

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

DEPOZICE GAN NANOKRYSTALŮ S GA NANOČÁSTICEMI

DEPOSITION OF GAN NANOCRYSTALS WITH GA DROPLETS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE AUTHOR JAKUB NOVÁK

VEDOUCÍ PRÁCE SUPERVISOR Ing. JINDŘICH MACH, Ph.D.

BRNO 2019



Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	Jakub Novák
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	Ing. Jindřich Mach, Ph.D.
Akademický rok:	2018/19

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 bakalářské práce:

Depozice GaN nanokrystalů s Ga nanočásticemi

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.

Cíle bakalářské práce:

1) Provést rešeršní studii přípravy a fyzikálních vlastností GaN nanostruktur.

2) Provést sérii depozic GaN nanokrystalů na SiO2 substrát a následné pokrytí těchto krystalů Ga klastry.

3) Provést strukturní a optické analýzy (AFM, SEM, Ramanova spektroskopie, fotoluminiscence,...).

Seznam doporučené literatury:

CATALÁN-GÓMEZ, S. BRAN, C., GORDDILLO, N. Self-assembly of highly ordered plasmonic gallium nanoparticles driven by nanopatterning, Nano Futures 2 (2018) 041001.

ZHUANG, Z., GUO, X., ZHANG, G., et. al, Large-scale fabrication and luminescence properties of GaN nanostructures by a soft UV-curing nanoimprint lithography, Nanotechnology 24 (2013) 405303 (7pp).

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou a charakterizací Ga struktur a GaN nanokrystalů. V teoretické části jsou představeny vlastnosti a také aplikace GaN. Dále jsou uvedeny některé substráty pro růst a také techniky používané pro výrobu těchto struktur. Je zmíněna také fotoluminiscence GaN. Experimentální část se zabývá přípravou jednak Ga struktur a GaN nanokrystalů, ale také spojením obou těchto struktur. Tyto vyrobené struktury byly analyzovány pomocí různých metod, jako je XPS, SEM či fotoluminiscence.

Summary

This bachelor thesis deals with preparation and characterization of Ga structures and GaN nanocrystals. In the theoretical part, properties and applications of GaN are introduced. Further, some substrates for the growth and some techniques used for manufacturing of these structures are stated. Further, is also mentioned the photoluminiscence of GaN. The experimental part deals with preparation of Ga and GaN structures and combination of both. These structures were further analyzed by various methods such as XPS, SEM or photoluminiscence.

Klíčová slova

GaN, nanokrystały, Ga, fotoluminiscence, IBAD

Keywords

GaN, nanocrystals, Ga, photoluminiscence, IBAD

NOVÁK, J. *Depozice GaN nanokrystalů s Ga nanočásticemi*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2019. 39 s. Vedoucí Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma "Depozice GaN nanokrystalů s Ga nanočásticemi", jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jakub Novák

Poděkování

Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CEITEC Nano (ID LM2015041, MŠMT, 2016–2019), CEITEC Vysoké učení technické v Brně. Rád bych chtěl v první řadě poděkovat svému vedoucímu Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D. za čas, který mi věnoval, cenné rady a také pomoc po celou dobu práce. Dále bych chtěl také poděkovat Ing. Jaromíru Manišovi a Ing. Vojtěchu Čalkovskému za uvedení do problematiky, rady a pomoc při řešení, kdykoliv jí bylo třeba. Také bych rád poděkoval Ing. Martinu Koneč-nému za pomoc při měření fotoluminiscence. Velké dík patří také všem mým spolužákům, bez kterých by celé studium nebylo tak zábavné. Nakonec bych nejvíce chtěl poděkovat mojí rodině, která mě po celou dobu podporuje a dodává mi sil, bez nich a jejich pomoci bych nebyl tam kde nyní.

Jakub Novák

Obsah

Ú	vod		1
1	Růs 1.1	t tenkých a ultratenkých vrstev Epitaxní růst	3 3
2	Nit 2.1 2.2	r id Gallitý Vlastnosti GaN	5 5 7
3	Pří _I 3.1 3.2	Drava nanostruktur GaNSubstráty pro růst GaN $3.1.1$ Křemík Si $3.1.2$ Karbid křemíku SiC $3.1.3$ Arsenid Gallitý GaAs $3.1.4$ Safír Al ₂ O ₃ $3.1.5$ Nitrid hliníku AlNMetody přípravy GaN $3.2.1$ Metoda HVPE $3.2.3$ Metoda MBE	 9 9 10 10 11 11 11 12 13
4	Foto	oluminiscence	17
5	Pří ₁ 5.1 5.2 5.3 5.4	Depozice GaDepozice Ga5.1.1Závislost depozice Ga na teplotě5.1.2Závislost depozice Ga na době depoziceDepozice GaN a GaMěření fotoluminiscence GaNVliv Ga na fotoluminiscenci GaN	 19 20 23 28 30 32
Zá	věr		35
Li	terat	ura	37

Úvod

Nitrid gallitý (GaN) se od poloviny 20. století stále více stává významnějším polovodičovým materiálem ve všech směrech. Je tomu tak díky jeho nesporným vlastnostem. At už se jedná o přímý zakázaný pás či vysokou mobilitu elektronů. Právě díky velikosti zakázaného pásu, $E_{\rm g} = 3,39\,{\rm eV}$, která odpovídá oblasti spektra s modrým či UV zářením, mohla být v 90. letech poprvé vyrobena modrá LED dioda. Díky jejímu vzniku jsou moderní technologie stále posouvány dopředu.

