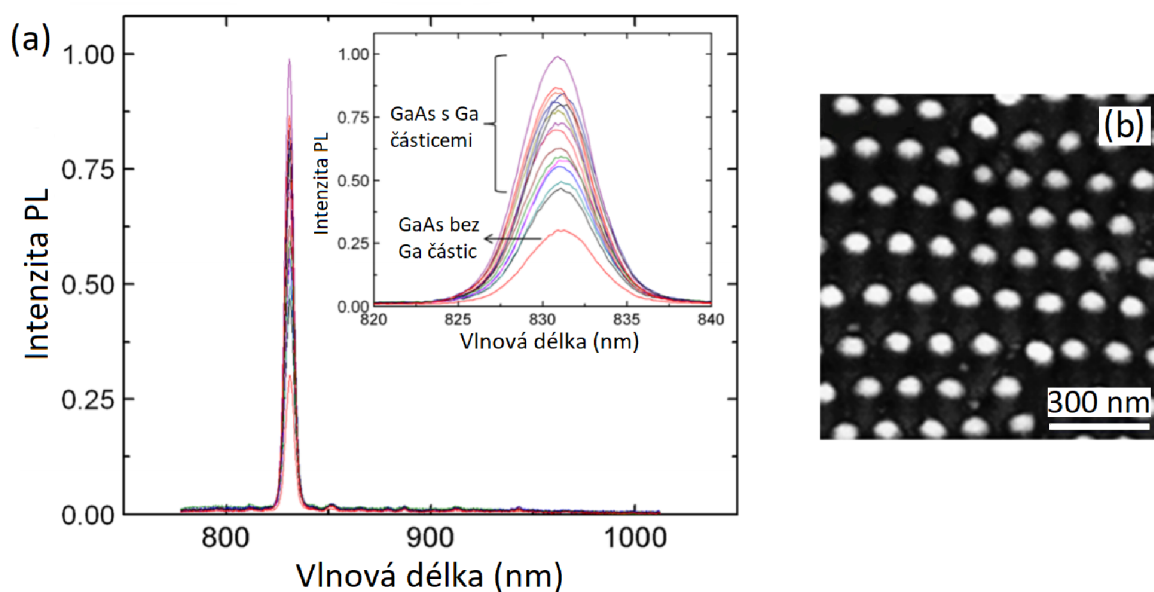


Obrázek 4.5: (a) Schématická struktura InGaN/GaN struktury s Au nanočásticemi. (b) Fotoluminiscenční spektrum zobrazené struktury bez Au nanočástic a s nimi měřené za pokojové teploty. Převzato a upraveno z [91].

Protože tato diplomová práce se zabývá také galliem, dovoluji si zmínit vliv galliových nanočástic na luminiscenční vlastnosti, nyní však nikoliv GaN, ale arsenidu gallitého (GaAs) [94]. Pomocí fokusovaného iontového svazku (FIB - *Focused ion beam*) byla na substrát GaAs nanesena přesná matrice galliových částic. Vzhled uspořádání gallia na

povrchu GaAs je na Obrázku 4.6(b). Pomocí numerických výpočtů bylo zjištěno, že s klesajícím průměrem částic, by mělo docházet ke zlepšování fotoluminiscenčního zesílení. Tento předpoklad se v následujících experimentech také potvrdil. Zesílení fotoluminiscence je tedy nepřímo úměrné velikosti galliových částic, jak lze vidět v detailu grafu na Obrázku 4.6(a). Není zde ovšem zvažena možnost, že by na výslednou luminiscenci mohly mít vliv také rozestupy mezi jednotlivými částicemi se zachováním jejich různé velikosti. Princip zesílení je ale obdobný již zmíněným nanočásticím zlata a stříbra.

Fotony, které jsou emitovány díky rekombinaci donor akceptorových párů GaAs, jsou svázány s LSPR galliových částic, protože se tyto energie nacházejí ve stejném rozsahu. Při pohledu na detail grafu, můžeme vidět výsledky experimentu. Detail zobrazuje srovnání fotoluminiscence pro čistý povrch GaAs a zvyšující se maximum její intenzity při přidávání různě velkých částic gallia na tento povrch. Největšího zvýšení intenzity (3,3krát) bylo dosaženo, když průměr galliových částic byl přibližně 33 nm. Naopak nejmenšího zesílení (1,7krát) – téměř polovičního oproti maximu, bylo dosaženo pro jejich dvojnásobnou velikost – 69 nm. Vysvětlení pro tuto nepřímo závislost spočívá v klesající absorpční účinnosti různě velkých galliových částic pro danou excitační energii (1,96 eV) použitého laseru.



Obrázek 4.6: Graf intenzity fotoluminiscence GaAs vrstvy s nanočásticemi Ga a bez nich. Detail grafu zobrazuje rozdíl mezi těmito dvěma typy struktur a rostoucí intenzitu fotoluminiscence s klesající velikostí Ga klastrů v případě vrstvy s klastry. Obrázek (b) ukazuje uspořádání Ga klastrů na povrchu GaAs. Převzato a upraveno z [94].

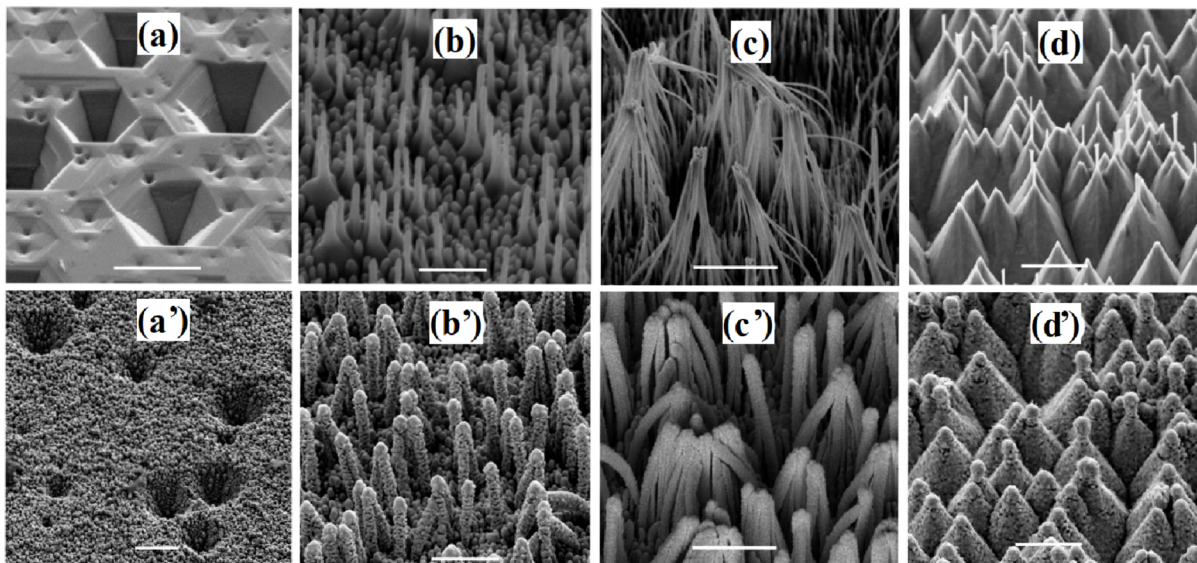
4.1.2. Povrchově zesílená Ramanova spektroskopie (SERS)

Kovovými nanočásticemi přidanými do blízkosti polovodičových vrstev je možné zlepšovat také signál získávaný při měření Ramanovy spektroskopie. Její nevýhodou je totiž velice nízká citlivost detekce analytu. SERS (*Surface enhanced Raman spectroscopy*) tuto nevýhodu odstraňuje, protože při použití kovových nanočástic dochází ke zvýšení intenzity i faktorem 10^{14} . Jsme tak schopni analyzovat látky s velice nízkou koncentrací i pouze jednu molekulu [96]. Proto má SERS potenciál využití zejména v biologickém a chemickém snímání, jako je analýza bakterií, peptidů, specifických antigenů nebo zbytkového nukleárního odpadu [95].

Samotný princip zesílení je realizován pomocí vybuzení povrchových plazmonů na nanočásticích a reakci s elektromagnetickým polem v jejich blízkosti. Dá se tedy říct, že princip zesílení je totožný se zesílením fotoluminiscence. Díky tomu, že je světlo dopadající na vzorek ovlivněno nanočásticemi, je ovlivněno také světlo, které se z něj odráží v podobě zesíleného Ramanova rozptylu. Druhé možné vysvětlení zesílení Ramanova signálu má chemickou podstatu. Toto vysvětlení je založeno na přenosu a výměně či sdílení elektronů mezi nanočásticemi a zkoumanou látkou [97]. Zesílení tímto principem ovšem není tak značné, protože jenom malé množství molekul je schopno tento proces podstoupit. Jsou to pouze ty molekuly, které chemicky či elektronicky přímo interagují s kovovou nanočásticí.

Weyher et al. [99] se zaměřili na prozkoumání zesílení Ramanova signálu vlivem různé morfologie struktur GaN (nanodráty, pyramidy, díry – Obrázek 4.7). Stejně struktury byly také pokryty směsí plazmonických kovů Au/Ag v poměru 7:3. Použitím této vrstvy sice také došlo ke zlepšení účinnosti signálu, ale pouze v řádu stonásobků. Naopak různé morfologie bez vrstvy kovů měly větší vliv. Například čím větší jsou do GaN vyleptány díry, tím více tento povrch zesiluje. To znamená, že se zvyšující se drsností povrchu GaN roste také velikost zesílení. Nejvyššího zesílení bylo dosaženo pro shluky nanodrátů nebo struktury ve tvaru pyramid.

Dar et al. [98] zkoumali efekt zesílení signálu od fluorescenčního barviva Rhodaminu 6G, který byl nanesen na struktury GaN nanodrátů se stříbrnými nanočásticemi v různých koncentracích. Zjistili, že intenzita signálu je úměrná procentuálnímu pokrytí povrchu stříbrnými nanočásticemi. Dziegielewska et al. [100] naopak zkoumali, jak zahřívání struktury GaN nanodrátů se zlatými nanočásticemi, na kterých byla navázána kyselina sulfanylbenzoová, mění výsledné zesílení Ramanova signálu. Struktury v obou člácích, jež studovaly vliv kovových částic na zesílení Ramanova signálu, byly vytvořeny podobným způsobem. Nejprve byly na substrátu vytvořeny GaN nanodráty a poté na ně byly naneseny kovové nanočástice.



Obrázek 4.7: Obrázky (a)-(d) zobrazují povrchové struktury GaN vytvořené leptáním: (a) díry vyleptány do povrchu GaN, (b) nanodráty, (c) nanodráty spojené do hrotu, (d) pyramidy. Obrázky (a')-(d') ukazují stejné typy struktur s nanosenou vrstvou Au/Ag slitiny. Převzato a upraveno z [99].

5. Příprava nanostruktur

V následujících kapitolách je popsána příprava vzorků použitých v rámci této diplomové práce. Všechny depoziční experimenty byly prováděny v laboratoři Ústavu fyzikálního inženýrství jednak ve více účelové UHV¹ aparatuře, kde jde možno provádět různé depoziční i analytické procesy a také v CVD peci pro přípravu grafenových vrstev.

5.1. Výroba grafenové vrstvy metodou CVD

Jak už bylo v části 1.1.3 zmíněno, na Ústavu fyzikálního inženýrství je grafen připravován pomocí chemické depozice z plynné fáze. V následujícím odstavci je tento proces výroby popsán.

Pro růst grafenu byla standardně používána běžně dostupná tenká měděná fólie s tloušťkou přibližně 25 μm . Protože může být tato fólie z procesu výroby částečně znečištěna, bylo důležité ji pro její další použití zbavit všech nečistot, které by mohly snížit kvalitu vytvořené vrstvy. Proces čištění sestával z několika kroků, respektive různých čistících látek, ultrazvuku a vysoušení proudem dusíku. Nejprve byla fólie umístěna do roztoku s čistícím prostředkem, aby došlo k jejímu odmaštění. Následně byla fólie čištěna v acetonové a izopropylalkoholové lázni, pro odstranění případných uhlovodíkových zbytků na jejím povrchu. Krátce byla poté ponořena do roztoku persíranu amonného ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) a deionizované vody.

Takto ošetřená fólie mohla být následně položena na křemenné sklo a vložena do vysokoteplotní pece. Její schématické znázornění je ukázáno na Obrázku 1.4. Reaktor pece byl po jejím vložení nejprve vyčištěn pomocí argonu. Poté byla fólie při teplotě $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ žhána po dobu 30 minut ve vodíkové atmosféře při tlaku $p = 5\text{ Pa}$ a toku plynu 10 sccm². Bezprostředně po skončení žhání fólie byl ke stejnému množství vodíku, vpuštěn metan také s tokem plynu 10 sccm. Pro zajištění růstu grafenové vrstvy musí být tlak v komoře navýšen na hodnotu $p = 100\text{ Pa}$, avšak za stálé teploty $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$. Proces růstu při těchto parametrech trval přibližně 25 minut. Po uplynutí této doby byl zastaven přívod metanu do reaktoru a tím i růst vrstvy. V tomto okamžiku nastalo chlazení aparatury ve vodíkové atmosféře. Výsledkem kompletního procesu je souvislá vrstva grafenu na celé ploše měděné fólie z obou stran.

Zda byl na měděné fólii přítomen grafen, bylo nejprve ověřeno pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS). Touto metodou samozřejmě nelze přesně ověřit, jestli je na povrchu mědi vytvořena souvislá grafenová vrstva. Ověření spočívá pouze v kontrole, zda se v naměřeném spektru objeví výrazný pík uhlíku, který grafen v tomto případě za-

¹UHV - ultravysoké vakuum (*ultra high vacuum*), kde tlak ve vakuové komoře je $p < 10^{-7}$

²sccm - jednotka proudu plynů, *standard cubic centimeter per minute* (standardní kubický centimetr za minutu)

stupuje. Metoda rentgenové fotoelektronové spektroskopie se řadí mezi ty nejzákladnější na poli studia strukturních vlastností tenkých vrstev a struktur. Její velkou nevýhodou je ale nutnost použití v podmínkách UHV, což činí tuto analýzu poměrně nákladnou.

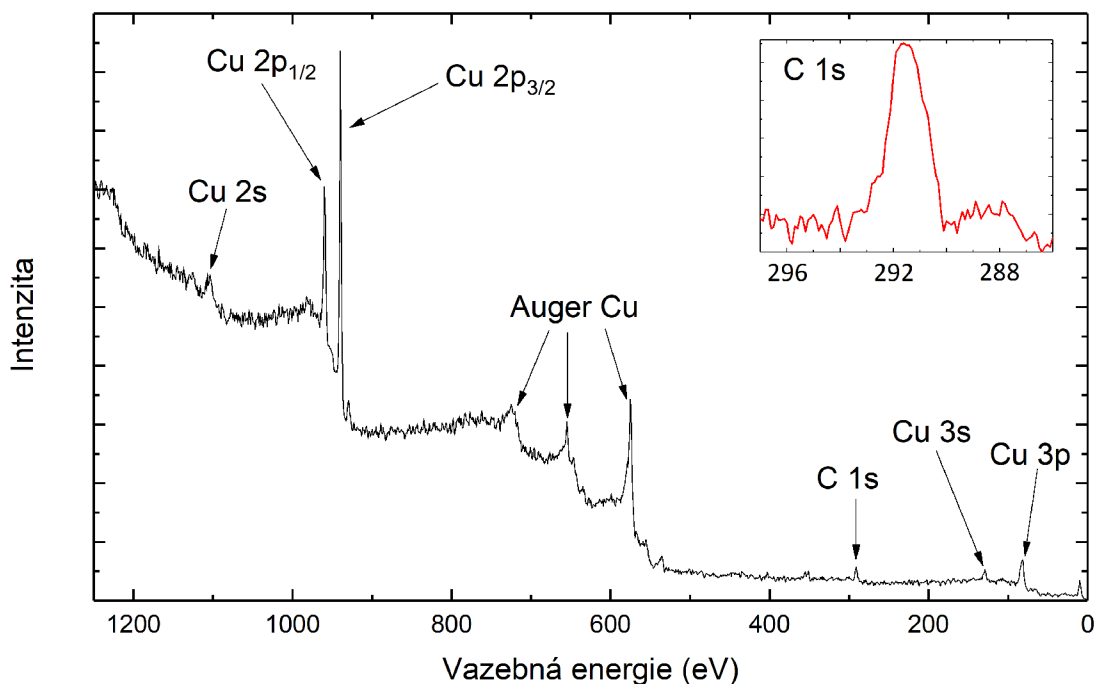
Část měděného substrátu, na kterém byl vytvořen grafen, byla tedy umístěna do vakuové aparatury, aby mohlo být změřeno jeho XPS spektrum. Před samotným měřením bylo nutné vzorek zbavit nečistot jako je voda či různé uhlovodíky, které se vlivem vystavení atmosféře usazují na jeho povrchu. Tyto nečistoty lze odstranit pomocí žíhání při teplotě pohybující se okolo $T = 350\text{ °C}$ alespoň po dobu jedné hodiny. Delší doba žíhání by vedla k naměření výrazně čistějšího spektra. Takové spektrum je výhodné, pokud by bylo žádoucí zjistit přítomnost i jiných prvků, které se na povrchu vzorku mohou vyskytovat v daleko menším množství. Pro pouhé zjištění přítomnosti uhlíku bylo žíhání pouze hodinové a následovalo změření spektra vzorku.