V dnešní době se výzkumné skupiny po celém světě snaží neustále vylepšovat účinnost vyráběných LED diod, aby se při menším zatížení dosahovalo vyšších výnosů. Například struktury vyrobené Sharvanim [1], kde se jednalo o porézní vrstvy GaN s různou ostrostí hran, vykazovaly vyšší fotoluminiscenci než obyčejná souvislá vrstva GaN. Dalším případem je také zakomponování nanočástic stříbra k nanodrátům GaN [2]. Zde byly stříbrné nanočástice pokryty tenkou vrstvou Si0₂, která vodivě oddělí částici od GaN struktury. Když nebyla tato slupka vytvořena docházelo naopak ke snížení výsledné fotoluminiscence.

Text této bakalářské práce je rozdělen do několika kapitol. V první polovině práce se čtenář seznámí se základy přípravy GaN. Ať už se jedná v první kapitole o úvod do charakteristiky tenkých vrstev, v dalších kapitolách vlastností GaN a jeho aplikací či různých způsobů jeho přípravy. V poslední kapitole teoretické části je také přiblížena důležitá vlastnost GaN, a to fotoluminiscence. Poslední kapitola této práce se zabývá experimentální částí. Příprava nanokrystalů GaN s nanočásticemi gallia (Ga) sestává ze tří kroků. Depozice Ga, postnitridace těchto struktur a tedy vytvoření krystalů GaN a následné další depozice Ga. Postupy při jednotlivých krocích jsou v této kapitole vysvětleny. Vyrobené vzorky byly dále podrobeny analýze pomocí různých analytických přístrojů, rentgenové fotonové spektroskopie, fotoluminiscence či rastrovacího elektronového mikroskopu. Zkoumán byl zejména vliv Ga na zesílení fotoluminiscence nanokrystalů GaN.

1. Růst tenkých a ultratenkých vrstev

Tenkými a ultratenkými vrstvami se obecně myslí vrstvy jejichž tloušťka dosahuje velikosti od jednotek nanometrů až po několik mikrometrů. Takovéto vrstvy se již desítky let používají k povrchovým úpravám různých součástí a výrobků aby se zlepšila jejich kvalita i efektivita. V posledních letech se stále objevují nové možnosti jak tyto vrstvy využít i v jiných odvětvích jako je mikroelektronika, automobilový průmysl, dotykové i klasické displeje, různé antireflexní a interferenční vrstvy, senzory, biomedicínské využití a mnoho dalších odvětví.

Růst tenkých a ultratenkých vrstev, neboli depozice, je podmíněn chemickou reakcí plynů poblíž povrchu substrátu nebo dopadem částic a jejich následnou adsoprcí na povrchu. To je vlastně proces, při kterém dochází k hromadění částic na povrchu substrátu vlivem přitažlivých mezipovrchových sil a utváření nových vazeb. Podle způsobu jak jsou deponované částice k povrchu vázány rozlišujeme dva typy adsorpce: fyzisorpci a chemisorpci. Fyzisorpce je vytvoření slabé interakce mezi substrátem a nanášenou částicí, takže ji lze snadno od substrátu odtrhnout. Takovou interakci představují van der Waalsovy síly jejichž vazebná energie se pohybuje v rozmezí 0,05 - 0,5 eV. Chemisorpce je naopak vytvoření silné vazby mezi částicí a substrátem. Hodnoty vazebné energie takovéto vazby se pohybují mezi 1 - 10 eV [3].

Depozici tenkých vrstev je možno provádět různými metodami, které se od svého vzniku stále zdokonalují. Mezi ty známější patří molekulární svazková epitaxe (MBE), chemická depozice z plynů (CVD), pulzní laserová depozice (PLD) nebo také depozice z chemického roztoku (CSD) [4].

1.1. Epitaxní růst

Epitaxe je pravidelně orientovaný růst jedné krystalické látky na druhé u něhož rozlišujeme dva typy: homoepitaxi a heteroepitaxi [5]. Homoepitaxe je růst vrstvy stejného materiálu jako je substrát, na který je nanášena. Tento způsob má mnoho výhod plynoucích ze stejné velikosti mřížkových konstant obou materiálů. Například chybějící napětí mezi substrátem a vrstvou, nízký počet defektů, atd. Naopak při heteroepitaxi se složení substrátu a deponované vrstvy liší, což má za následek vznik méně kvalitní vrstvy s nežádoucími vlastnostmi. V dnešní době, je ale v praxi daleko častější využití heteroepitaxe. Výroba některých materiálů je totiž natolik drahá a náročná, že kdybychom měli

vytvořit z takovýchto materiálů nejprve substráty, vhodné pro aplikační účely, aplikace do komerční sféry by byla daleko složitější. Při epitaxním růstu se deponovaný materiál na povrchu substrátu může chovat ná-

sledně (Obr. 1.1): adatomy (atomy které jsou v kontaktu s povrchem) mohou po povrchu difundovat (b), pokud se setkají na povrchu s jiným atomem, mohou vytvořit dimer (c), připojit se k již existujícímu shluku adatomů (d) nebo se také usadit na defektech substrátu. Pokud se adatom již připojil k nějakému shluku adatomů, může difundovat po jeho okraji (e) nebo se od něj může také někdy zase odpojit (f). Tyto procesy se opakují, i když jsou atomy nadeponovány na již vzniklé rozsáhlejší ostrůvky (g), (h). Může se také stát, že deponované atomy z povrchu zcela desorbují (i) [6].

1.1. EPITAXNÍ RŮST



Obr. 1.1: Schematické znázornění procesů na povrchu substrátu při epitaxním růstu. Převzato z [6].

Při detailnějším zkoumání shluků adatomů bychom zjistili, že jejich tvorba není náhodná, ale podléhá jistým typům růstu. Při růstu tenkých vrstev rozlišujeme mezi třemi základními růstovými módy, kde Θ je tloušťka vrstvy (Obr. 1.2) [3]:

- Volmerův-Weberův růst (tvorba ostrůvků) Vazebná interakce mezi deponovanými atomy je silnější než interakce mezi povrchem substrátu a deponovanými atomy. Vytváří se tedy ostrůvky, které se následně zvětšují.
- Stranskiho-Krastanovův růst (smíšený růst) Protože interakce mezi deponovanými atomy a povrchem substrátu je téměř stejná jako mezi deponovanými atomy, dochází nejprve k vytvoření souvislé vrstvy deponovaného materiálu na povrchu substrátu a na něm se začnou formovat ostrůvky. Tento typ je obecně nejčastější.
- Frankův-van der Merweův růst (vrstva po vrstvě) Deponované atomy jsou silněji přitahovány k substrátu než k sobě navzájem což vede ke vzniku souvislých vrstev na substrátu.



Obr. 1.2: Schematické znázornění jednotlivých typů epitaxního růstu vrstev, kde (a) je Volmerův-Weberův růst, (b) Stranskiho-Krastanovův růst a (c) Frankův-van der Merweův růst. Převzato z [3].

2. Nitrid Gallitý

2.1. Vlastnosti GaN

GaN je sloučenina s polovodičovými vlastnostmi skládající se z prvku III. a V. skupiny periodické tabulky. Skupina takovýchto polovodičů se vyznačuje iontovou chemickou vazbou mezi atomy, která napomáhá jejich piezoelektrickým vlastnostem a mohou a spontánní polarizaci [7]. GaN se obecně vyskytuje v několika krystalických strukturách (viz. Obr. 2.1). Nejčastěji je to hexagonální wurtzitická forma, která je zároveň nejstabilnější, ale také v kubické formě sfaleritu či kamenné soli - halitu. Obecně se jedná o velmi pevný materiál, který odolává jak mechanickým tak chemickým procesům. Pokud je ale silně dopován stává se naopak křehkým.



Obr. 2.1: Schéma (a) wurtzitické struktury GaN, (b) sfaleritové struktury GaN a (c) struktury halitu GaN s mřížkovými konstantami. Převzato z [8].

Wurtzitická struktura je tvořena dvěma hexagonálními HCP mřížkami, které jsou do sebe vloženy. Jedna mřížka je tvořena atomy dusíku a druhá atomy Ga. GaN může mít dvě různé polarity Ga a N polaritu. V případě, je-li mřížka s Ga atomy posunuta vůči té s dusíkovými atomy o 5/8 c, hovoříme o tzv. Ga-polaritě. O N-polaritě naopak hovoříme v případě, jsou-li vůči sobě tyto mřížky posunuty o 3/8 c [9]. Díky těmto polaritám se výrazně liší také vlastnosti výsledných vrstev. Povrch s Ga-polaritou má hladší povrch, je chemicky stabilnější a má větší elektrický odpor. Kdežto povrchy s N-polaritou jsou drsnější, mají menší hustotu dislokací, velký počet kyslíkových nečistot, ale mohou být chemicky leptány [10]. Hodnoty několika vybraných vlastností GaN jsou uvedeny níže v Tab. 2.1.

Vlastnost	Hodnota		
Mřížková konstanta			
$a({ m \AA})$	3,19		
c (Å)	5,19		
Hustota (g/cm^3)	$6,\!15$		
Maximální mobilita elektronů $(cm^{-2}Vs)$	1350		
Teplota tání (K)	>2573 (při tlaku 60 kbar)		
Šířka zakázaného pásu (eV)	3,39		
Tepelná vodivost $(W \mathrm{cm}^{-1} \mathrm{K}^{-1})$	2,1		
Koeficient tepelné roztažnosti $(\cdot 10^{-6} \mathrm{K}^{-1})$			
$lpha_a$	$5,\!59$		
$lpha_c$	$3,\!17$		

Tab. 2.1: Přehled vlastností GaN s wurtzi
tickou strukturou při teplotě 300 K. Převzato z [11, 12].

Významnou vlastností polovodičů III.-V. skupiny je šířka zakázaného pásu energií, která se u každé sloučeniny liší. Nejmenší velikost vykazuje InN s hodnotou přibližně 0,7 eV, poté GaN s 3,39 eV a největší hodnotu má AlN 6,2 eV [13]. Pokud vytvoříme vrstvy ze směsí těchto materiálů, můžeme ovlivňovat šířku energiového pásu a tedy i vlastnosti vznikajících vrstev. Studiem kombinací různých polovodičových vrstev se zabývá tzv. inženýrství zakázaného pásu [14]. Díky směšování různých polovodičových materiálů jsme v dalších aplikacích například schopni pokrýt oblast elektromagnetického spektra od červeného po ultra-fialové záření. Na Obr. 2.2 jsou uvedeny hodnoty šířky zakázaného pásu pro některé materiály.