Na Obrázku 5.1 je zobrazeno přehledové energetické XPS spektrum měděné fólie s vrstvou grafenu. Protože se ve spektru nevyskytuje žádný výrazný pík jiných prvků než mědi a uhlíku, jsou vyznačeny pouze jejich významné píky. Nejvýraznější jsou píky Cu $2p_{1/2}$ a Cu $2p_{3/2}$ s vazebnými energiemi přibližně 950 eV a 930 eV, a také Augerovy elektrony náležející právě mědi. Nejdůležitější pík celého spektra C 1s s vazebnou energií 292 eV je zobrazen také v detailu. Je patrné, že se vzrůstající vazebnou energií je jeho tvar částečně asymetrický. Tento tvar je dán právě díky uhlíkovým strukturám na povrchu mědi, které mají sp^2 hybridizaci. Atomy uhlíku spojené pomocí sp^2 hybridizované vazby, jsou charakteristické právě pro grafenovou vrstvu.

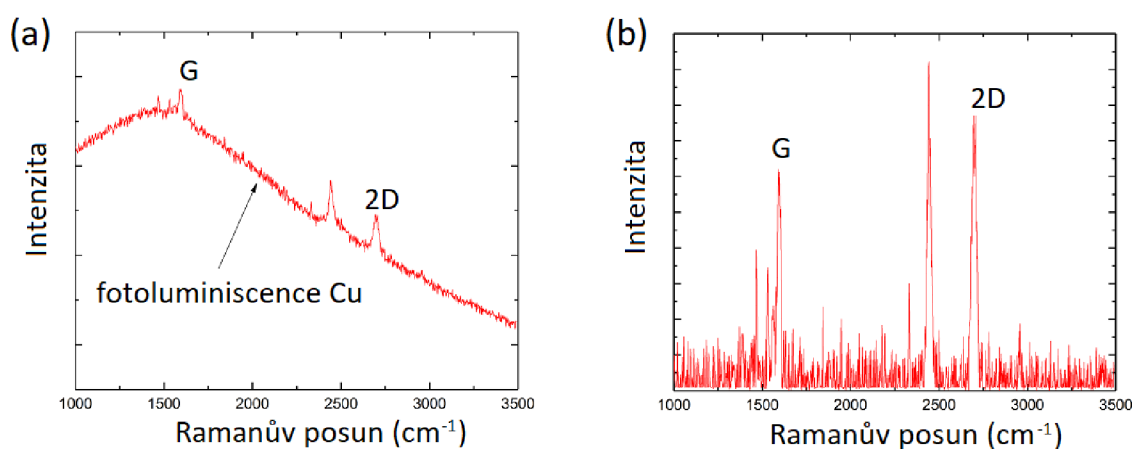
Pro další experimenty bylo důležité, aby měl grafen připravený na měděné fólii, co nejlepší kvalitu. Tu zvýšíme snížením počtu různých nečistot v CVD komoře a na mědi. Nečistoty způsobují nežádoucí defekty vytvářeného grafenu. Proto bylo celkové zhodnocení kvality grafenu zásadní pro další pokračování. Kvalita vrstvy byla zjištěna pomocí měření Ramanova rozptylu dopadajícího záření. Naměřené Ramanovo spektrum grafenu na měděné fólii je vidět na Obrázku 5.2.

Toto spektrum bylo změřeno pomocí zeleného laseru s vlnovou délkou $\lambda = 532\text{ nm}$. Na Obrázku 5.2(a) je patrné, že celé spektrum je ovlivněno silnou fotoluminiscencí měděné fólie. Díky tomuto výraznému projevu mědi je velice obtížné zhodnotit, jaká je kvalita vyrobené vrstvy. Při odečtení pozadí spektra – měděné fólie, se ale jasně ukazují píky příslušné grafenovým vrstvám. Jedná se o 2D pík na pozici 2700 cm^{-1} , který je pro grafen velice důležitý, a také G pík na pozici 1600 cm^{-1} . Protože jsou oba tyto píky přibližně stejně vysoké, je možné předpokládat, že na měděné fólii nebyla vytvořena monovrstva grafenu.

V levé části spektra okolo hodnoty 1380 cm^{-1} , kde by se mohl nacházet D pík, za jehož existenci jsou odpovědné defekty ve vytvořené vrstvě. Je však vidět, že žádný zásadní pík není naměřen. Z toho plyne, že grafen může obsahovat pouze malé množství defektů, které nebyly při měření zaznamenány. Výrazný pík na hodnotě 2400 cm^{-1} , který se ve



Obrázek 5.1: Přehledové XPS spektrum pro CVD grafen na měděné fólii. Ve spektru se podle očekávání objevují pouze píky patřící mědi a uhlíku. Ve výřezu je zobrazen pík C 1s potvrzující přítomnost grafenové vrstvy.

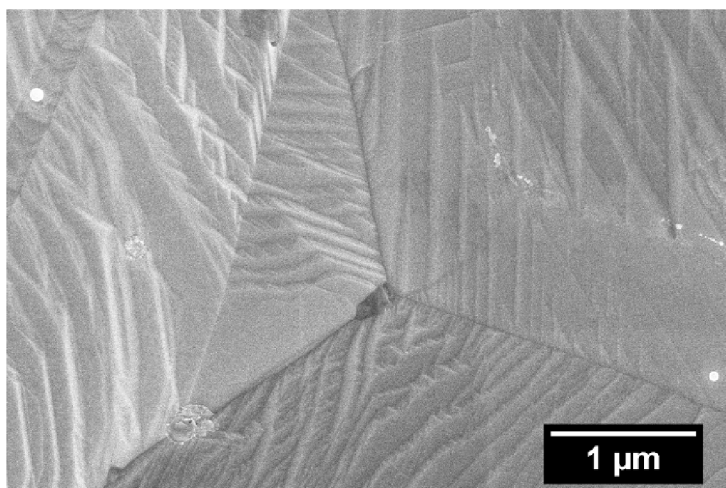


Obrázek 5.2: (a) Ramanovo spektrum CVD grafenu na měděné fólii. Ve spektru je vidět pro grafen typický 2D a G pík na pozadí silné fotoluminiscence mědi. (b) Totéž Ramanovo spektrum při odstranění fotoluminiscence mědi.

spektru ještě objevuje, nepochází od grafenu, nýbrž od měděného substrátu. Závěrem těchto měření jsem schopen říct, že vytvořená grafenová vrstva dosahuje dostatečné kvality pro její následný přenos na křemíkový substrát a realizaci dalších experimentů.

Na Obrázku 5.3 z elektronového mikroskopu, je zobrazena měděná fólie, na které je vrstva grafenu. Obecně se dá říct, že grafen se pomocí elektronového mikroskopu zobrazuje dosti obtížně a je potřeba nacházet místa s různým kontrastem, aby ho bylo možné

pozorovat. V tomto případě, lze ale tvrdit, že grafen je na povrchu fólie opravdu přítomen. Jeho velice tenká vrstva totiž brání oxidaci mědi. Pokud by měď nebyla pokryta grafenem, díky oxidaci by se na jejím povrchu vytvářely malé zoxidované shluky (ostrůvky). Jak je možné z Obrázku 5.3 vidět, grafen přesně kopíruje atomární schody Cu substrátu. Každá jednotlivá atomární rovina pokrytá vrstvou grafenu by tak měla být dokonale hladká.



Obrázek 5.3: SEM obrázek zobrazující zvrásněnou strukturu povrchu měděné fólie poté co je na ni vyroben CVD grafen. Snímek byl pořízen na SEM FEI Verios 460L v prostorách CEITEC.

Snadnější zhodnocení vytvořené vrstvy grafenu je možné provést až po přenosu vrstvy na křemíkový substrát. V takovém případě nejsou významné píky grafenu stíněny silnou luminescencí od mědi. Pokud je totiž grafen přenesen na křemíkový substrát s 280 nm vrstvou SiO_2 , je měřená intenzita Ramanova signálu mnohonásobně zvýšena. Ke zlepšení výsledné intenzity dochází díky sériím odrazů mezi jednotlivými vrstvami substrátu, tedy Si a SiO_2 . Grafen nanesený na tento typ substrátu, bude podrobněji charakterizován v následující kapitole.

5.1.1. Přenos grafenu pomocí PMMA

Pro další použití grafenu je vhodné jej přenést na jiné substráty, v našem případě byl zvolen křemíkový substrát s 280 nm vrstvou SiO_2 . Celý postup začal nanesením tenké vrstvy polymethylmethakrylátu (PMMA) na správnou stranu měděné fólie pomocí rotačního nanášení. Tím se zajistilo, aby po celém povrchu fólie byl polymer rovnoměrně rozprostřen se stejnou tloušťkou. PMMA vytvoří na povrchu grafenu podpůrnou vrstvu, která zabraňuje jeho poškození. Tato vrstva je velice odolná a již vhodná pro pozdější přenos grafenu na křemíkový substrát, protože je již dostatečně vyztužena.

Měděnou fólii bylo po nanesení PMMA potřeba v dalším kroku z druhé strany podrobit krátkému čištění pomocí kyslíkové plazmy. Došlo tak k odstranění grafenu, který se na této straně vytvořil. Pokud by nebyl odstraněn, v dalším kroku by nedošlo k odleptání

mědi v chemickém roztoku. Odleptání bylo realizováno v roztoku nonahydrátu dusičnanu železitého $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Po několika hodinách zanechání v tomto roztoku dochází k rozpuštění veškeré mědi a na hladině zůstane plavat pouze grafen s podpůrnou vrstvou PMMA. Jakmile je měď odleptána, je průhledná fólie PMMA s grafenem přenesena pomocí křemíkového střepu do deionizované vody. Tím dojde ke smytí zbytků roztoku dusičnanu železitého. Po několika opláchnutích, je grafen s PMMA přenesen na křemíkový substrát s 280 nm vrstvou SiO_2 . Na tomto substrátu se již nechá zaschnout a poté přibližně jednu hodinu vytvrdit na zahřáté plotýnce při teplotě $T = 150^\circ\text{C}$.

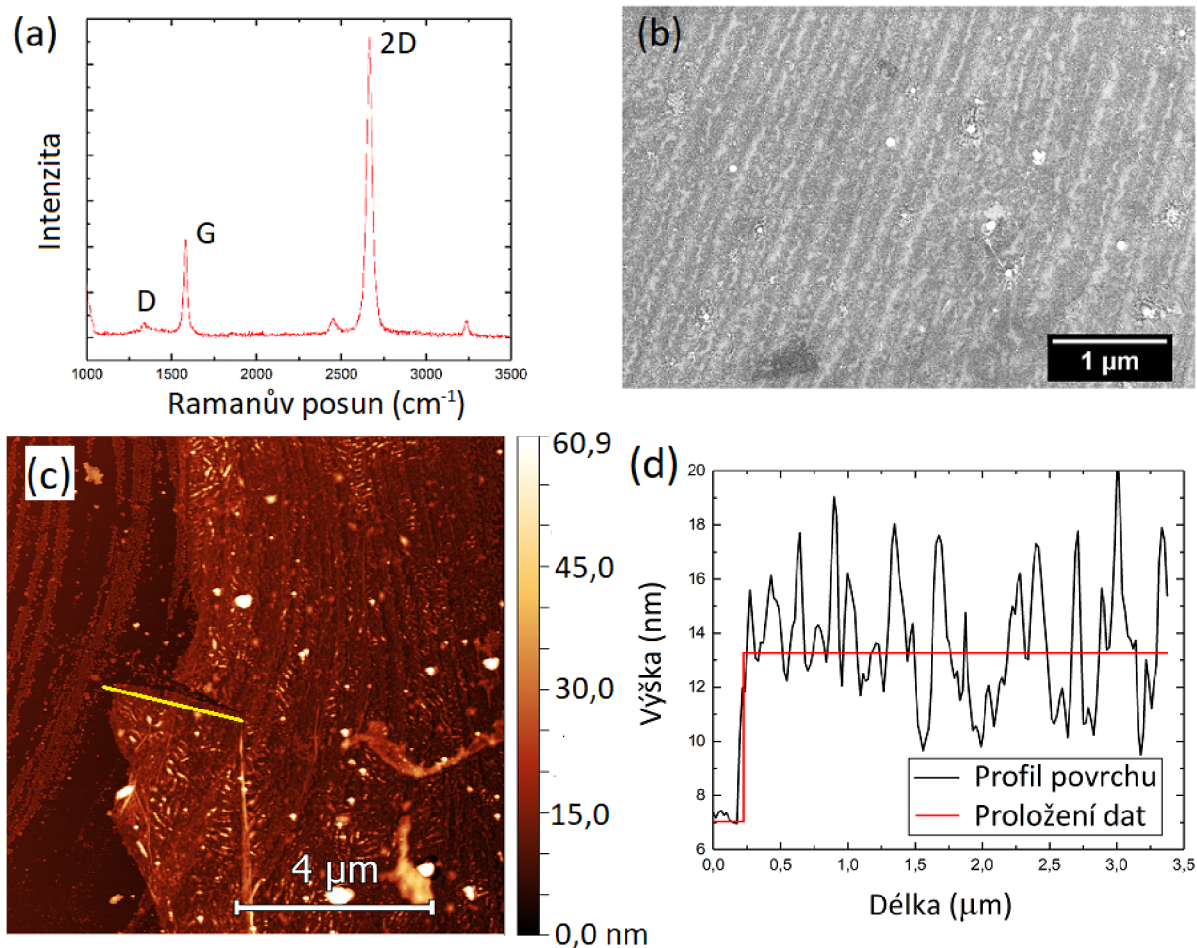
Posledním krokem při přenosu grafenu z měděné fólie na křemíkový substrát je rozpuštění podpůrné vrstvy polymeru PMMA v acetonové lázni. Nejběžnějším postupem, je zanechat vzorek v lázni alespoň po dobu 12 hodin. Při dřívějším studování vlivu doby pobytu vzorku v ní bylo ale zjištěno, že až po 3 dnech zanechání v lázni dochází k dostatečnému (nikoliv však úplnému) odstranění vrstvy PMMA [101]. Při 12ti hodinovém procesu jsou na povrchu grafenu stále místa s reziduálním PMMA, které vytvářejí nežádoucí hrubý povrch grafenové vrstvy.

Jak již bylo na konci předchozí kapitoly 5.1 řečeno, grafenová vrstva byla po úspěšném přenesení na nový substrát opět podrobena měření pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie a také Ramanova rozptylu. Výsledné spektrum měření Ramanova rozptylu je zobrazeno na Obrázku 5.4(a). Z tohoto grafu je patrné, že grafen přenesený na křemíkový substrát by měl být ve formě monovrstvy. Tento předpoklad je totiž možné zavést díky vzájemnému poměru intenzity 2D a G píku. Jejich poměrem je možné orientačně stanovit, zda se jedná o monovrstvu, dvouvrstvu či více vrstevnatý grafen [19]. Pokud má přenesený grafen více vrstev jak dvě, stanovení jejich počtu ze vzájemného poměru intenzit těchto dvou píků již není tak triviální.

Na levé straně od G píku se ve spektru začíná objevovat také defektní D pík. V tomto případě může být způsoben několika důvody. Může se jednat o reziduální PMMA, které nebylo při čištění dostatečně odstraněno, zbytkové částice měděné fólie pod grafenovou vrstvou, která nebyla zcela rozpuštěna nebo také různé nečistoty zanesené na povrch substrátu při procesu čištění. Z celkového pohledu, je ale tento pík velice malý v porovnání s ostatními, které mají podstatně vyšší důležitost. Zároveň takovéto malé množství nečistot nemusí mít nutně nežádoucí vliv na výsledné vlastnosti grafenu a lze se jich ještě částečně zbavit při žíhání vzorku před depozicí Ga.

Obrázek 5.4(b) ukazuje podobu substrátu po přenosu grafenové vrstvy. I z tohoto snímku z elektronového mikroskopu jsou patrné některé nečistoty v podobě světlejších skvrn, které ulpěly na povrchu grafenu. Obrázek 5.4(c) ukazuje měření morfologie povrchu vzorku pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). Tímto měřením je možné přibližně určit jaké výšky dosahuje vrstva vytvořeného CVD grafenu. Vhodným místem pro určení této výšky je rozhraní mezi křemíkovým substrátem a grafenem. Z profilu povrchu vzorku (Obrázek 5.4(d)) na vyznačené linii na Obrázku 5.4(c) je vidět, že vytvořený grafen má

tloušťku přibližně 7 nm, v případě proložení naměřených dat. Surová data jsou totiž velmi nekonzistentní, protože povrch vzorku je díky nečistotám a také zvrásnění grafenu velice hrubý. Přesné stanovení výšky vrstvy je tedy s ohledem na výše zmíněné velmi složité.