Obr. 2.2: Závislost šířky zakázaného pásu energií některých polovodičů na jejich mřížkových konstantách. Převzato z [15].

Přesná hodnota zakázaného pásu energií je určena teplotou daného polovodičového materiálu. Například tepelná závislost šířky zakázaného pásu energií pro GaN je popsána následujícím vztahem [11]:

$$E_{\rm g}(T) = E_{\rm g}(0) - 7, 7 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T^2}{T + 600} \,(\text{eV}),$$
 (2.1)

kde $E_{g}(0) = 3,47 \text{ eV}$ pro wurtzitickou strukturu a $E_{g}(0) = 3,28 \text{ eV}$ pro sfaleritickou strukturu, T je teplota v Kelvinech.

2.2. Aplikace GaN

Se vzestupem polovodičového průmyslu od poloviny 20. století roste využití GaN (i obecně III. - nitridů) ve všech sférách každodenního života. Díky GaN jsme například schopni vyrobit modrou LED diodu. Toto modré záření z GaN v roce 1971 objevil Pankove se svým týmem [16]. Vytvoření modré diody se až v 90. letech podařilo pánům Nakamurovi, Akasakimu a Amanovi společně s jejich spolupracovníky. Tento vynález byl pro svou důležitost oceněn Nobelovou cenou za fyziku pro rok 2014 [17]. Tento objev umožnil vytvořit pouze pomocí polovodičů tři základní barvy červenou, zelenou a modrou, ze kterých můžeme složit bílé světlo.

V posledních letech je stále větší snaha nahradit klasické světelné zdroje právě LED lampami, které jsou k životnímu prostředí mnohem šetrnější. Zejména z hlediska spotřeby energie jsou úspornější, jejich výdrž se pohybuje okolo 100 000 h a také použité materiály nejsou příliš nebezpečné. Využití LED diod je ale celá škála. Lze je také využívat pro ukládání dat či šetrnému ničení DNA bakterií a virů. K hlavním využitím patří zejména použití ve spotřební elektronice. Téměř každý displej mobilů, televizorů či počítačů je složen z tekutých krystalů založených na principu LED diod [18, 19].

Dalším odvětvím ve kterém se GaN využívá jsou různé typy tranzistorů, které se uplatňují například ve stále se zdokonalujících elektrických automobilech. Tyto zařízení jsou, na rozdíl od dříve běžně používaných křemíkových, schopny pracovat při vysokých frekvencích a teplotách, což vede ke snižování ztrát zejména v rovnovážném stavu, k vyšší účinnosti nebo také k lepším spínacím charakteristikám jako je například rychlá odezva [20].

Mezi další aplikace GaN patří jeho využití zejména na poli optických úložišť dat, ale také monitorování prostředí nebo fotochemického zpracovávání. U dříve hojně využívaných tzv. "Blu-ray" a DVD přehrávačů byly jejich nedílnou součástí právě tyto diody pracující v oblasti blízké UV záření. Modré laserové diody se také používají pro zvýšení kvality dataprojektorů [21]. Jak bylo zmíněno výše, velmi perspektivním využitím je ukládání informací na optická datová úložiště. Díky krátké vlnové délce - $\lambda = 405$ nm, jsme schopni dosáhnout vysoké hustoty uložení dat až 25 GB/vrstvu. Takto krátká vlnová délka by mohla také umožňovat komunikaci na dlouhé vzdálenosti, jako například mezi Zemí a vesmírem. Laserové diody z GaN obohacené o indium by se také mohly využívat v biomedicíně či leteckém průmyslu [22].

3. Příprava nanostruktur GaN

Důležitým parametrem pro další uplatnění tenkých a ultratenkých vrstev a tedy i GaN nanostruktur v polovodičovém průmyslu je způsob jejich výroby. Tyto struktury lze připravovat na různých substrátech různými metodami. Tyto metody jsou popsány v kapitole 3.2. Substráty svými vlastnostmi významně ovlivňují deponovanou vrstvu a je tedy zásadní vybrat vhodný substrát pro následnou aplikaci tenké vrstvy.

3.1. Substráty pro růst GaN

Nejvhodnějším způsobem růstu GaN vrstev je jednoznačně homoepitaxe, kdy tvořené nanostruktury vznikají na již vyrobeném substrátu GaN. Tento způsob vytváření struktur je zejména pro velikost vytvořených vrstev, které vznikají v malém množství za relativně dlouhý čas, a s tím spojenou nákladnost velice málo používaný. K jejich vzniku se proto využívá jiných substrátů, tedy heteroepitaxního růstu.

Každý substrát svými charakteristickými vlastnostmi (krystalová struktura, parametr krystalové mřížky, tepelné či elektrické vlastnosti,...) značně ovlivňuje kvalitu narostlé struktury z hlediska její krystalové orientace, povrchové morfologie nebo také koncentrace defektů. Proto je třeba vybrat takový substrát, který na jednu stranu nebude mít tyto vlastnosti příliš odlišné od vznikající vrstvy, ale na druhou stranu bude také snadno a levně průmyslově produkovatelný. Některé vybrané substráty jsou níže uvedeny v Tab. 3.1.