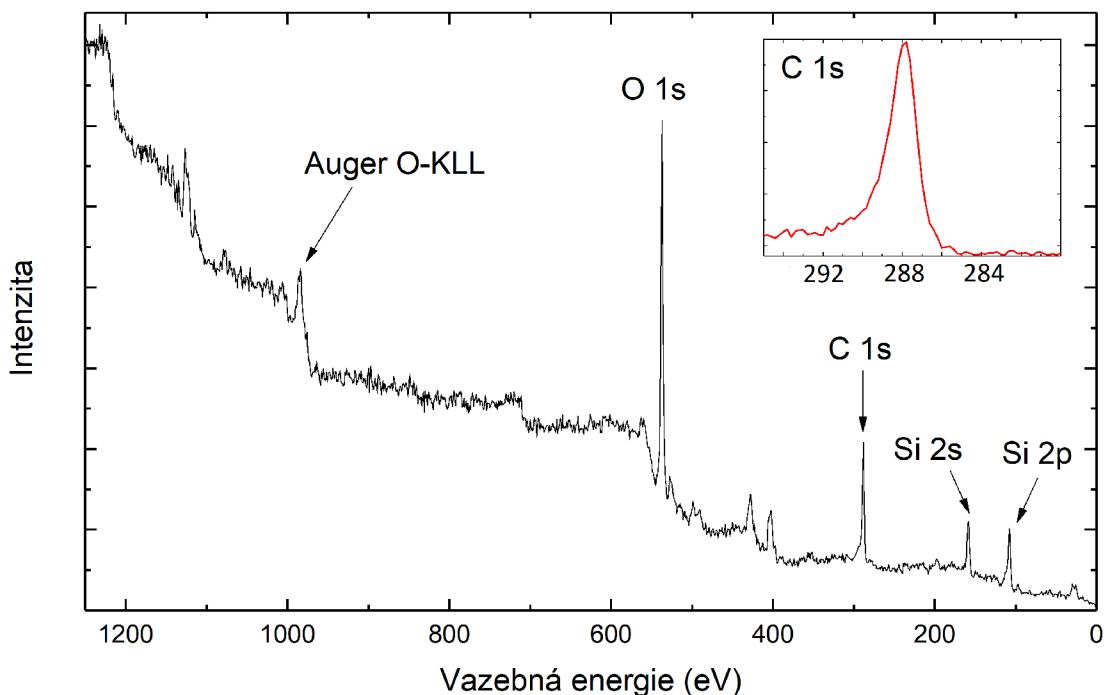
Obrázek 5.4: (a) Ramanovo spektrum CVD grafenu přeneseného na substrát Si s 280 nm vrstvou SiO₂. Ve spektru je jasně zřetelný 2D i G pík. (b) SEM obrázek zobrazující strukturu povrchu Si substrátu s přeneseným grafenem. (c) AFM měření téhož vzorku se značeným místem měření profilu. (d) Profil zvrásněného povrchu grafenové vrstvy vedený vyznačenou linií na obrázku (c). Snímek (b) byl pořízen na SEM FEI Verios 460L v prostorách CEITEC.

Pro zajištění uniformity všech vzorků byl křemík s grafenovou vrstvou před měřením XPS spektra žhán po dobu 12ti hodin v UHV aparatuře při teplotě $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tímto způsobem se zajistí dostatečná čistota vzorku tím, že dojde k desorbci nežádoucích částic z povrchu substrátu vzniklých nejen při manipulaci se vzorkem na vzduchu. Pokud by například byly na povrchu grafenu zbytky PMMA i po očištění vzorků v acetonové lázni, je žhání dobrým způsobem, jak se těchto zbytků opět částečně zbavit.

Po procesu žhání vzorku bylo změřeno XPS spektrum. Obrázek 5.5 ukazuje naměřené XPS spektrum křemíkového substrátu s 280 nm vrstvou SiO₂ a grafenem na jeho povrchu.

V přehledovém spektru jsou jasně vidět všechny důležité prvky, které se na vzorku vyskytují. Nejvyšší intenzity dosahuje pík O 1s s energií 530 eV, jehož signál pochází od vrstvy SiO₂ a proto je tak výrazný. Dále jsou zde také píky Si 2s a Si 2p s energiemi 100 eV a 150 eV a také Augerův elektron kyslíku. Co je ale nejdůležitější, je přítomnost píku C 1s s vazebnou energií 288 eV. Tento pík byl proto detailněji proměřen, aby byla zjištěna případná změna oproti měření na měděné fólii. Je u něj vidět podobné chování jako při měření na povrchu měděné fólie. Při zvyšování vazebné energie dochází k asymetrickému rozšiřování píku.

Z celkového hodnocení vyrobeného grafenu, který byl nejprve charakterizován přímo na měděné fólii, na které byl vytvořen, a poté přenesen na vhodnější substrát, plyne následující závěr. I přes částečné znečištění povrchu díky residuálnímu PMMA, které vytváří hrubší povrch než kdyby se jednalo čistě o grafenovou vrstvu, je kvalita vyrobeného grafenu velice vysoká. S vyrobeným a přeneseným grafenem bylo pracováno v dalších experimentech. Tyto experimenty budou v následujících podkapitolách popsány.



Obrázek 5.5: Přehledové XPS spektrum pro CVD grafen po přenosu na substrát Si s 280 nm vrstvou SiO₂. Ve spektru se podle očekávání objevují pouze píky patřící křemíkovému substrátu. Ve výřezu je zobrazen pík C 1s potvrzující přítomnost grafenové vrstvy.

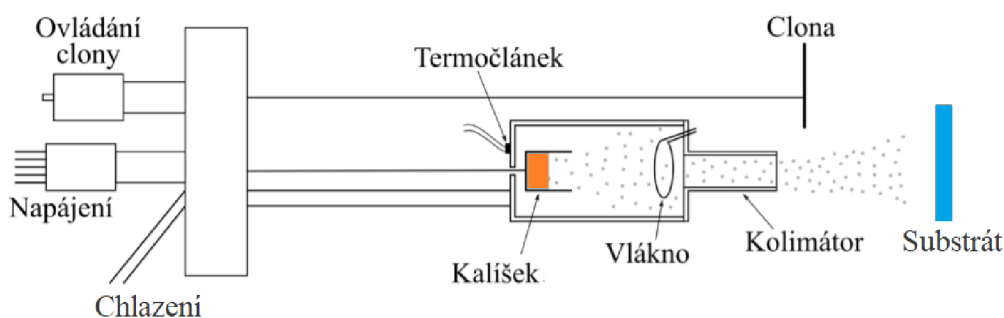
5.2. Depozice gallia a nitridu gallitého

V této kapitole je detailně vysvětlen postup při výrobě GaN nanokrystalů. Experimenty byly prováděny na dvou substrátech. Prvním použitým substrátem byl Si(100) s nativní

vrstvou SiO₂ (2 nm) a *n* typem dopování. Tento substrát má rezistivitu v rozsahu mezi (0,0089 – 0,0093) Ωm. Druhým použitým substrátem pro depozice byl Si s 280 nm vrstvou SiO₂ a přeneseným grafenem, který je popsán v kapitole 5.1. Před samotnou výrobou GaN, byly nejprve všechny použité vzorky žháný alespoň 12 hodin při teplotě $T = 350$ °C. Tímto způsobem byla zajištěna stejná čistota všech vzorků.

Pro depozice gallia byla použita komerčně dostupná efúzní cela EFM 3 od firmy *Scienta Omicron*. Její schématické zobrazení je ukázáno na Obrázku 5.6. Hlavní součástí této cely je wolframové vlákno žhavené procházejícím proudem, které slouží jako zdroj termoemisních elektronů. Protože procházející proud vytváří velký výkon a tím i vysoké teploty, je zapotřebí celou efúzní celou chladit pomocí vody, aby nedošlo k jejímu zničení.

Elektrony vycházející ze žhaveného vlákna, jsou díky přivedenému vysokému napětí $U = 800$ V, urychlovány na kalíšek s deponovaným materiálem. Díky dopadajícím elektronům, je materiál v molybdenovém kalíšku zahříván na teplotu, při které dochází k jeho vypařování. Některé atomy vypařující se z povrchu materiálu, jsou během pohybu uvnitř cely ionizovány srážkami s elektrony, čímž dochází ke vzniku parazitních iontů. Proud těchto iontů při pohybu směrem ke vzorku dopadá i na stěny kolimátoru, na kterém dochází k jeho změření vůči zemi. Tento proud je úměrný toku neutrálních částic, které na vzorek dopadají. Pomocí tohoto měření jsme schopni přibližně nastavit jaké množství částic dopadá na povrch vzorku.



Obrázek 5.6: Schéma zdroje atomů Ga v řezu s hlavními komponenty. Převzato a upraveno z [103].

Velikost proudu vypařovaných částic, a tedy i množství deponovaného materiálu, je možné ovlivňovat napětím na kalíšku a skrze tok elektronů, které na něj dopadají. Dalšími parametry, které podstatně ovlivňují množství naneseného materiálu je doba, po kterou dochází k depozici a teplota substrátu při ní. Se vzrůstající dobou depozice se zvětšují struktury utvářené na povrchu substrátu a dochází také k hustějšímu pokrytí povrchu. Hustotu struktur na povrchu lze ale snadněji ovlivňovat pomocí teploty substrátu.

Pokud není vzorek nijak zahříván, udržuje si pokojovou teplotou ($T \approx 22$ °C). Při této teplotě je pokrytí vzorku nejhustější, ale zároveň vytvořené struktury jsou velice malé a pro tvorbu krystalů nevhodné. S rostoucí teplotou substrátu se díky Ostwaldovu zrání některé struktury zvětšují a jiné naopak zcela vytrácí. Zvětšuje se tak vzájemná

vzdálenost mezi jednotlivými strukturami. Pokud teplota substrátu, například v případě křemíku, překračuje hodnotu $T > 300\text{ °C}$, dochází již k desorpci dopadajících atomů gallia z povrchu vzorku. Vysoká teplota totiž výrazně ovlivňuje schopnost gallia ulpívat na hladkém povrchu čistého křemíku. V případě grafenové vrstvy, která je částečně zvrásněná, je možné vytvářet struktury při vyšších teplotách, protože na hrubším povrchu gallium ulpívá snadněji.

Pro správnou depozici gallia je nutné, aby probíhala za co nejnižšího tlaku v komoře. Depozice probíhaly při hodnotě tlaku $p \approx 1,5 \cdot 10^{-7}\text{ Pa}$. Ze zkušebních experimentů byla jako nejvhodnější teplota depozice gallia s příslibem následné tvorby požadovaných GaN krystalů, vybrána teplota substrátu přibližně 290 °C . Protože jsme se také potýkali s problémem velikosti jednotlivých galliových ostrůvků, byly depozice prováděny za vyššího toku atomů $I_f = 200\text{ nA}$. Tento tok byl udržován konstantní po 3 hodiny depozice.

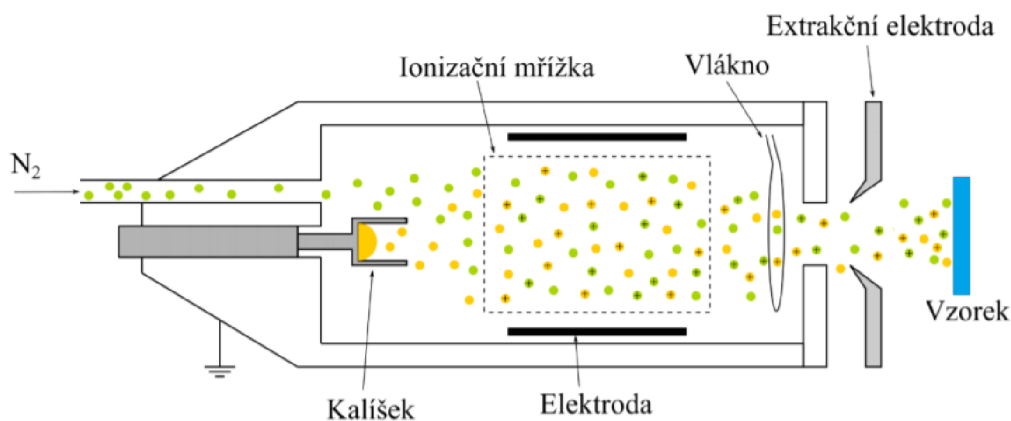
Vzorky, na které bylo naneseno gallium byly ve většině případů ponechány ve vakuové aparatuře, aby na nich bylo posléze vytvořeno GaN. Jeho je popsán v následující části.

5.2.1. Proces post-nitridace Ga

Růst GaN je realizován procesem post-nitridace nanesených struktur gallia. Zdrojem dusíkových iontů pro nitridaci galliových částic je iontově atomární zdroj vytvořený na ÚFI [102]. Tento zdroj je ve své podstatě kombinací efúzní cely s elektronově srážkovým iontovým zdrojem. Schématické zobrazení tohoto zdroje je ukázáno na Obrázku 5.7.

Podobně jako u efúzní cely pro gallium, i zde je žhavené wolframové vlákno. Mezi tímto vláknem a kalíškem, ve kterém se ovšem nyní materiál nenachází, je umístěna ionizační mřížka. Do komory iontového zdroje je tedy napouštěn pouze dusíkový plyn. Ze žhaveného vlákna jsou opět pomocí procházejícího proudu emitovány termoemisionní elektrony. Ty jsou následně urychlovány ke kladnému potenciálu mřížky. Díky optimálnímu ionizačnímu potenciálu nastavenému na mřížce je v oblasti mřížky zvýšena pravděpodobnost srážky elektronů s okolním molekulárním plynem. Jejich produktem jsou kladné ionty, které jsou pomocí extrakční elektrody urychlovány k povrchu vzorku. Energie těchto iontů N_2^+ je pouze 50 eV . Tato relativně nízká hodnota energie, je ale dostačující pro rozklad molekul plynu na povrchu vzorku a také následnému utvoření pevných vazeb s galliem.

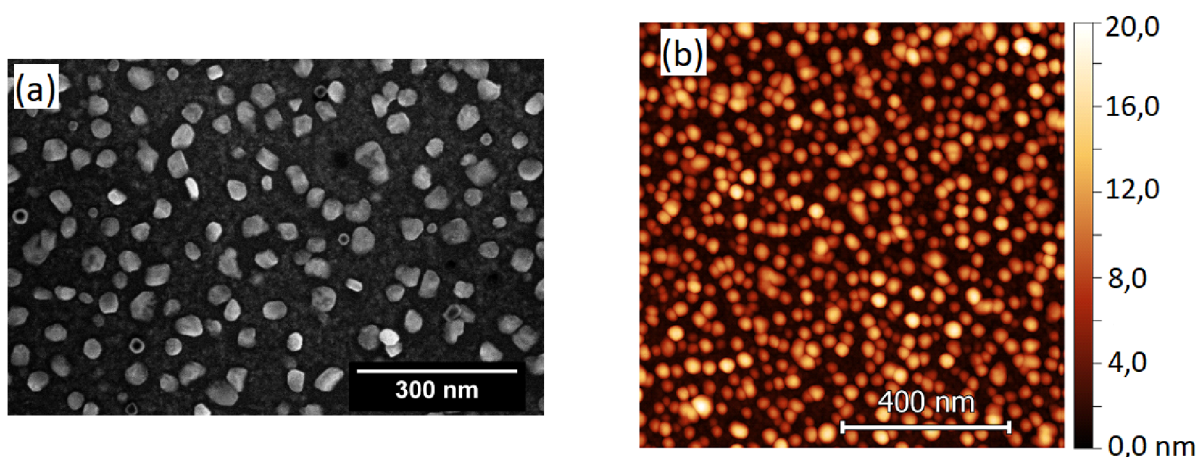
Dusíkové ionty, které dopadají na povrch ostrůvků gallia migrují po jeho povrchu a snaží se nacházet místa s nejnižší energií, kde začíná nukleace GaN nanokrystalu. Takto se mohou dostat až k místům, kde se gallium stýká s povrchem substrátu. Z tohoto místa následně začíná tvorba nanokrystalu GaN, který na původním místě zcela nahradí galliový ostrůvek. Výhodou přípravy GaN pomocí metody post-nitridace je velmi nízká teplota výroby oproti jiným konvenčně používaným metodám jako je MOCVD nebo MBE.



Obrázek 5.7: Schématické znázornění iontově atomárního zdroje pro depozici dusíkových atomů sloužících pro tvorbu GaN. Převzato a upraveno z [102].

Proces nitridace probíhal za zvýšeného tlaku oproti depozici Ga. Díky tomu, že je do iontového zdroje napouštěn plynný dusík, abychom z něj vytvořili dusíkové ionty, zvyšuje se tlak v komoře na hodnotu $p \approx 1,6 \cdot 10^{-4}$ Pa.

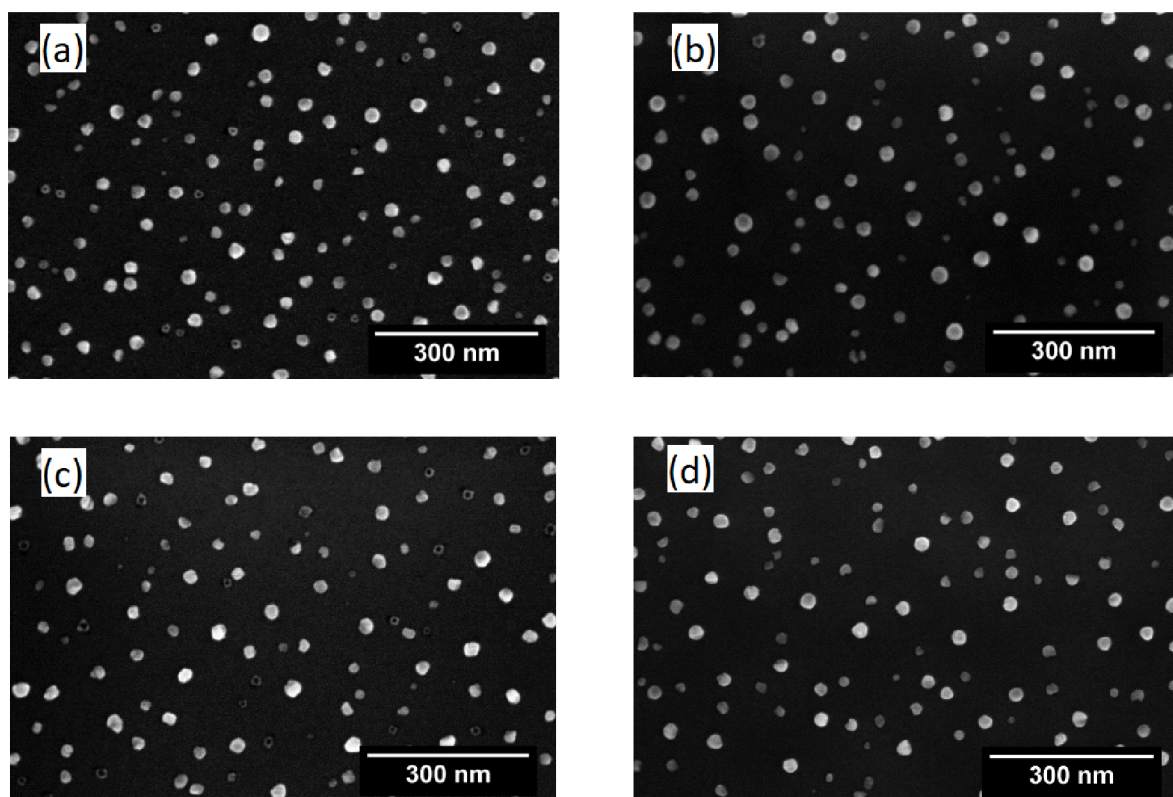
Jakmile je dosažen požadovaný tlak, je obdobně jako při depozici Ga změřena hustota proudu svazku vycházejícího z iontově atomárního zdroje. Maximální hustota proudu svazku naměřená Faradayovou sondou byla $J = 1,6 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Pro proces nitridace je také dobré částečně snížit teplotu substrátu. Na snímku z elektronového mikroskopu Obrázek 5.8(a) je vidět typická struktura vzorku připraveného při výše popsáných podmínkách. Lze si povšimnout, že substrát je velmi hustě pokryt vytvořenými krystaly. Obrázek 5.8(b) zobrazuje AFM měření tohoto vzorku.



Obrázek 5.8: (a) SEM obrázek zobrazující strukturu povrchu substrátu Si(100) s 2 nm nativní vrstvou SiO₂ pokrytého nanokrystaly GaN, vyrobenými za standardních podmínek. (b) AFM měření téhož vzorku. Snímek (a) byl pořízen na SEM FEI Verios 460L v prostorách CEITEC.

Abychom ověřili, jaký vliv může mít také teplota nitridace na výslednou podobu struktury, byla provedena série experimentů GaN při totožných podmínkách pro depozice Ga, ale odlišných podmínkách pro nitridaci. Parametr, který byl při nitridaci měněn byla tep-

lota substrátu. Teplota nitridace byla stanovena pro čtyři různé hodnoty: $T = 180\text{ °C}$, $T = 210\text{ °C}$, $T = 240\text{ °C}$ a $T = 270\text{ °C}$. Depozice Ga probíhala při toku atomů $I_f = 144\text{ nA}$ po dobu 2 hodin a následná nitridace probíhala po dobu 1,5 hodiny.



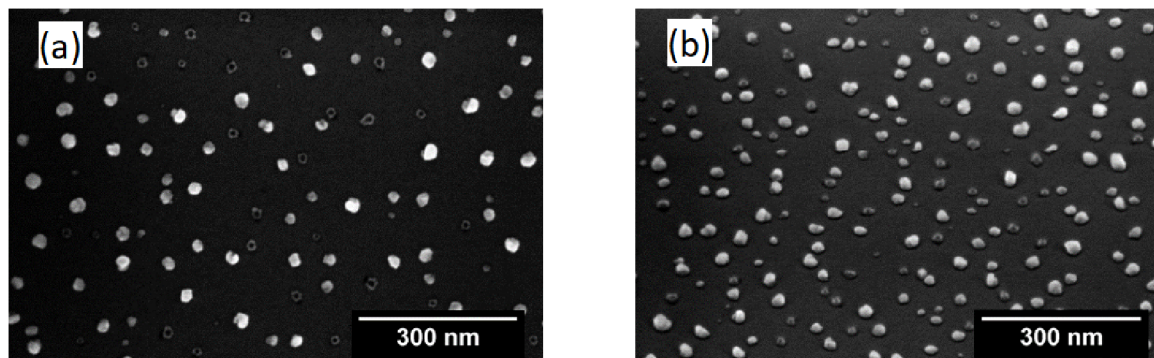
Obrázek 5.9: SEM obrázky zobrazující rozložení a velikost nanokrystalů GaN na povrchu substrátu Si(100) s 2 nm nativní vrstvou SiO₂, při různých teplotách nitridace vzorků. Teploty nitridace byly následující: (a) $T = 180\text{ °C}$, (b) $T = 210\text{ °C}$, (c) $T = 240\text{ °C}$, (d) $T = 270\text{ °C}$. Snímky byly pořízeny na SEM FEI Verios 460L v prostorách CEITEC.

Na Obrázku 5.9 je možné vidět výsledek těchto depozic. Jak lze z přiložených snímků vidět, velikost struktur je pro všechny vybrané teploty neměnná. To stejné platí také o hustotě pokrytí povrchu vytvořenými strukturami. Je to z toho důvodu, že hustota i velikost krystalů na povrchu substrátu je dána zejména podmínkami stanovenými při depozici Ga. Proto není mezi těmito vzorky na první pohled žádný rozdíl.

Při vyšších teplotách nitridace se ale začala projevovat nápadná tvorba struktur odlišné morfologie. Obrázek 5.10(a) zobrazuje vzorek, který byl podroben nitridaci za $T = 240\text{ °C}$. Jsou na něm jednoduše rozlišitelné dva typy struktur. Jasně struktury představují GaN krystaly. Druhý typ vytvořených struktur, který je na snímku vidět jsou tmavá místa, které obklopuje světlý okraj. Pro podrobnější analýzu byl pořízen také snímek pod úhlem 55° (Obrázek 5.10(b)). Z těchto obrázků se ukázalo, že struktury nemají jasné fazety krystalu, spíše připomínají zárodky nanodrátů. Pro potvrzení této domněnky bylo nutné experimentálně podpořit jejich tvorbu a následně provést analýzu. Ty by totiž

mohly být vyšší než všechny okolní krystaly GaN. Jak je ale vidět, všechny struktury, které se na povrchu vyskytují mají velice podobnou nejen výšku, ale i celkový tvar.

Může se například jednat teprve o začínající růst. V takovém případě je zobrazena pouze katalytická částice, která se může na povrchu nanodráťů vyskytovat a pod níž k růstu drátů poté dochází. To by potom vysvětlovalo tmavé místo uprostřed těchto struktur.



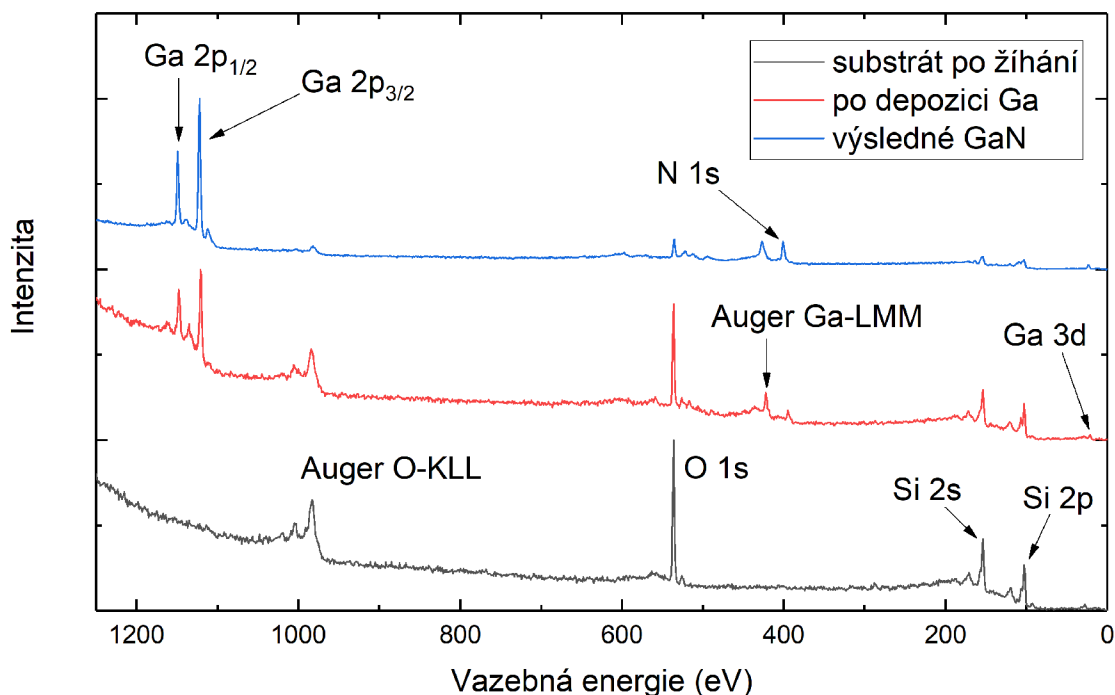
Obrázek 5.10: SEM obrázky zobrazující dva druhy morfologie struktur GaN krystalů, objevující se při zvyšující se teplotě nitridace Ga ostrůvků. (a) Zobrazuje pohled na vzorek z kolmého směru. (b) Pohled na vzorek pod úhlem 55° pro ověření, zda by se v případě typu struktur s tmavým středem nemohlo jednat o nanodráty. Snímky byly pořízeny na SEM FEI Verios 460L v prostorách CEITEC.

U všech připravovaných vzorků bylo vždy po skončení dané části výroby změřeno přehledové XPS spektrum. Pro jeden vybraný vzorek je toto spektrum zobrazeno na Obrázku 5.11. Černá křivka zobrazuje, jak vypadá spektrum čistého substrátu po 12ti hodinách žíhání. Jediné zřetelné píky, které se ve spektru objevují musí zákonitě pocházet pouze z prvků, které jsou součástí substrátu. Jedná se o píky Si 2s (100 eV), Si 2p (150 eV) a také pík O 1s (530 eV). U hodnoty vazebné energie 1000 eV se objevuje také pík Augerova elektronu O-KLL.

Po depozici Ga (červená křivka), se v naměřeném spektru objeví jeho signifikantní píky. Zejména se jedná o pík Ga 2p_{3/2} a pík Ga 2p_{1/2}. Tyto píky se nacházejí na hodnotě vazebné energie přibližně 1120 eV, respektive 1150 eV. Na nízkých energiích se nachází ještě pík Ga 3d s velice slabým signálem. Slaběji se v naměřeném grafu objevuje také Augerův elektron Ga-LMM.

V posledním kroku bylo změřeno XPS spektrum finálních struktur (modrá křivka). Protože by na povrchu měly být vytvořeny GaN krystaly, objevuje se na pozici 400 eV zřetelný pík N 1s. Je také vidět, že působením nitridace se signál získaný z Ga stává intenzivnějším.

Pro zjištění potřebné délky nitridace Ga ostrůvků deponovaných 3 hodiny, byla na jednom z prvních vzorků zjišťována jeho postupná přeměna na krystaly GaN. To znamená, že vzorek byl nitridován v několika krocích, po kterých bylo vždy měřeno XPS spektrum.



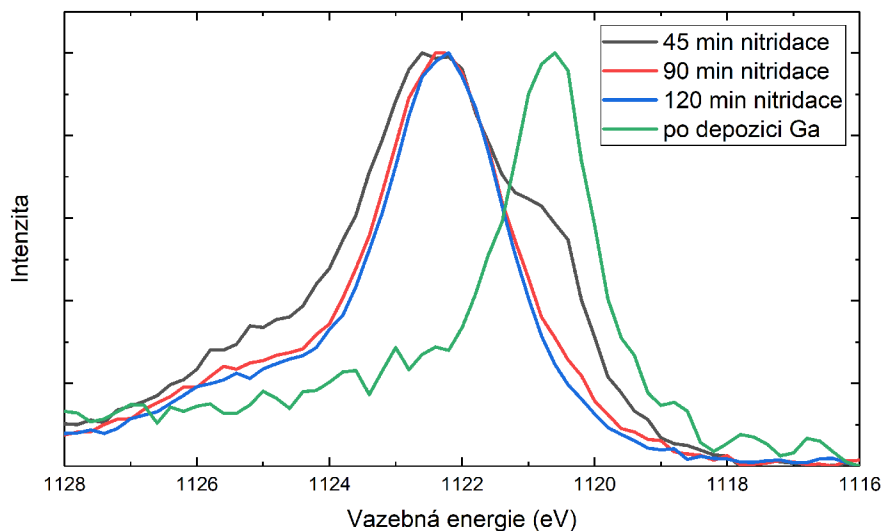
Obrázek 5.11: Přehledová XPS spektra pro 3 po sobě následující části tvorby krystalů GaN.

Takto mohl být sledován vývoj tvaru píku $\text{Ga } 2p_{3/2}$. Posouvání tohoto píku vlivem nitrídace je znázorněno na Obrázku 5.12. V grafu je vidět, že po 3 hodinách depozice Ga jsou na vzorku přítomny pouze vazby Ga-Ga. Pík této vazby má maximum v hodnotě vazebné energie 1120,6 eV. S rostoucí dobou nitrídace je patrné snižování podílu vazby Ga-Ga na vzorku vůči vazbě Ga-N. S tím je spojené přesouvání pozice píku až k hodnotě přibližně 1122,6 eV. Takto můžeme jednoduše rozeznat, zda je povrch vzorku stále pokryt částečně tekutými ostrůvky kovového Ga nebo je veškeré jeho množství přeměněno na GaN.

Z grafu vyplývá, že pro 3 hodiny depozice Ga, by mělo být dostatečné nitridovat vzorek přibližně 1,5 hodiny. Protože se ale i po 2 hodinách nitrídace tvar píku nepatrně změnil na jeho pravé straně, byla tato doba stanovena jako vhodná pro experimenty. Z tohoto grafu může být také patrné, že jakmile některý z uvedených parametrů změním, výsledek celého procesu se odpovídajícím způsobem změní. To například znamená, že budeme-li deponovat gallium při nižším atomárním toku, zkrátí se ve stejném poměru i doba jeho nitrídace.

5.3. Depozice GaN na grafenový substrát

Výroba vzorků GaN na grafenové vrstvě a substrátu Si s 280 nm vrstvou SiO_2 , byla realizována spojením již diskutovaných předchozích výrobních postupů. Byl použit grafen vyrobený na měděné fólii, který byl přenesen na křemíkový substrát. Tento substrát byl



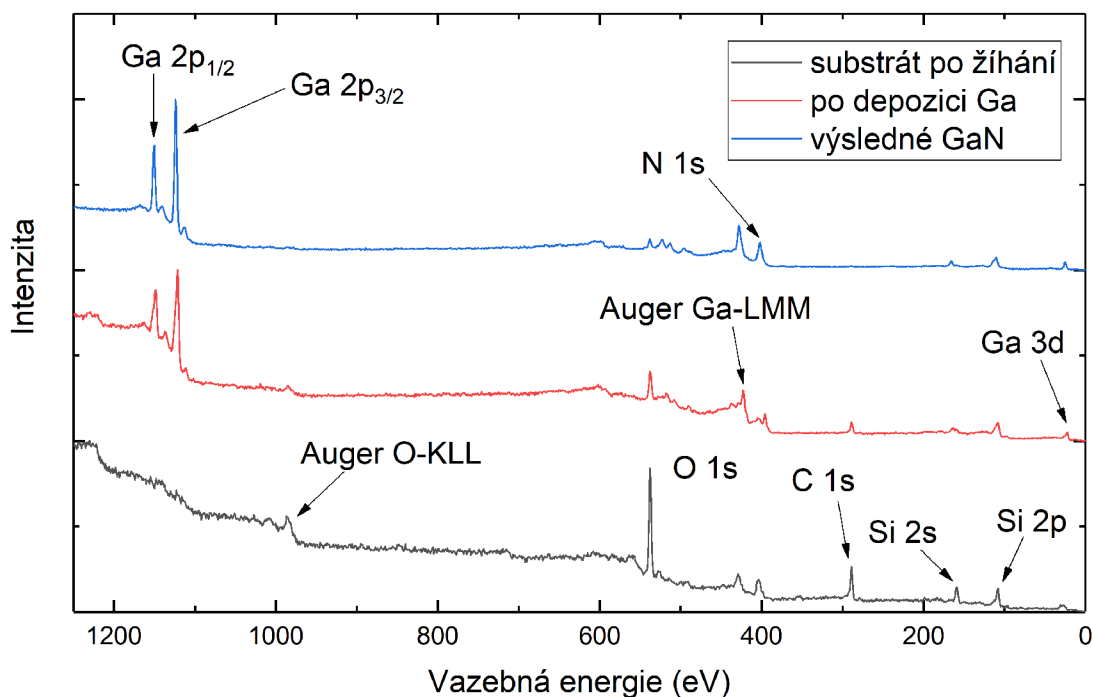
Obrázek 5.12: Naměřená XPS spektra píku Ga 2p_{3/2} pro různé doby nitridace. S rostoucí dobou nitridace je vidět mizící pík vazby Ga-Ga a zvýrazňující se pík vazby Ga-N.

poté vložen do vakuové aparatury a po dobu 12 hodin byl žhán při teplotě $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, aby došlo k jeho vyčištění. Následně na něj bylo po dobu 3 hodin deponováno Ga při toku atomů $I_f = 200\text{ nA}$. Vytvořené ostrůvky Ga byly poté 2 hodiny nitridovány pro vznik GaN krystalů.