Matoriál	Struktura	Mřížkové konstanty [Å]			
Material	Struktura	a	c		
GaN	wurtzit	3,19	$5,\!19$		
Si	diamant	$5,\!43$			
SiC(6H)	wurtzit	3,08	$15,\!12$		
SiC(4H)		$3,\!07$	$10,\!05$		
GaAs	sfalerit	$5,\!65$			
Al_2O_3	klencová	4,77	$12,\!98$		
AlN	kubická	4,04			

Tab. 3.1: Přehled kandidátů na substrát pro GaN. Převzato z [12].

3.1.1. Křemík Si

Jedním z nejpoužívanějších materiálů v celém polovodičovém průmyslu je křemík.

V dnešní době jde o běžně používaný materiál s dobrými fyzikálními vlastnostmi jako je například tepelná vodivost. Tyto křemíkové substráty jsou relativně snadno vyrobitelné v různých velikostech ve vysoké kvalitě a za nízkou cenu. Křemíkové substráty jsou vyráběny s různými krystalografickými orientacemi a různým typem dopování. U křemíku také dosahujeme vysoké hladkosti vzniklého povrchu díky čemuž vyniká mezi ostatními substráty používanými nejen pro růst GaN nanostruktur.

Velký rozdíl mezi koeficientem tepelné roztažnosti a mřížkovými konstantami křemíku a GaN vede ke vzniku velkého množství defektů, díky kterým je kvalita vzniklých nanostruktur na nízké úrovni. Dalším problémem, který se zde vyskytuje a zhoršuje vlastnosti

3.1. SUBSTRÁTY PRO RŮST GAN

GaN je vznik amorfní vrstvy nitridu křemíku SiN na rozhraní s křemíkovým substrátem při použití reaktivních zdrojů dusíku [12]. Tyto nevýhody mohou být alespoň částečně potlačeny při použití mezivrstvy, například AlN nebo nízkoteplotního GaN [23].

3.1.2. Karbid křemíku SiC

Zdaleka největší výhodou použití SiC jako substrátu při epitaxi GaN je velikost mřížkové konstanty. I když je jejich rozdíl v porovnání s křemíkem téměř zanedbatelný stále je ale natolik výrazný, aby se ve vznikající vrstvě vytvořilo velké množství defektů. K dobrým vlastnostem se řadí také vysoká tepelná vodivost nebo možnost připojit elektrické kontakty z druhé strany substrátu z důvodu jeho dobré elektrické vodivosti.

Protože příprava hladkého karbidu křemíku je velice složitá, má výsledný povrch vysokou drsnost, která je příčinou četných defektů ve vznikajícím GaN a tedy jeho špatné kvality. V současné době je jen malé množství firem zabývajících se přípravou těchto monokrystalických substrátů. Důvod je zcela jasný, jeho cena je zatím totiž mnohonásobně vyšší než u běžně vyráběného křemíku a z dalších vlastností je patrné že i kvalita je zatím nízká.

Zřejmě největší nevýhodou tohoto substrátu je ale jeho slabá schopnost tvořit vazby s vytvářenou vrstvou GaN. Proto je zapotřebí vytvořit na SiC ještě mezivrstvu z AlN nebo $Al_xGa_{1-x}N$. Tyto mezivrstvy, i vzniklá vrstva GaN, mají ale vyšší koeficient tepelné roztažnosti a proto v nich za pokojové teploty obvykle dochází k dvojrozměrnému pnutí [12].

3.1.3. Arsenid Gallitý GaAs

Výhodou GaAs jako substrátu je společný prvek obou materiálů - Ga a shodná příslušnost prvků do III./V. skupiny periodické tabulky, stejně jako je tomu pro GaN a z toho plynoucí isoelektrické vlastnosti [9].

Naopak nevýhodami tohoto substrátu je téměř dvojnásobná velikost mřížkové konstanty, špatná tepelná vodivost, velký koeficient teplotní roztažnosti, ale zejména pak špatná teplotní stabilita za vyšších teplot. Při teplotách nad 800 °C totiž dochází k rozkladu sloučeniny na tekuté Ga a páry arsenidu. GaAs je také jeden z mála substrátů, na kterém je možné vytvořit struktury sfaleritového GaN.

Mezi technologické výhody patří zavedený výrobní proces a také několik snadno dostupných orientací substrátu. GaAs se vyrábí jak polární tak nepolární i s nízkou rezistivitou. Podobně, jako u ostatních substrátů, lze snížit rozdíl mřížkových konstant obou struktur pomocí nitridace GaAs. Tím vznikne tenká vrstva nitridu, která potlačuje rozklad GaAs a zvýší kvalitu výsledné epitaxní vrstvy GaN [12].

3.1.4. Safír Al_2O_3

Safír, který byl původním substrátem použitým pro epitaxi GaN Maruskem a Tietjenem [24], zůstává i nadále nejpoužívanějším substrátem pro jeho přípravu. Podobně jako u ostatních substrátů je jeho mřížková konstanta větší, což vede k vysokému počtu defektů ve vznikající vrstvě. Tyto defekty snižují tepelnou vodivost, mobilitu nosičů náboje a také zkracují dobu života minoritních nosičů náboje. Protože koeficient tepelné roztažnosti

safíru je větší než GaN, dochází při ochlazování z depoziční teploty, k pnutí ve vzniklé vrstvě GaN, které někdy může vést až k praskání substrátu i vrstvy.

Protože safír je izolant, musí se elektrické kontakty přivádět na jeho přední stranu a tím se snižuje potenciální funkční plocha vyrobeného zařízení. V některých případech může dokonce docházet i k difúzi kyslíkových atomů ze safíru do vznikající vrstvy GaN a výrazné změně jejich elektrických vlastností [12].

3.1.5. Nitrid hliníku AlN

Nitrid hliníku, jak bylo zmíněno v kapitole 3.1.2, se používá jako mezivrstva u některých substrátů, nejen aby se zvýšila výsledná kvalita produktu. Nicméně tuto sloučeninu lze použít jako samotný substrát pro růst vrstev GaN. Podobně jako tomu bylo u GaAs, i zde je hlavní výhodou náležitost obou prvků sloučeniny do III./V. skupiny. Oproti GaN, je ale jeho tepelná vodivost téměř dvojnásobná. Obě látky mají také téměř stejnou strukturu, díky které se jejich mřížkové konstanty a koeficienty tepelné roztažnosti příliš neliší. Z tohoto důvodu lze vyrobit spojení vrstev relativně bez napětí mezi nimi.

Při použití v některých zařízeních, jako jsou například radio frekvenční tranzistory, je velkou výhodou tohoto materiálu jeho izolační povaha [12].

3.2. Metody přípravy GaN

V dnešní době je několik různých metod, kterými je možné vyrábět struktury GaN. Ať už se jedná o souvislé vrstvy či monokrystaly větších rozměrů. Mezi takové techniky patří například metoda růstu z hydridů v plynné fázi, molekulární svazková epitaxe či chemická depozice s využitím organokovových plynů. Těmito metodami se nyní budeme podrobněji zabývat.

3.2.1. Metoda HVPE

Epitaxní růst z hydridů v plynné fázi (HVPE, z angl. *Hydride Vapor Phase Epitaxi*), byla první technika jakou byl monokrystalický GaN vyroben [24].

Jak můžeme z Obr. 3.1 vidět, reaktor na výrobu GaN pomocí HVPE sestává ze dvou zón: zdrojové a růstové zóny. Mohli bychom také říct že se jedná o nízko- a vysokoteplotní zóny. Ve zdrojové zóně je teplota pohybující se okolo 860 °C. Do ní jsou také nejprve vpuštěny reakční plyny. Amoniak (NH₃) společně s kyselinou chlorovodíkovou (HCl) a také dusík (N₂) jako jejich transportní plyn. Ve zdrojové zóně také dochází k reakci HCl s Ga, které se nachází v kalíšku za vzniku nové sloučeniny - chloridu gallia (GaCl). Odtud GaCl přechází do růstové zóny, kde je zpravidla teplota vždy o více jak 200 °C vyšší. Zde reaguje GaCl s amoniakem. Produktem této reakce je vytvoření požadovaného GaN na povrchu substrátu [25].

Reakce probíhající v obou zónách reaktoru, lze popsat pomocí následujících chemických rovnic [26]:

$$2\operatorname{Ga} + 2\operatorname{HCl} \rightleftharpoons 2\operatorname{GaCl}_3 + \operatorname{H}_2, \tag{3.1}$$

$$GaCl + NH_3 \rightleftharpoons GaN + HCl + H_2.$$
 (3.2)

11



Obr. 3.1: Schéma reaktoru pro růst GaN pomocí metody HVPE. Převzato z [25].

Výhodami této metody jsou např. vysoká růstová rychlost (až $300 \,\mu$ m/h), vysoká čistota nebo také kontrola dopování, díky nimž je tato metoda hojně používaná v komerční sféře. Vzhledem k velkým velikostem struktur, které jsme schopni touto metodou vyrobit a s tím související velký počet defektů, je výsledná kvalita vyrobených vrstev nehomogenní. Kvalita tenké vrstvy je z tohoto důvodu nižší než při výrobě pomocí jiných metod. Zároveň je to ale také jediná dostupná metoda, pomocí které jsme schopni masové produkce volně stojících substrátů GaN, které jsou potřebné pro výrobu laserových diod [27].

Pro komerční použití v diodách je zapotřebí *n*-dopovaný GaN, kde se jako dopant využívá křemík. Nedopovaný GaN má totiž relativně vysokou rezistivitu (pohybující se okolo $1 \Omega \cdot \text{cm}$). Při této metodě se pro dopování využívá dichlorsilanu (SiH₂Cl₂), který na rozdíl od běžně používaného silanu (SiH₄) jako zdroje křemíku, má vysokou tepelnou stabilitu. Během procesu vzniku můžeme GaN dopovat také pomocí železa. To kompenzuje defekty GaN a také neúmyslně začleněné nečistoty donorů i když není vrstva dopována. Tím vzniká polo-izolační substrát GaN, který je důležitou součástí HEMT zařízení (tranzistory s vysokou mobilitou elektronů) [28].

3.2.2. Metoda MOCVD

Metoda chemické depozice s využitím organokovových plynů (MOCVD, z angl. *Metal Organic Chemical Vapor Deposition*), je proces využívající těkavých organokovových sloučenin, k přenosu netěkavých kovových atomů za určité - depoziční teploty. Na Obr. 3.2, můžeme vidět reaktor pro výtobu GaN pomocí této metody.