Pomocí XPS bylo stejně jako v předešlých případech překontrolováno, jak se mění chemická struktura vzorku. Z toho důvodu byla spektra měřena opět po každé části výroby. Naměřená přehledová spektra jsou zobrazena na Obrázku 5.13.

Na přehledovém spektru měřeném po žhání vzorku (černá křivka) je zřetelný C 1s s maximem vazebné energie přibližně v hodnotě 288 eV. Tento pík tedy potvrzuje přítomnost grafenové vrstvy na vzorku. Zbývající křivky znázorňují chemické složení povrchu po depozici Ga a po vytvoření krystalů GaN. Je zajímavé si povšimnout, že po vytvoření GaN (modrá křivka) se ve spektru již nevyskytuje signál získaný od uhlíkových atomů. Tento signál je ale pouze díky hustému pokrytí GaN a z ní plynoucí vysoké intenzity Ga píků potlačen.

Po depozici GaN bylo změřeno Ramanovo spektrum těchto vzorků. Snímek z elektronového mikroskopu (Obrázek 5.14(a)) názorně ukazuje jak vypadá rozhraní mezi místy s GaN krystaly nadeponovanými na grafenu a čistým grafenem. Na Obrázku 5.14(b) jsou vidět místa v optickém mikroskopu, ve kterých byla tato spektra měřena. Pro měření prvního spektra byl vybrán roh vzorku pouze s grafenem. Při depozici byl tento okraj zakryt kovovým plíškem a nedošlo zde tudíž k růstu GaN. Druhé místo bylo vzhledem s celkovému pokrytí vzorku krystaly GaN zvoleno libovolně. Přiložené grafy zobrazují, jak se vůči sobě změnila spektra uhlíkových píků typických pro grafen v obou měřených místech.

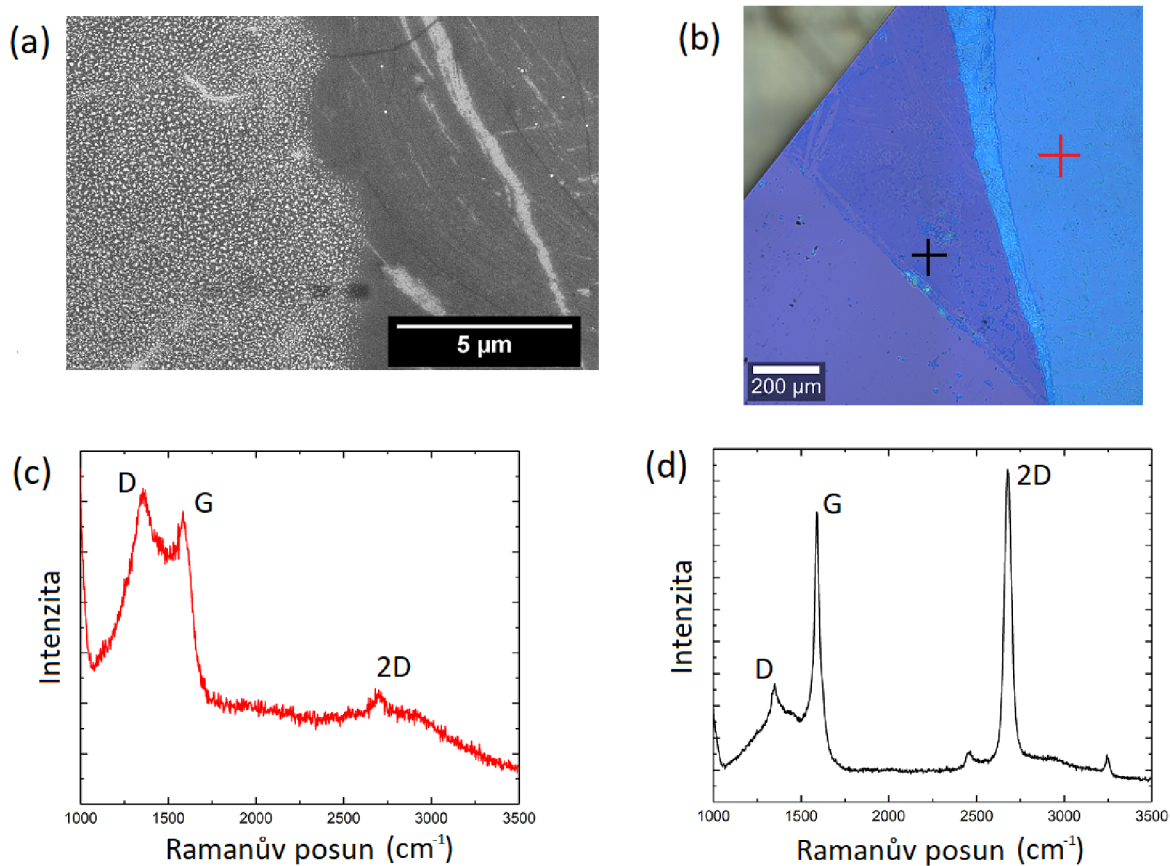


Obrázek 5.13: Přehledové XPS spektrum pro vybraný vzorek s GaN krystaly vytvořenými na substrátu Si s 280 nm vrstvou SiO₂ a CVD grafenem.

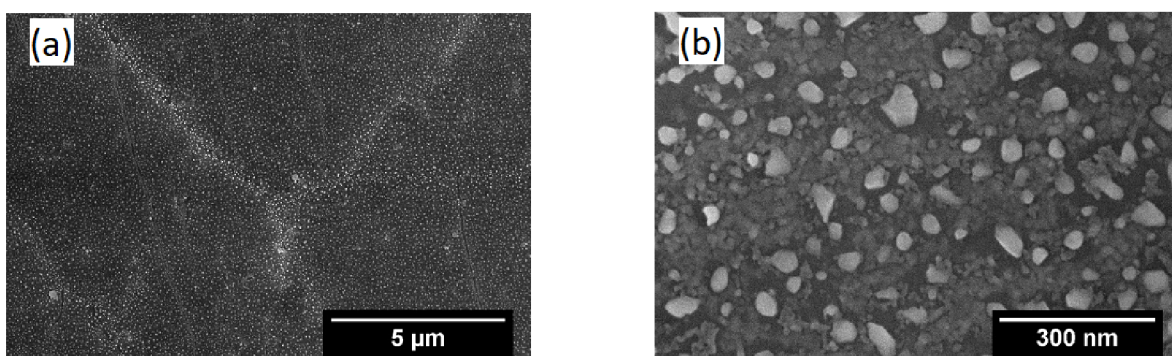
Místo kde se nachází pouze vrstva grafenu (Obrázek 5.14(d)), vykazuje podle velikosti D píku jistý počet defektů. Ty mohly vzniknout při manipulaci se vzorkem před depozicí GaN, ale může jednat také o částečně zanesený povrch nečistotami stejně tak i galliem. Obrázek 5.14(c) odpovídající druhému vybranému místu, zobrazuje Ramanovo spektrum grafenu, který je zakrytý vrstvou krystalů GaN. Díky tomu, že je jeho povrch hustě pokryt krystaly, došlo téměř k úplnému utlumení signálu získaného pro 2D pík. Zároveň se vzhledem k množství krystalů několika násobně zvýšila velikost D píku odpovídajícího defektům grafenu. Zvyšování intenzity D píku v obou případech je zřejmě také důsledek bombardace povrchu grafenu dusíkovými ionty, které grafen rozbíjejí.

Na snímcích z rastrovacího elektronového mikroskopu (Obrázek 5.15(a), (b)) je lépe vidět strukturu povrchu tohoto typu vzorků. Že je pod krystaly GaN opravdu grafen je patrné z Obrázku 5.15(a). Jasnější linie totiž představují hranice jednotlivých zrn grafenu. Protože je grafen v místech hranic zrn hrubší než jinde, poskytuje tak GaN výhodnější místa pro častější tvorbu krystalů. Obrázek 5.15(b) ukazuje povrch vzorku v detailu. Na první pohled je vidět, že nedochází k tak uspořádanému a jednotnému růstu krystalů jako v případě depozice na substrát bez grafenu.

Díky zvrásněnému povrchu grafenové vrstvy a také zbytkovým nečistotám vzniklým v důsledku přenosu na podpurný substrát je povrch vzorku daleko hrubší. Hrubý povrch znamená snížení možnosti migrace ostrůvků Ga. Následkem toho pak nedochází k vy-



Obrázek 5.14: (a) SEM obrázek zobrazuje rozhraní mezi částí vzorku pouze se CVD grafenem na substrátu Si s 280 nm vrstvou SiO₂ (pravá část obrázku) a částí s vytvořenými GaN krystaly na grafenové vrstvě (levá část obrázku). (b) Obrázek z optického mikroskopu s místy, kde probíhalo měření Ramanových spekter. (c) Ramanovo spektrum CVD grafenu z místa pokrytého GaN krystaly. (d) Ramanovo spektrum CVD grafenu z místa bez GaN krystalů. Snímek (a) byl pořízen na SEM FEI Verios 460L v prostorách CEITEC.



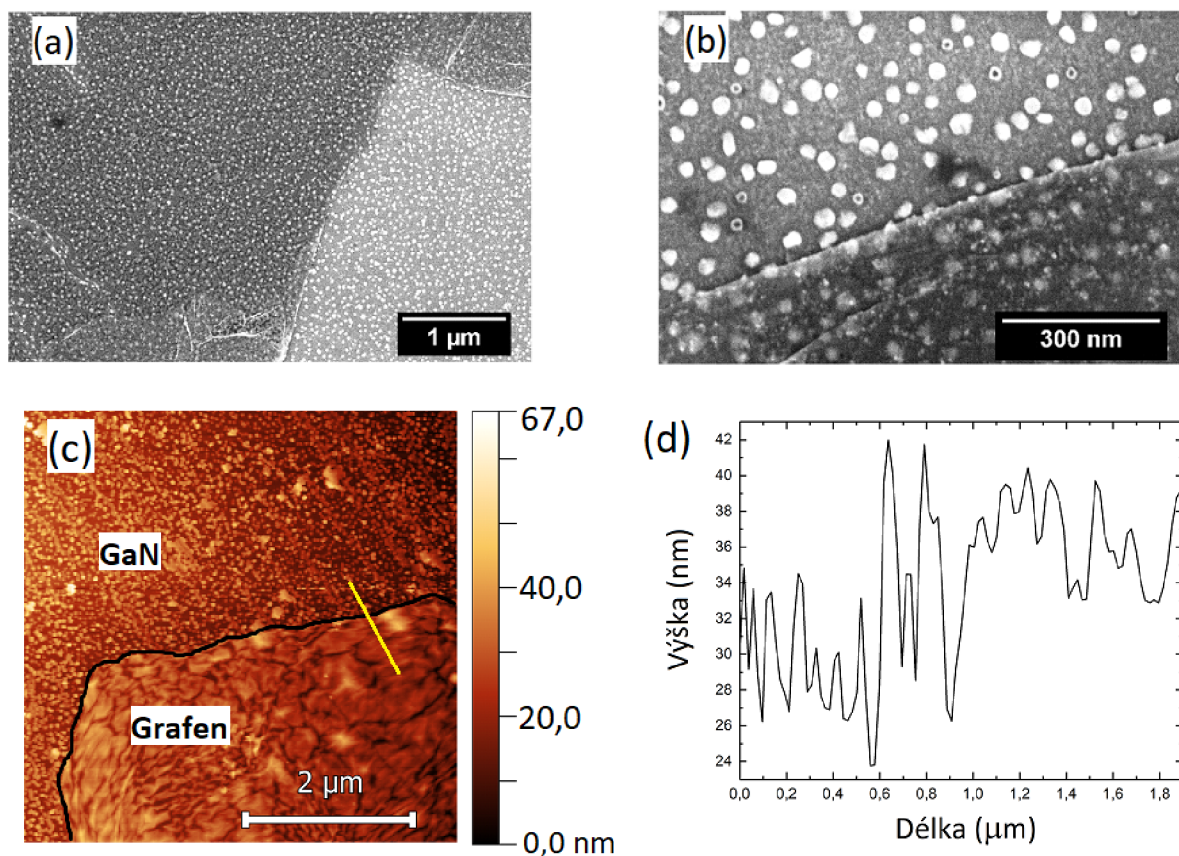
Obrázek 5.15: (a) SEM obrázek zobrazující strukturu povrchu vzorku s GaN krystaly vyrobenými na CVD grafenu na substrátu Si s 280 nm vrstvou SiO₂. (b) Detail GaN krystalů vytvořených na grafenu. Snímky byly pořízeny na SEM FEI Verios 460L v prostorách CEITEC.

tvoření pouze velkých GaN krystalů, ale povrch je pokryt také velkým množstvím daleko menších krystalů.

5.4. Grafen přenesený na povrch GaN krystalů

V předcházejících kapitolách byly již diskutovány vyrobené vzorky, kdy grafen byl nejprve přenesen na křemíkový substrát a teprve až na něj byly vyrobeny GaN krystaly. V rámci hlubšího poznání těchto dvou struktur se zrodila myšlenka obrátit jejich pořadí, tedy pokrýt GaN krystaly vrstvou grafenu.

Na substrátu Si (100) byly nejprve vytvořeny krystaly GaN, tak jak již bylo popsáno v kapitolách 5.2 a 5.2.1. Po této depozici byl na povrch vzorku přenesen grafen ještě s podpurnou vrstvou PMMA. Protože GaN je velmi chemicky stabilní a odolný, je vrstva PMMA odleptána pomocí acetonu až po přenesení na daný substrát. Tímto postupem se vytvoří struktura povrchu znázorněná na Obrázku 5.16(a).



Obrázek 5.16: (a) SEM obrázek zobrazující strukturu povrchu vzorku s GaN krystaly vyrobenými na substrátu Si(100) s 2 nm nativní vrstvou SiO₂, které jsou pokryty přeneseným CVD grafenem. (b) Detail rozhraní mezi částí vzorku s odhalenými GaN krystaly a krystaly pokrytými vrstvou grafenu. (c) AFM měření morfologie rozhraní. (d) Profil povrchu vedený vyznačenou linií na obrázku (c) přes rozhraní dvou částí vzorku. Snímky (a), (b) byly pořízeny na SEM FEI Verios 460L v prostorách CEITEC.

Tento snímek tvoří dvě různé části, které reprezentují odlišnou morfologii vzorku. Tmavá část obrázku je tvořena krystaly GaN, které jsou pokryty tenkou vrstvou přeneseného grafenu. Světlejší část obrázku naopak reprezentuje krystaly GaN vytvořené pouze na povrchu Si(100), které tedy nejsou nijak zakryty. Obrázek 5.16(b) zobrazuje větší přiblížení povrchu vzorku, aby bylo patrné, jak jsou některé krystaly GaN překryty. Měření z AFM (Obrázek 5.16(c), Obrázek 5.16(d)) ukazuje morfologii povrchu vzorku právě v místě rozhraní obou vzniklých částí. Je z nich jasně patrný nárůst výšky vzorku, při přechodu z krystalů GaN na povrch grafenu. Zvlnění profilu je dáno ohybem grafenu na jednotlivých krystalech a jeho kopírování předchozí struktury.

5.5. Pokrytí GaN ostrůvky Ga

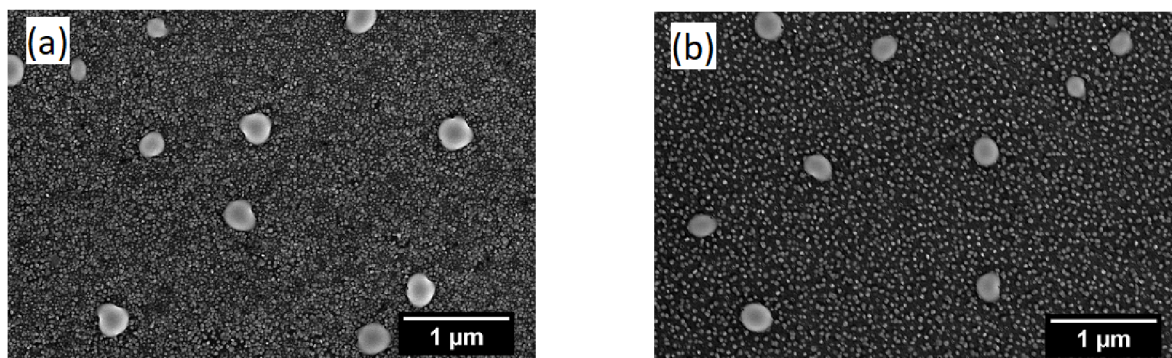
Krystaly GaN obohacené o nové ostrůvky Ga na jejich povrchu byly vyrobeny se snahou o zesílení fotoluminiscence GaN. Výsledky těchto experimentů budou popsány v následující kapitole.