Tuto metodu lze popsat pomocí obecné rovnice, která je platná i pro depozici jiných materiálů než GaN [25]:

$$R_3M + EH_3 \rightleftharpoons ME + 3 RH, \qquad (3.3)$$

kde M jsou kovy ze III. skupiny - Ga/Al/In, R je organický radikál - typicky methyl (CH_3) a E jsou prvky z V. skupiny.

Růst požadovaného GaN je zprostředkován chemickou reakcí mezi trimethyl galliem (TMGa - $Ga(CH_3)_3$) a amoniakem. Tyto dvě sloučeniny jsou současně přivedeny k sub-

strátu nosnými plyny (H_2/N_2) podobně jako u HVPE. Substrát - nejčastěji safír, je zahřátý na více než 1000 °C aby mohla chemická reakce proběhnout. Pokud umožníme průchod některých dalších sloučenin k substrátu, např. trimethyl hliníku (TMAl) nebo trimethyl india (TMIn), můžeme vytvořit terciální sloučeniny jako AlGaN nebo InGaN [25, 27].



Obr. 3.2: Schéma reaktoru pro růst GaN pomocí metody MOCVD. Převzato z [25].

Většina zařízení založených na sloučeninách nitridů a prvků III. skupiny, zejména pak ty fotonické jako LED a LD, využívá ke své výrobě právě tuto metodu. Nyní se využívá pro výrobu modrých LED diod s vysokým jasem a již zmíněných laserových diod [25]. Nakamura a Akasaki v 90. letech tuto techniku použili pro výrobu prvních LED diod na bázi GaN [9].

3.2.3. Metoda MBE

Molekulární svazková epitaxe (MBE, z angl. Molecular Beam Epitaxi) je metoda fungující na principu nanášení tenké vrstvy za pomocí částic vypařovaného materiálu ze zdroje atomů či molekul na zahřátý substrát (viz. Obr. 3.3). Vypařované atomy nebo molekuly vytváří svazek, který efúzním tokem proudí na substrát, na němž roste požadovaná vrstva, případně nanostruktury [29]. Pro správný průběh depozice je třeba, aby celý proces probíhal v podmínkách ultravysokého vakua (UHV - $p < 10^{-7}$ Pa). Kdyby tomu tak nebylo, docházelo by ke kontaminaci vzorku a struktury by se také nemuseli ani vytvořit. Díky UHV ale můžeme vytvořit velice kvalitní vrstvy [25]. Molekulární svazková epitaxe dovoluje možnost monitorování vyráběného vzorku *in situ* (v době růstu struktur). Proto je tato metoda vhodná pro případy depozice, kdy chceme přesně kontrolovat růstové parametry, nahlédnout do procesu růstu v jeho každém kroku a také k hlubšímu porozumění co se při vzniku vrstvy na substrátu děje. Tato metoda je ale v praxi poměrně málo využívaná, protože u ní nedosahujeme takových růstových rychlostí jako například u MOCVD [29]. Z důvodů monitorování vzorku v průběhu vytváření se aparatura MBE neskládá jen z nezbytných efúzních cel, ale také z dalších analytických nástrojů, jako například RHEED (z angl. Reflection High Energy Electrone Diffraction - difrakce elektronů s velkou energií) nebo hmotnostního spektrometru [30].

Na Obr. 3.4 můžeme vidět schéma zdroje atomů pro vytváření struktur z Ga. Součástí takového zdroje atomů je molybdenový kalíšek, který je vyplněn vložkou z nereaktivního materiálu, zde například z pyrolytického nitridu boru (PBN), a ve kterém je Ga. Naproti



Obr. 3.3: Schéma MBE aparatury. Převzato z [30].

kalíšku je umístěno wolframové vlákno, které je průchodem elektrického proudu zahřáto přibližně na teplotu 2500 °C. Díky tomu jsou z něj tepelnou emisí uvolňovány elektrony, které jsou z důvodu rozdílného napětí mezi vláknem a kalíškem, urychlovány směrem ke kalíšku s Ga. Z něj se při dostatečném zahřátí od narážejících elektronů, začnou vypařovat galliové neutrály směrem na substrát. Neutrální atomy Ga jsou nadeponovány na substrát, avšak některé atomy jsou při cestě k substrátu ionizovány. Tyto ionty dopadají na kolimátor spojený se zemí. Proud, mezi zemí a kolimátorem, který se pohybuje v řádu nanoamperů, lze užít k orientační kalibraci toku neutrálních atomů. Tento proud iontů je také úměrný neutrálním atomům vystupujících ze zdroje. Efúzní cela je vybavena clonou, která zaručuje stanovení přesné doby depozice a z toho vyplývající tloušťku nadeponované vrstvy [31].



Obr. 3.4: Schéma řezu zdroje atomů Ga. Převzato z [32].

Pro nitridování Ga a tedy vznik GaN je třeba do komory přivést dusíkové částice. Je několik možností jak toho docílit, například užitím depozice pomocí iontového svazku nebo pomocí disociačního vysokofrekvenčního zdroje atomů.