5.5.1. Ga na povrchu krystalů GaN na Si

Tyto vzorky vznikaly obdobným způsobem jako vzorky již vyrobené. Nejprve bylo na substrát nanášeno Ga po dobu 3 hodin při toku atomů $I_f = 200$ nA. Teplota substrátu byla při depozici $T = 290$ °C. Vzniklé ostrůvky byly poté 2 hodiny nitridovány za standardně používaných podmínek pro vznik dusíkových iontů – hustota proudu svazku $J = 1,6$ $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ a teplota substrátu $T = 240$ °C. Jakmile byla přeměna Ga na GaN hotova, mohlo se na vytvořené krystaly nanést další Ga. Jak bylo totiž řečeno v sekci 4.1.1, velikost Ga částic může významně ovlivnit fotoluminiscenční vlastnosti vyrobených struktur. Emitované fotony se totiž dokáží vázat s lokalizovanými povrchovými plazmony Ga. Ostrůvky Ga tak podle své velikosti mohou zlepšovat výslednou intenzitu fotoluminiscence.

Jelikož jsme chtěli dosáhnout různé velikosti Ga nanočástic, byla pro několik vzorků zvolena různá doba jeho depozice při zachování stejného toku atomů z efúzní cely ($I_f = 200$ nA) jako u původní depozice Ga. Teplota substrátu byla stanovena na $T = 300$ °C. Depozice Ga pak probíhala okamžitě po dokončení tvorby GaN po následující dobu: 30 a 60 minut.

Výsledná morfologie povrchu vzorků je vidět na Obrázku 5.17. Jelikož gallium je tekutý kov, jeho depozicí dojde k rozprostření po několika okolních krystalech. Protože oba vzorky byly vytvořeny při stejné teplotě substrátu, je hustota pokrytí povrchu ostrůvky Ga téměř totožná. Hlavním rozdílem, který je částečně patrný z těchto snímků, je velikost vytvořených ostrůvků s ohledem na různou dobu depozice Ga. Jejich velikost se ovšem neliší dvojnásobně jak by se podle doby depozice dalo očekávat.



Obrázek 5.17: SEM obrázky zobrazující strukturu povrchu vzorku s GaN krystaly vyrobenými na substrátu Si(100) s 2 nm nativní vrstvou SiO₂, které jsou pokryty přeneseným Ga klastry. Depozice probíhala v případě (a) 60 minut, a v případě (b) 30 minut. Snímky byly pořízeny na SEM FEI Verios 460L v prostorách CEITEC.

Experimenty s dodatečnou depozicí ostrůvků Ga byly realizovány také na vzorky s GaN krystaly, jež byly před jejich depozicí Ga vystaveny atmosféře. Gallium na ně bylo následně deponováno při různých teplotách substrátu. To proto, abychom zjistili jak hustota pokrytí povrchu substrátu společně s velikostí ostrůvků, bude ovlivňovat zesilování fotoluminiscence. Protože již byly vystaveny atmosférickému tlaku, mohlo dojít k částečné oxidaci povrchu. Zároveň povrch vzorku už není tak čistý a proto vzorky, které byly vystaveny atmosféře, mají ostrůvky Ga vytvořené při stejné teplotě menší než vzorky vytvořené bez porušení podmínek UHV. Gallium se totiž po povrchu hůře pohybuje, ulpívá na různých překážkách a nemůže se shlukovat do větších struktur. U těchto vzorků byla provedena série depozic při pokojové teplotě a při teplotách $T = 100\text{ °C}$, $T = 200\text{ °C}$, $T = 250\text{ °C}$ a $T = 300\text{ °C}$. Při variantách teplotní řady byly provedeny časové experimenty jako v předcházejícím odstavci: Ga bylo deponováno 30 a 60 minut.

5.5.2. Ga na povrchu krystalů GaN na grafenovém substrátu

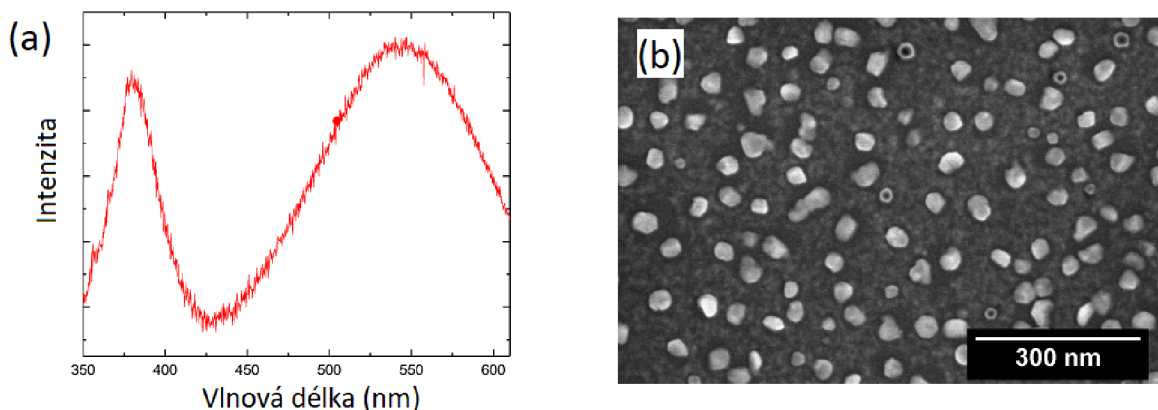
Na grafenový substrát, na kterém byly vyrobeny krystaly GaN, bylo stejným způsobem jako v předchozí části 5.5.1 dodeponováno Ga. Na substrátu byly nejprve vytvořeny krystaly GaN za podmínek standardně používaných v předchozích kapitolách, aby byly získány vzorky jako na Obrázku 5.15. Tyto vzorky byly poté nejprve vystaveny atmosféře, aby s nimi mohla být provedena potřebná měření. Následně byly na krystaly GaN nanášeny částice Ga za různých teplotních podmínek, ale neměnných podmínek toku atomů. Byla provedena série depozic při teplotách $T = 200\text{ °C}$, $T = 250\text{ °C}$ a $T = 300\text{ °C}$. Depozice probíhala po dobu 60 minut ve všech případech a pro teplotu $T = 300\text{ °C}$ navíc po dobu 100 minut. Takto byly získány ostrůvky s různou velikostí a hustotou rozložení na povrchu substrátu.

6. Měření fotoluminiscence

Důležitou součástí této práce je studium fotoluminiscenčních vlastností vyrobených struktur. Toto studium navazuje na předchozí práci [104]. Fotoluminiscence byla teoreticky více popsána v kapitole 4. Při popisu vlastností GaN v kapitole 2.2 bylo řečeno, že šířka zakázaného pásu je při pokojové teplotě rovna přibližně 3,4 eV. Pro studium fotoluminiscence odpovídá tato hodnota vlnové délce $\lambda = 365$ nm. Proto byl pro vybuzení luminiscence GaN krystalů použit He-Cd laser, který pracuje v UV oblasti elektromagnetického spektra a má excitační vlnovou délku $\lambda = 325$ nm.

6.1. Fotoluminiscence GaN na křemíkovém substrátu

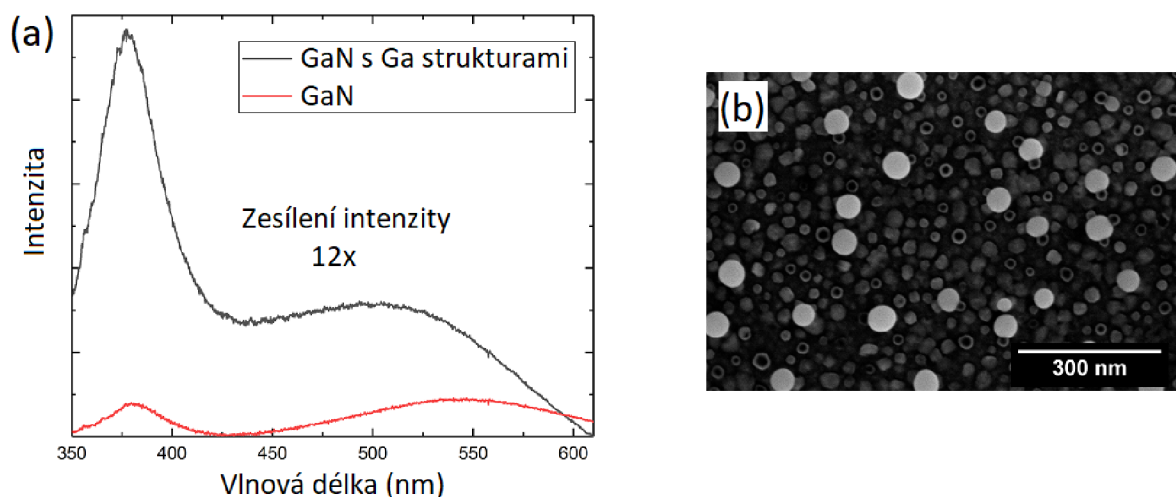
Vzorky na nichž byly vyrobeny pouze krystaly GaN při dodržování stejných depozičních podmínek (Obrázek 5.8), vykazovaly téměř stejná luminiscenční spektra. Reprezentativní příklad naměřeného spektra je vidět na Obrázku 6.1(a). Spektrum obsahuje dva píky charakteristické pro GaN. Užší pík s vlnovou délkou přibližně $\lambda = 365$ nm je ten, který odpovídá energii 3,4 eV a charakterizuje tak strukturu GaN. Pík žluté luminiscence s vlnovou délkou přibližně $\lambda = 530$ nm pochází z nečistot a defektů obsažených ve vyrobených krystalech. Je vidět, že i přes snahu vzorky před depozičními dostatečně vyčistit, se tento pík ve spektru i díky přítomným defektům stále objevuje.



Obrázek 6.1: (a) Typické fotoluminiscenční spektrum naměřené na krystalech GaN. (b) SEM obrázek zobrazující nanokrystaly GaN na povrchu substrátu. Snímek byl pořízen na SEM FEI Verios 460L v prostorách CEITEC.

Po změření fotoluminiscence byly tyto vzorky přeneseny opět do UHV aparatury a bylo na ně nadeponováno gallium. Výroba těchto vzorků je popsána v části 5.5.1. Na Obrázku 6.2(a) je vidět ilustrativní výsledek fotoluminiscenčního měření na tomto typu struktury. Její podoba je vidět také na Obrázku 6.2(b). Ze zobrazeného grafu, který srovnává měření před a po depoziční Ga ostrůvků je vidět, že intenzita spektra naměřeného po depoziční GaN

nanokrystalů je velice malá. Když ovšem na tyto krystaly nanese další struktury Ga, dochází k několikanásobnému zesílení intenzity. Zdá se tedy, že ostrůvky kovového Ga pomocí plazmonové vazby zesilují elektromagnetické pole, kterým jsou díky dopadajícímu záření excitačního laseru obklopeny. Fotony, které jsou deexcitací elektronů emitovány, jsou svázány s lokalizovanými povrchovými plazmony Ga. Povrchové plazmony jsou v případě kombinace s GaN vybudeny na vlnových délkách odpovídající UV rozsahu. Díky tomuto navázání fotonů s plazmony dochází k násobnému zesílení detekované intenzity.

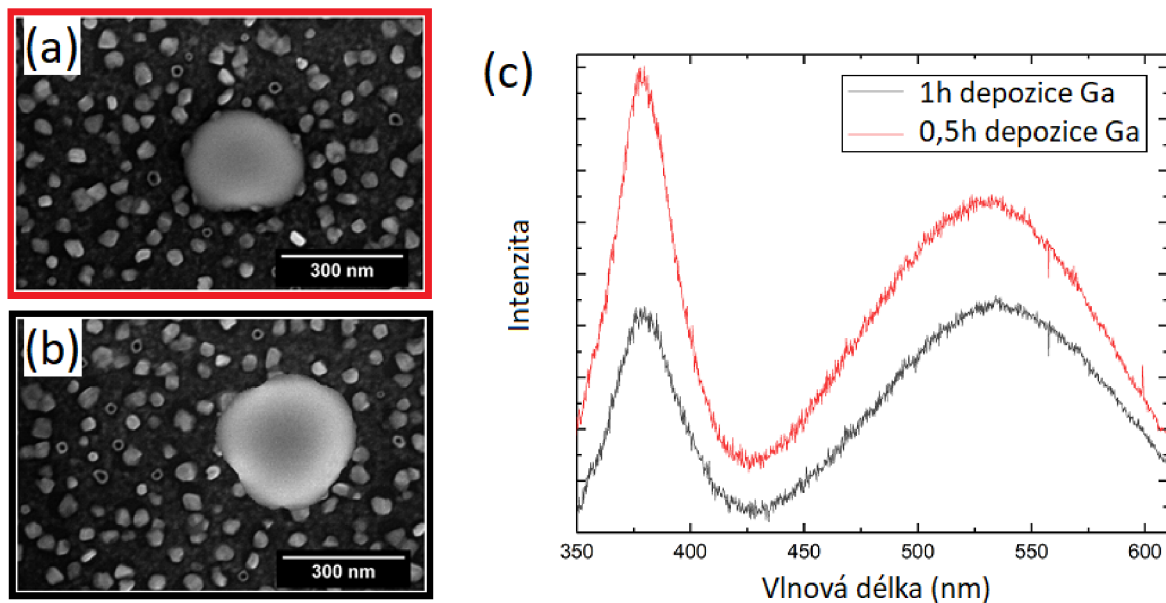


Obrázek 6.2: (a) Ilustrativní naměřené fotoluminiscenční spektrum vzorku ukazující zesílení intenzity po přidání Ga struktur na povrch GaN krystalů. (b) SEM obrázek zobrazující deponované Ga na povrchu GaN krystalů při teplotě $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 60 minut. Snímek byl pořízen na SEM FEI Verios 460L v prostorách CEITEC.

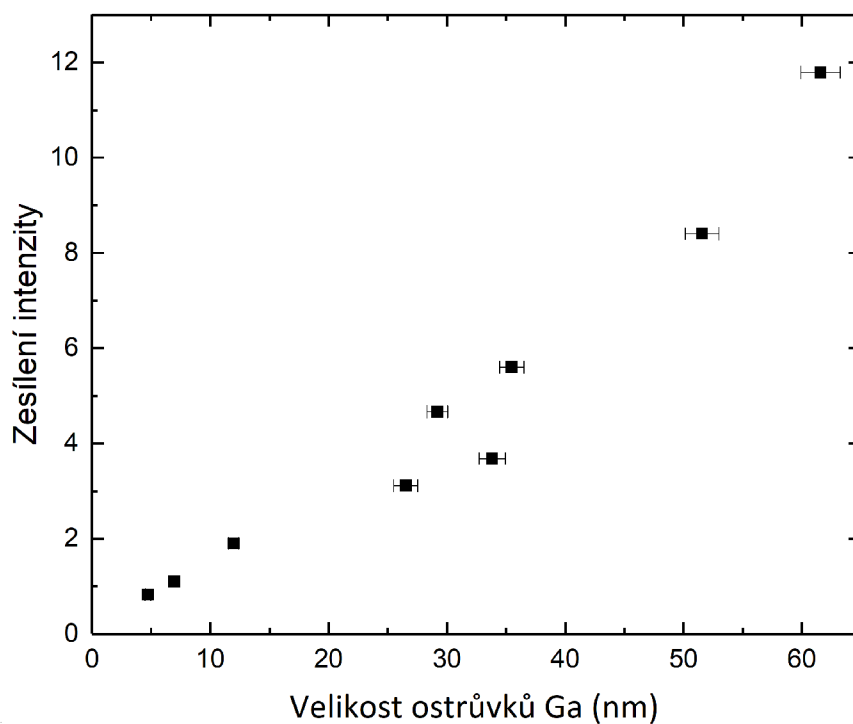
Obrázek 6.3 zobrazuje dva různé vzorky, které byly vyrobeny bez porušení vakua a liší se pouze dobou depozice. Na vzorek zobrazený na Obrázku 6.3(a) bylo deponováno Ga po dobu 30 minut při teplotě substrátu $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Obrázek 6.3(b) ukazuje vzorek, na který bylo při teplotě $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ deponováno Ga podobu 60 minut. Na těchto vzorcích se začíná potvrzovat, že velikost ostrůvků Ga má markantní vliv na výslednou fotoluminiscenci. Obrázek 6.3(c) zobrazuje naměřená fotoluminiscenční spektra obou diskutovaných vzorků. Z přiložených snímků je patrné, že Ga na prvním vzorku tvoří menší struktury, které jsou pro fotoluminiscenční zesílení výhodnější (červená křivka Obrázek 6.3(c)).

Zesilování fotoluminiscence vlivem různé velikosti struktur Ga ještě více potvrzují naměřená data z ostatních vytvořených vzorků. Tyto data jsou vynesena do grafu znázorněném na Obrázku 6.4. Bylo zjištěno, že gallium jenž bylo na krystaly deponováno při pokojové teplotě, výslednou fotoluminiscenci nezvyšuje, ale naopak nepatrně snižuje.

V tomto případě je totiž vzorek pokryt velkým množstvím malých ostrůvků Ga, které zřejmě omezují možnost GaN emitovat záření do svého okolí tím jak krystaly překrývají. Od tohoto prvního bodu grafu je z průběhu dalších naměřených dat vidět zásadní věc.

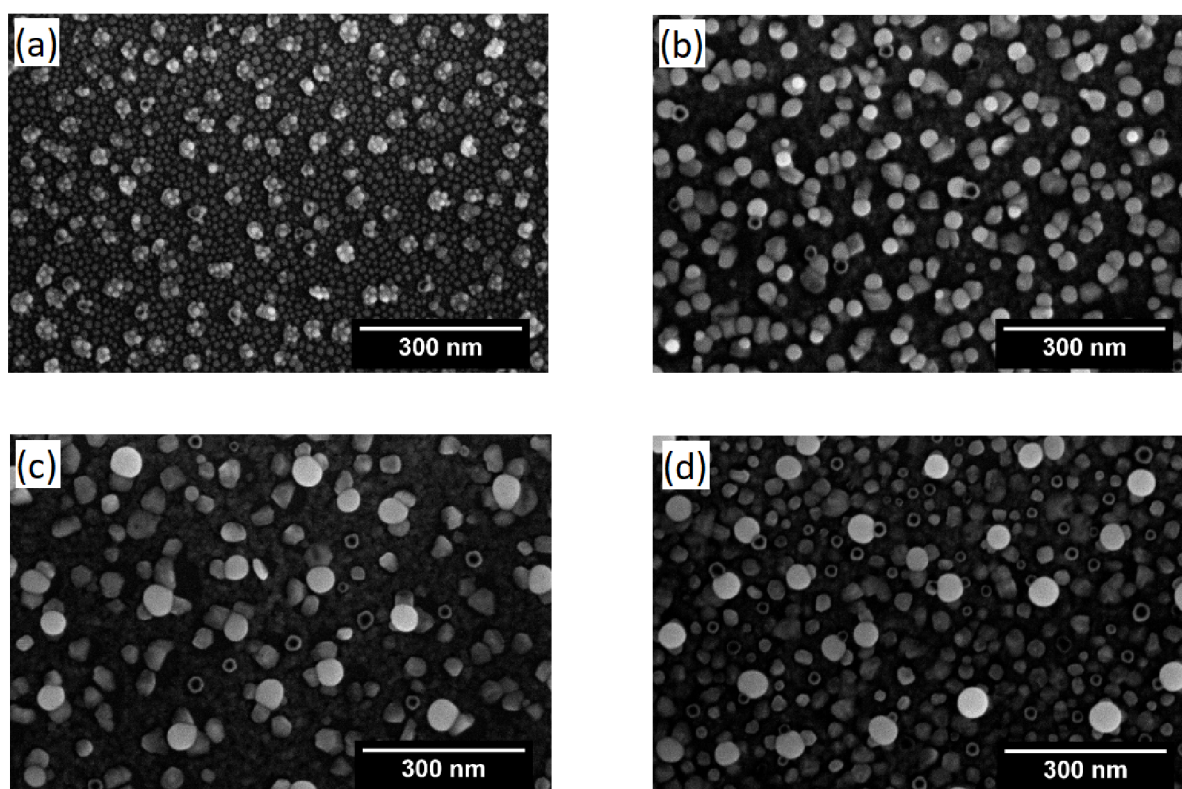


Obrázek 6.3: (a) SEM obrázek zobrazující deponovaný ostrůvek Ga na povrchu GaN krystalů při teplotě $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 30 minut. (b) Deponovaný ostrůvek Ga při teplotě $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 60 minut. (c) Naměřené fotoluminiscenční spektrum vzorků (a), (b). Snímky (a), (b) byly pořízeny na SEM FEI Verios 460L v prostorách CEITEC.



Obrázek 6.4: Graf zobrazující zesílení intenzity fotoluminiscence v závislosti na velikosti ostrůvků Ga.

S rostoucí velikostí ostrůvků Ga na povrchu vzorku dochází k postupnému zesilování intenzity emitovaného záření. Když mají ostrůvky průměr přibližně 12 nm, je intenzita luminiscence oproti původní hodnotě zesílena dvojnásobně. Při velikosti 35 nm je zesílení šestinásobné a při velikosti 60 nm je zesílení již dvanáctinásobné. Z tohoto grafu je možné vidět, že s rostoucí velikostí struktur Ga je velikost zesílení původně naměřené hodnoty čistých krystalů GaN zvyšována přibližně s lineárním průběhem. Dá se ale očekávat, že v jistém bodě nastane obrat a zvětšující se velikost ostrůvků bude mít opačný vliv na zesílení. S nadále narůstající velikostí ostrůvků bude postupně docházet ke zmenšování velikosti zesílení intenzity. Ukázka několika struktur s různou velikostí galliových ostrůvků na povrchu GaN krystalů, na kterých bylo měřeno zesilování intenzity detekovaného záření je zobrazena na Obrázku 6.5.

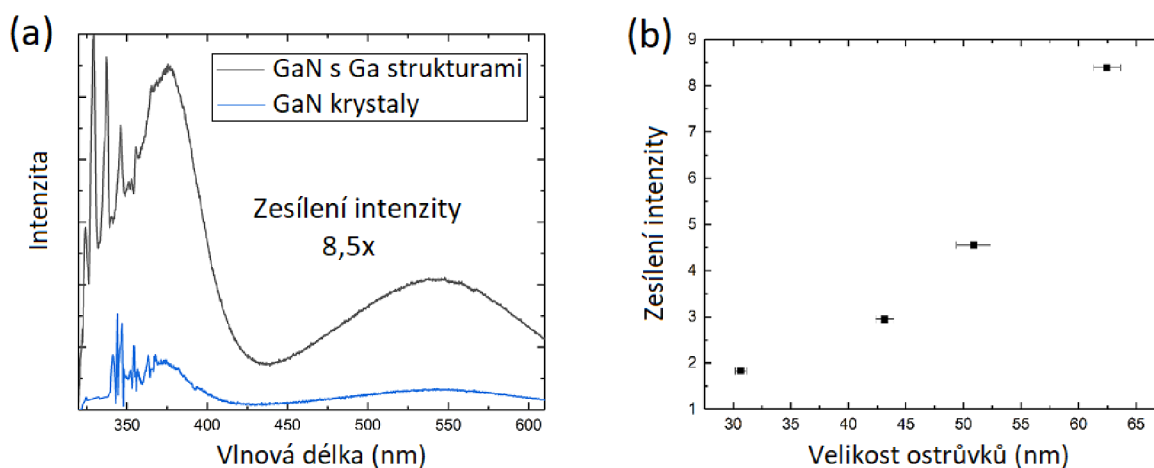


Obrázek 6.5: SEM snímky zobrazující různé velikosti deponovaných ostrůvků Ga na povrchu GaN krystalů vytvořených na substrátu Si (100) s 2 nm vrstvou SiO₂. Velikost ostrůvků Ga na snímcích je následující: (a) 12 nm, (b) 35 nm, (c) 51 nm a (d) 60 nm. Snímky byly pořízeny na SEM FEI Verios 460L v prostorách CEITEC.

V dřívější práci [104] bylo zjištěno, že při vhodných podmínkách je možné takto zvýšit intenzitu luminiscence přibližně až devadesátkrát. Vhodnými podmínkami je myšlena také hustota ostrůvků, které se na povrchu vzorku utvoří. Nejde tedy pouze o jejich správně zvolenou velikost, ale zejména také o jejich četnost. Větší množství ostrůvků Ga více zesiluje měřenou luminiscenci.

6.2. Fotoluminiscence GaN na grafenovém substrátu

Fotoluminiscence byla studována také na vzorcích s grafenovým substrátem vyrobených nejprve v kapitole 5.3, a následně také na dokončených strukturách, jejichž výroba byla popsána v kapitole 5.5.2. Podobně jako tomu bylo u křemíkového substrátu, i zde byl pozorován podobný jev zesilování intenzity při srovnání spekter před depozicí Ga struktur a po ní. Graf na obrázku 6.6(a) názorně ukazuje k jakému zesílení intenzity došlo po 120 minutové depozici Ga ostrůvků na povrch předem vyrobeného vzorku. Spektra jsou částečně narušována interferencí, která zřejmě vzniká mezi 280 nm vrstvou SiO₂ a grafenem. Odečtem pozadí se jich lze částečně zbavit, ale protože struktura GaN s Ga ostrůvky zesiluje celkovou intenzitu oproti surovému substrátu, nelze tyto píky zcela odstranit. Podle grafu na Obrázku 6.6(b) je zřejmé, že s měnící se velikostí ostrůvků Ga na povrchu vzorku opět dochází k narůstání měřené intenzity.

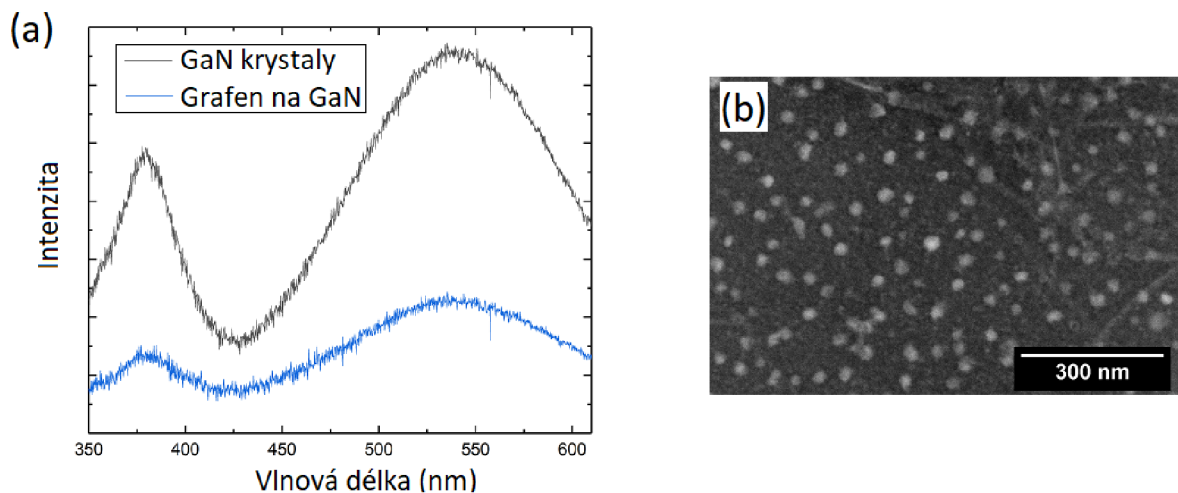


Obrázek 6.6: (a) Ilustrativní naměřené fotoluminiscenční spektrum vzorku s grafenovým substrátem ukazující zesílení intenzity po přidání Ga struktur na povrch GaN krystalů. (b) Graf zobrazující zesílení intenzity fotoluminiscence v závislosti na velikosti vytvořených ostrůvků Ga.

Když porovnáme oba grafy Obrázek 6.5 a Obrázek 6.6(b), je vidět že pro stejnou velikost ostrůvků je v případě grafenové vrstvy dosaženo menšího zesílení. Může to být způsobeno tím, že grafenová vrstva částečně zeslabuje celkovou intenzitu záření, které je v GaN krystalech vybuzeno. I když zesílení není zcela shodné s předcházejícím substrátem, je i toto zesílení velmi výrazné a potvrzuje tak potenciál použití galliových částic pro zesilování luminiscence. Výhoda těchto vzorků je ovšem ta, že substrát tvoří vodivý grafen. Proto by bylo možné takovéto struktury využít například i pro výrobu senzorů.

Na Obrázku 6.7(a) je vidět fotoluminiscenční spektrum struktury, kdy jsou krystaly GaN zakryty vrstvou grafenu (Obrázek 6.7(b)). Tento vzorek byl vyroben v kapitole 5.4. Překrytím nanokrystalů GaN grafenem nedošlo k potlačení pouze nežádoucí žluté luminiscence. Žlutá luminiscence totiž limituje použití v polovodičových zařízeních. Jejím

odstraněním, by mohly vzniknout přístroje s lepšími vlastnostmi. Jak je vidět v grafu na Obrázku 6.7(a), díky vrstvě grafenu na povrchu GaN byla snížena intenzita luminiscence celého naměřeného spektra. V místech kde je vrstva grafenu tak dochází ke zhasínání fotoluminiscence GaN nanokrystalů.



Obrázek 6.7: (a) Fotoluminiscenční spektra GaN krystalů zobrazující měření před přenesením grafenu a po něm. (b) SEM obrázek zobrazující strukturu povrchu vzorku s GaN krystaly pokrytými CVD grafenem. Snímek byl pořízen na SEM FEI Verios 460L v prostorách CEITEC.

Závěr

Cílem této práce bylo provést depozice GaN nanokrystalů na substrát Si (100) s nativní 2 nm vrstvou SiO₂ a také na grafenový substrát a po jejich vytvoření je dodatečně pokryt dalšími ostrůvky Ga. Hlavní prioritou bylo zjistit, zda v takovém případě dochází k posílení fotoluminiscence v porovnání se samotně vytvořenými nanokrystalů GaN. Příprava těchto vzorků sestává z několika částí mezi něž patří: výroba grafenu, depozice Ga, post-nitridace těchto struktur a opětovná depozice Ga.

Teoretická část je rozdělena na čtyři stěžejní kapitoly. V první kapitole je popsán nejprve grafen. Jaké jsou jeho vlastnosti, jak je vyráběn nebo jak dochází k jeho charakterizaci. V další kapitole je obecně rozebrán popis a charakteristika Ga a GaN a také způsoby jeho výroby. Na několika příkladech bylo následně doloženo, kde všude je možné se setkat s GaN v reálném použití. Třetí kapitola se pak zabývá spojením obou zmíněných materiálů - GaN a grafenu - do jednoho rozhraní. Spojením těchto materiálů můžeme kombinovat výborné vlastnosti obou struktur a tím získat nové uplatnění. Následující kapitola se nejprve stručně zabývá popisem luminiscenčních jevů jakožto i fotoluminiscencí GaN. V posledních letech stále roste zájem o výzkum pozitivního vlivu kovových nanočástic na vlastnosti jiných materiálů tedy i GaN. Je proto zmíněno, že různými nanočásticemi můžeme zlepšovat jednak signál Ramanovy spektroskopie, ale také fotoluminiscenci, na kterou jsem se v diplomové práci zaměřil i já.

Experimentální část je rozdělena na dvě kapitoly. První z nich je zaměřena na výrobu vzorků různých typů a jejich charakterizaci. Nejdříve je uveden proces přípravy grafenu, který byl vyroben na měděné fólii pomocí metody CVD ve vysokoteplotní peci na Ústavu fyzikálního inženýrství na Fakultě strojního inženýrství VUT. Na fólii s vrstvou grafenu byla nanasena vrstva PMMA, aby mohl být grafen přenesen na substrát Si s 280 nm vrstvou SiO₂, který byl použit pro další účely. Vlastnosti vyrobeného grafenu jsem na obou substrátech také charakterizoval pomocí různých metod - XPS, SEM, AFM či Ramanovy spektroskopie. Tyto měření sice ukázaly, že grafen není ve všech místech vyroben ve stejné kvalitě, ale z celkového pohledu je výsledek více než dostačující.

V další části této kapitoly jsem rozebíral podmínky pro depozici Ga a následný vznik nanokrystalů GaN pomocí post-nitridačního procesu. Vzorky s GaN nanokrystalů byly vyrobeny na obou typech požadovaných substrátů: na Si(100) s 2 nm vrstvou SiO₂ a také na grafenový substrát. Mezi jednotlivými kroky depozice byla prováděna kontrola tvorby struktur pomocí XPS měření, aby se potvrdilo, že dochází k vytvoření nanokrystalů GaN na povrchu vzorků. Vyrobené vzorky byly následně také charakterizovány pomocí SEM, AFM či Ramanovy spektroskopie. Proces vzniku struktur požadovaných pro zkoumání fotoluminiscenčních vlastností byl dokončen nadeponováním nových struktur Ga na vyrobené GaN nanokrystalů. Toto Ga bylo deponováno dvěma přístupy. Prvním z nich byla depozice okamžitě po dokončení tvorby GaN nanokrystalů. Při druhém postupu byly vzorky

s GaN krystaly vystaveny atmosferickému tlaku a až za několik dnů na ně bylo nadeponováno Ga. Byl vyroben také vzorek, v jehož případě byl grafen přenesen na substrát až po depozici GaN nanokrystalů. Tento vzorek byl vyroben, abychom experimentálně zjistili, jaký bude mít grafenová vrstva vliv na fotoluminiscenční charakteristiku v případě, že bude vzorek vyroben v obráceném sledu.

Ve druhé kapitole experimentální části a zároveň poslední kapitole této práce jsou detailně rozebírány výsledky, kterých bylo dosaženo při měření fotoluminiscence u vyrobených vzorků. Tato měření probíhala pomocí UV laseru s vlnovou délkou $\lambda = 325$ nm. Na vyrobených vzorcích byla nejprve změřena fotoluminiscence pouze s nanokrystaly GaN. Tyto vzorky vykazovaly pro všechny případy téměř stejná luminiscenční spektra a proto mohly být další výsledky dobře porovnány. Jakmile bylo na tyto vzorky nanášeno další gallium byla opět změřena fotoluminiscenční spektra.

Ze získaných výsledků bylo zjištěno, že pomocí velikosti vytvořených ostrůvků Ga je možné ovlivňovat zesilování luminiscence GaN krystalů. Se zvyšující se velikostí struktur Ga se úměrně zvyšuje také zesilovaná intenzita. Toto zjištění bylo poté potvrzeno také pro případ grafenového substrátu. Ten sice zvyšoval intenzitu slaběji, ale má tu výhodu, že obsahuje vodivou vrstvu grafenu a jako podložní substrát může být proto použit například pro výrobu citlivějších senzorů.

Získané výsledky jsou důležitým krokem pro další studium zesilování fotoluminiscence pomocí galliových částic a měla by tak tomuto tématu být věnována ještě další pozornost.

Literatura

- [1] Akasaki, I., Amano, H. and Nakamura, S., Efficient blue light-emitting diodes leading to bright and energy-saving white light sources. *Nature Physics*, 10, 2014, p. 791-799.
- [2] Geim, A. K. and Novoselov, K. S.: The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3), 2007, p. 183-191.
- [3] Wallace P.R., The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9), 1947, p. 622-634.
- [4] Novoselov K.S., Geim A.K, Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., et al., Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 2004, p. 666-669.
- [5] Nair R.R., Blake P., Grigorenko A.N., et al., Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881), 2008, p. 1308.
- [6] Bolotin K.I., Sikes K.J., Jiang Z., et al., Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9-10), 2008, p. 351-355.
- [7] Huang, H., et al., Graphene-based sensors for human health monitoring. *Frontiers in Chemistry*, 7, 2019, p. 399.
- [8] Lee C., Wei X., Kysar J.W., et al., Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887), 2008, p. 385-388.
- [9] Ramírez, J. et al., Metallic Nanoislands on Graphene for Biomechanical Sensing. *ACS omega*, 5(26), 2020, p.15763-15770.
- [10] Lee, H., Paeng, K. and Kim, I.S., A review of doping modulation in graphene. *Synthetic metals*, 244, 2018, p. 36-47.
- [11] Zhen, Z. and H. Zhu, *Graphene*. Academic Press, 2018, ISBN 978-0-12-812651-6, p. 1-12.
- [12] Wang, X., Narita, A. & Müllen K., Precision synthesis versus bulk-scale fabrication of graphenes. *Nature Reviews Chemistry*, 2(1), 2017.
- [13] Bhuyan, Md., Uddin Md., Islam Md., Bipasha F. & Hossain S, Synthesis of graphene. *International Nano Letters*, 6(2), 2016, p. 65-83.
- [14] Yazdi G, Iakimov T. and Yakimova R., Epitaxial Graphene on SiC: A Review of Growth and Characterization. *Crystals*, 6(5), 2016, p. 53.
- [15] Shi, Q., Tokarska K., Ta, H. Q., et al., Substrate developments for the chemical vapor deposition synthesis of graphene. *Advanced Materials Interfaces*, 7, 2020.

- [16] Zhang, Y., Zhang, L., & Zhou, C., Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. *Accounts of Chemical Research*, 46(10), 2013, p. 2329–2339.
- [17] Mareš, P., *Depozice Ga a GaN nanostruktur na křemíkový a grafenový substrát*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2014.
- [18] Bumbrah, G. S., and Sharma, R. M., Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, 6(3), 2016, p. 209–215.
- [19] Dong, L.-X., and Chen, Q., Properties, synthesis, and characterization of graphene. *Frontiers of Materials Science in China*, 4(1), 2010, p. 45–51.
- [20] Ferrari, A. C., Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1-2), 2007, p. 47–57.
- [21] Procházka, P., *Příprava grafenu metodou CVD*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2012.
- [22] Skakalova, V., *Graphene: Properties, Preparation, Characterisation and Devices*. Woodhead Publishing Ltd., 2014, ISBN 978-0857099334.
- [23] Takahashi, K., et al., In situ scanning electron microscopy of graphene growth on polycrystalline Ni substrate. *Surface science*, 606(7-8), 2012, p.728-732.
- [24] Faulds, K., Raman spectroscopy and regenerative medicine: a review. *Npj Regenerative Medicine*, 2(1), 2017, p.1.
- [25] Gray, F., Kramer, D. A., and Bliss, J. D., Gallium and Gallium Compounds. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2013.
- [26] Moskalyk, R. R., Gallium: the backbone of the electronics industry. *Minerals Engineering*, 16(10), 2003, p. 921–929.
- [27] Lu, F., Xiao, T., Lin, J., Ning, Z., Long, Q., Xiao, L., Chen, H., Resources and extraction of gallium: A review. *Hydrometallurgy*, 174, 2017, p. 105–115.
- [28] Zhao, Z., Yang, Y., Xiao, Y., and Fan, Y., Recovery of gallium from Bayer liquor: A review. *Hydrometallurgy*, 125-126, 2012, p. 115–124.
- [29] Banerjee, S. R., and Pomper, M. G., Clinical applications of Gallium-68. *Applied Radiation and Isotopes*, 76, 2013, p. 2–13.

- [30] Russo, M. F., Maazouz, M., Giannuzzi, L. A., Chandler, C., Utlaut, M., and Garrison, B. J., Gallium-Induced Milling of Silicon: A Computational Investigation of Focused Ion Beams. *Microscopy and Microanalysis*, 14(04), 2008, p. 315–320
- [31] Cheng, C.-H., Tzou, A.-J., Chang, J.-H., Chi, Y.-C., Lin, Y.-H., Shih, M.-H., Lin, G.-R., Growing GaN LEDs on amorphous SiC buffer with variable C/Si compositions. *Scientific Reports*, 6(1), 2016, p. 19757-19757.
- [32] Denis, A., Goglio, G., and Demazeau, G., Gallium nitride bulk crystal growth processes: A review. *Materials Science and Engineering: Reports*, 50(6), 2006, p. 167–194.
- [33] Zúñiga-Pérez, J., Consonni, V., Lymperakis, L., et al., Polarity in GaN and ZnO: Theory, measurement, growth, and devices. *Applied Physics Reviews*, 3(4), 2016.
- [34] Hellman, E. S., The Polarity of GaN: a Critical Review. *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, 3, 1998, p. 11
- [35] Zhang, Y.-M., Wang, J.-F., Cai, D.-M., Ren, G.-Q., Xu, Y., Wang, M.-Y., Xu, K., Growth and doping of bulk GaN by hydride vapor phase epitaxy. *Chinese Physics B*, 29(2), 2020, p. 026104.
- [36] Lieten, R. R., Motsnyi, V., Zhang, L., Cheng, K., Leys, M., Degroote, S., Borghs, G., Mg doping of GaN by molecular beam epitaxy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(13), 2011, p. 135406.
- [37] Suo, G. et al., Synthetic Strategies and Applications of GaN Nanowires. *Advances in condensed matter physics*, 2014, 2014.
- [38] Chen, C.-yen et al., Gallium Nitride Nanowire Based Nanogenerators and Light-Emitting Diodes. *ACS Nano*, 6(6), 2012, p. 5687-5692.
- [39] Reusch, D. and Strydom, J., Effectively paralleling gallium nitride transistors for high current and high frequency applications. In *2015 IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC)*. IEEE, 2015, p. 745-751.
- [40] Baliga, B.J., Gallium nitride devices for power electronic applications. *Semiconductor Science and Technology*, 28(7), 2013, p. 074011.
- [41] Tian, P. et al., High-speed underwater optical wireless communication using a blue GaN-based micro-LED. *Optics express*, 25(2), 2017, p. 1193-1201.
- [42] Rajbhandari, S. et al., A review of gallium nitride LEDs for multi-gigabit-per-second visible light data communications. *Semiconductor Science and Technology*, 32(2), 2017, p. 023001.

- [43] Hasegawa, S. et al., Growth and Characterization of GaN Nanostructures toward Electron Field Emitter Application. *Japanese Journal of Applied Physics*, 52(11R), 2013, p. 110103.
- [44] Watson, S., et al., InGaN/GaN Laser Diodes and their Applications, *2018 20th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON)*, 2018, p. 1-4
- [45] Alfattani, S., Review of LiFi Technology and Its Future Applications. *Journal of Optical Communications*, 42(1), 2018, p. 121-132.
- [46] Jewett, S.A. et al., Gallium nitride is biocompatible and non-toxic before and after functionalization with peptides. *Acta biomaterialia*, 8(2), 2012, p.728-733.
- [47] Rao, M., Gallium Nitride (GaN) Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review. *Sensors*, 20(14), 2020, p.3889.
- [48] Maruska, H. P. and Tietjen, J. J., The preparation and properties of vapor-deposited single-crystalline GaN, *Applied Physics Letters*, 15, 1969, p. 327–329.
- [49] Manasevit, H. M., Erdmann, F. M., and Simpson, W. I., The Use of Metalorganics in the Preparation of Semiconductor Materials, *Journal of The Electrochemical Society.*, vol. 118, 1971, p. 1864.
- [50] Ren, F. and Zolper, J. C., *Wide energy bandgap electronic devices*. World Scientific, 2003, ISBN 981-238-246-1.
- [51] Riikonen, J., *Self-Assembled Nanorings and Stressor Quantum Dots*, Helsinki University of Technology, Department of Electrical and Communications Engineering, 2006.
- [52] Bockowski, M. et al., Challenges and future perspectives in HVPE-GaN growth on ammonothermal GaN seeds. *Semiconductor Science and Technology*, 31(9), 2016, p. 093002.
- [53] Yoshida, T. et al., Ultrahigh-speed growth of GaN by hydride vapor phase epitaxy. *Physica status solidi (c)*, 8(7-8), 2011, p. 2110-2112.
- [54] Fujito, K. et al., Bulk GaN crystals grown by HVPE. *Journal of crystal growth*, 311(10), 2009, p.3011-3014.
- [55] Trassoudaine, A., Cadoret, R., and Aujol, E., Growth of Gallium Nitride by Hydride Vapor Phase Epitaxy. *Nitride Semiconductors*, 2006, p. 193–239.
- [56] Yang, F.H., 2 - Modern metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) reactors and growing nitride-based materials. *Nitride semiconductor light-emitting diodes (LEDs)*. Elsevier, p. 27-65, 2014, ISBN 978-0857095077.

- [57] Voronenkov, V., et al., Reactor materials for high purity HVPE GaN growth: a thermodynamic analysis. *Journal of Physics: Conference Series*, 1410(1), 2019, p. 012004.
- [58] Niu, G., Saint-girons, G. and Vilquin, B., Epitaxial systems combining oxides and semiconductors. *Molecular Beam Epitaxy*. Elsevier, 2013, p. 451-475.
- [59] Mehdi, H. et al., Study of GaN layer crystallization on GaAs(100) using electron cyclotron resonance or glow discharge N₂ plasma sources for the nitriding process. *Applied surface science*, 495, 2019.
- [60] Zhang, H. et al., Study on the effects of growth rate on GaN films properties grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of crystal growth*, 535, 2020.
- [61] Morresi, L. *Molecular Beam Epitaxy (MBE)*. Silicon Based Thin Film Solar Cells. p. 81-107, 2013, ISBN 978-1-60805-518-0.
- [62] Novikov, S.V. et al., Molecular beam epitaxy as a method for the growth of free-standing zinc-blende (cubic) GaN layers and substrates. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 28(3), 2010, p. C3B1-C3B6.
- [63] Wang, X. and Yoshikawa, A., Molecular beam epitaxy growth of GaN, AlN and InN. *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 48, 2004, p. 42-103.
- [64] Sampath, A. V. et al., MBE Growth of GaN using NH₃ and Plasma Sources, *MRS Proceedings*, 639, 2000, p. G6.56.
- [65] Kucharski, R. et al., Growth of bulk GaN crystals. *Journal of Applied Physics*, 128(5), 2020.
- [66] Zajac, M. et al., Basic ammonothermal growth of Gallium Nitride – State of the art, challenges, perspectives. *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 64(3), 2018, p. 63-74.
- [67] Mikawa, Y. et al., Ammonothermal growth of polar and non-polar bulk GaN crystal. In *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. SPIE, 2015.
- [68] Dwiliński, R. et al., Ammonothermal GaN substrates: Growth accomplishments and applications. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 208(7), 2011, p. 1489-1493.
- [69] Pimputkar, S. et al., Improved growth rates and purity of basic ammonothermal GaN. *Journal of crystal growth*, 403(C), 2014, p. 7-17.

- [70] Rounds, R. et al., Thermal conductivity of GaN single crystals: Influence of impurities incorporated in different growth processes. *Journal of Applied Physics*, 124(10), 2018.
- [71] Mori, Y. et al., Recent progress of Na-flux method for GaN crystal growth. *Japanese Journal of Applied Physics*, 58(SC), 2019.
- [72] Song, Y. et al., High-Quality GaN Crystal Growth Using Flux-Film-Coated LPE with Na Flux. *Crystal Research and Technology*, 55(8), 2020.
- [73] Ishii, A. et al., Computational study for growth of GaN on graphite as 3D growth on 2D material. *Physica Status Solidi (c)*, 7(2), 2010, p. 347-350.
- [74] Li, T. et al., GaN epitaxial layers grown on multilayer graphene by MOCVD. *AIP Advances*, 8(4), 2018.
- [75] Lee, C.J. et al., GaN MSM UV Sensor Using Multi-Layer Graphene Schottky Electrodes. *Applied Mechanics and Materials*, 481, 2014, p. 146-149.
- [76] Chung, K. et al., Transferable GaN layers grown on ZnO-coated graphene layers for optoelectronic devices. *Science*, 330(6004), 2010, p. 655-657.
- [77] Liudi Mulyo, A. et al., The influence of AlN buffer layer on the growth of self-assembled GaN nanocolumns on graphene. *Scientific reports*, 10(1), 2020, p. 853.
- [78] Horikoshi, Y., Migration-Enhanced Epitaxy and its Application. *Molecular Beam Epitaxy*, 2019, p. 41-56.
- [79] Journot, T. et al., Self-Assembled UV Photodetector Made by Direct Epitaxial GaN Growth on Graphene. *ACS applied materials and interfaces*, 10(22), 2018, p. 18857-18862.
- [80] Kumaresan, V. et al., Epitaxy of GaN Nanowires on Graphene. *Nano Letters*, 16(8), 2016, p. 4895-4902.
- [81] Patsha, A. et al., Growth of GaN nanostructures on graphene. In *International Conference on Nanoscience, Engineering and Technology (ICONSET 2011)*. IEEE, 2011, p. 553-555.
- [82] Santana, G., De Melo O., O DE MELO, Aguilar-Hernandez J., et al., Photoluminescence Study of Gallium Nitride Thin Films Obtained by Infrared Close Space Vapor Transport. *Materials*, 6(3), 2013, p. 1050-1060
- [83] Reshchikov, M. and Morkoc, H., Luminescence properties of defects in GaN. *Journal Of Applied Physics*, 97(6), 2005.

- [84] Monemar, B. Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra. *Physical Review B*, 10, 1974, p. 676–681.
- [85] Armitage, R., Yang, Q. and Weber, E., Analysis of the carbon-related "blue" luminescence in GaN. *Journal Of Applied Physics*, 97(7), 2005.
- [86] Demchenko, D.O. and Reshchikov, M.A., Blue luminescence and Zn acceptor in GaN. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 88(11), 2013.
- [87] Park, H. et al., Enhancement of photo- and electro-luminescence of GaN-based LED structure grown on a nanometer-scaled patterned sapphire substrate. *Microelectronic engineering*, 88(11), 2011, p. 3207-3213.
- [88] Jang, L.-W. et al., Energy coupling processes in InGaN/GaN nanopillar light emitting diodes embedded with Ag and Ag/SiO₂ nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 22(40), 2012, p. 21749-21753.
- [89] Feng, Z.H. and Lau, K.M., Enhanced luminescence from GaN-based blue LEDs grown on grooved sapphire substrates. *IEEE Photonics Technology Letters*, 17(9), 2005, p. 1812-1814.
- [90] Santana, G. et al., Photoluminescence spectroscopy as a tool for quality control of GaN thin film to be used in solar cell devices. In *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*. IEEE, 2014, p. 1852-1854
- [91] Kwon, M.-ki, Kim, J.-yeon and Park, S.-ju, Enhanced emission efficiency of green InGaN/GaN multiple quantum wells by surface plasmon of Au nanoparticles. *Journal of crystal growth*, 370(C), 2013, p. 124-127.
- [92] Lee, K.S., Lee, D.U. and Kim, E.K., Enhancement of photoluminescence efficiency from semi-polar InGaN/GaN multiple quantum wells with silver metal. *Journal of luminescence*, 162, 2015, p. 115-118.
- [93] Ligmajer, F., *Uspořádaná a neuspořádaná pole koloidních nanočástic a jejich využití pro detekci biomolekul*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. 2013.
- [94] Kang, M. et al., Ga nanoparticle-enhanced photoluminescence of GaAs. *Applied Physics Letters*, 103(10), 2013.
- [95] Haynes, C.L., Mcfarland, A.D. and Van Duyne, R.P., Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 77(17), 2005, p. 338 A-346 A.
- [96] Vlckova, B. et al., Single molecule SERS: Perspectives of analytical applications. *Journal of molecular structure*, 834, 2007, p. 42-47.

- [97] Kneipp, K., Chemical Contribution to SERS Enhancement: An Experimental Study on a Series of Polymethine Dyes on Silver Nanoaggregates. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(37), 2016, p. 21076-21081.
- [98] Dar, N. et al., High Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) sensitivity of R6G by fabrication of silver nanoparticles over GaN nanowires. In *2011 11th IEEE International Conference on Nanotechnology*. IEEE, 2011, p. 297-300.
- [99] Weyher, J.L. et al., Relationship between the nano-structure of GaN surfaces and SERS efficiency: Chasing hot-spots. *Applied surface science*, 466, 2019, p. 554-561.
- [100] Dziegielewski, I. et al., Impact of temperature-induced coalescence on SERS properties of Au nanoparticles deposited on GaN nano-columns. *Applied surface science*, 378, 2016, p. 30-36.
- [101] Dvořák, M., *Depozice Ga a GaN ultratenkých vrstev na grafenový substrát*, Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. 2013.
- [102] Mach, J., *Vývoj a aplikace UHV zařízení pro depozice tenkých vrstev*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. 2009.
- [103] Křápek, O., *Návrh a konstrukce efuzní cely pro přípravu ultratenkých vrstev*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. 2009.
- [104] Novák, J., *Depozice GaN nanokrystalů s Ga nanočásticemi*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2019.