Depozice s pomocí iontového svazku (IBA-MBE) využívá dusíkových iontů N_2^+ o energii $E < 50 \,\text{eV}$ (aby nedocházelo k odprašování povrchu vzorku), které jsou ionizovány

pomocí srážek s elektrony [33, 34]. U tohoto typu i
ontového zdroje dochází ke srážkám uvnitř ionizační mřížky kam je vpuštěn plynný dusík ve formě molekul a elektrony jsou zde extrahovány ze žhaveného wolframového vlákna (viz. Obr. 3.5). Následně jsou tyto ionty soustavou elektrod vedeny na povrch vzorku. Tyto ionty mají přitom energii E < 50 eV
[35, 36]. Při užití vysokofrekvenčního atomárního zdroje je dusík přiveden do komory s plazmatem, které je vytvořeno právě pomocí vysokofrekvenčního pole. Zde je dusík rozložen na ionty a neutrály, které proudí směrem na substrát soustavou mikro kolimátorů, kde reagují s atomy Ga za vzniku GaN [37].

Na Ústavu fyzikálního inženýrství (ÚFI) i v této práci je používána upravená metoda IBA - MBE. Tato metoda spočívá v tom, že na substrát je nejprve nadeponováno Ga a teprve až poté následuje depozice dusíku, kdy dochází k nitridaci již nadeponovaného Ga a vzniku nanostruktur GaN. Tato metoda, která byla popsána v [38] Gerlachem, je jinak také označována jako kapková.



Obr. 3.5: Schematické znázornění principu iontově atomárního zdroje. Převzato z [35].

4. Fotoluminiscence

Fotoluminiscence je emise světla z materiálu díky předchozí absorpci fotonu (viz. Obr. 4.1). Jedná se o nedestruktivní a bezkontaktní metodu pro zkoumání optoelektrických vlastností zejména polovodičových materiálů. Je to proces přechodu mezi energiovými hladinami, které jsou určeny pásovou strukturou daného materiálu. U polovodičových materiálů tvoří tuto strukturu také zakázaný pás energií. Pokud dojde k osvícení polovodičového materiálu elektromagnetickým zářením s energií větší než je velikost zakázaného pásu, může být elektron vybuzen ze základního stavu ve valenčním pásu do excitovaného stavu ve vodivostním pásu. Elektrony, které se nachází na těchto excitovaných stavech mohou zrelaxovat při nezářivém přechodu na nižší hladiny vodivostního pásu. Odtud poté spadnou zpět na hladiny valenčního pásu za vzniku fotonu [39].



Obr. 4.1: Zjednodušený princip luminiscence v polovodičích. Převzato z [40].

Typické fotoluminiscenční spektrum GaN se skládá ze dvou výrazných píků. Poměr mezi intenzitami těchto píků je považován za hlavní kritérium kvality vyrobených struktur. První z píků - modrá luminiscence (tzv. *"near-band-edge"* emise) je tvořena zánikem volných excitonů (rekombinace mezi elektrony ve vodivostní vrstvě nebo mezi dírami ve valenční vrstvě) s maximem přibližně na 3,4 eV [41]. Druhý pík pohybující se okolo 2,2 eV je označován za pík žluté luminiscence (tzv. *"yellow luminiscence"*). Tato luminiscence je spojena s vakancemi Ga ve vznikajících strukturách. Podoba tohoto píku je tedy velice ovlivněna použitým substrátem nebo také dopováním GaN [42].

Mnoho úsilí je vkládáno do zvyšování účinnosti GaN v jednotlivých přístrojích. Například Zhuang ve svém článku [43] zjistil, že nanodráty mají vyšší fotoluminiscenci než například nanodisky. K vybuzení silnější luminiscence totiž dochází jednodušeji z bočních stěn nanodrátů než z jeho samotného hrotu. Tato silnější fotoluminiscence jak zjistil, by mohla být způsobena hromaděním elektromagnetické energie na dně jednotlivých nanodrátů vedoucí ke spontánní emisi právě v těchto místech. K jejímu posílení ale dochází také díky pravidelnosti vyrobených struktur, které formují světlo emitované z těchto struktur.

Dalším kdo se zabýval posílením luminiscence GaN byl Jang [2]. Ten se pokusil k nanodrátům GaN přidat stříbrné nanočástice, které by mohly podporovat jeho optické vlastnosti (viz. Obr. 4.2). Na Obr. 4.2 a) můžeme vidět schematickou strukturu InGaN/GaN nanodrátů. Obr. 4.2 b) ukazuje schematické znázornění začlenění nanočástic stříbra do struktury vyrobených nanodrátů. Obr. 4.2 c) ukazuje schematické znázornění začlenění nanočástic stříbra se slupkou oxidu křemičitého (SiO₂) do struktury vyrobených nanodrátů. Obr. 4.2 d) shrnuje měření fotoluminiscence vyrobených InGaN/GaN nanodrátů s nanočásticemi. Zakomponováním částic, na kterých byla vytvořena vrstva SiO_2 , došlo k dvojnásobnému posílení fotoluminiscence oproti případu kdy byly použity pouze samotné GaN nanodráty. Když byly použity pouze stříbrné nanočástice bez vrstvy oxidu, docházelo naopak k zeslabení fotoluminiscence celé struktury.



Obr. 4.2: a) Schéma struktury InGaN/GaN nanodrátů, b) schéma zakomponování Ag nanočástic k nanodrátům, c) schéma zakomponování Ag/SiO₂ nanočástic k nanodrátům, d) fotoluminiscenční spektrum těchto struktur za pokojové teploty. Převzato z [2].

5. Příprava Ga a GaN nanostruktur

Nejdůležitější částí této práce je samotná příprava a charakterizace nanostruktur Ga a GaN. Tyto struktury byly vytvořeny v prostorách laboratoře ÚFI a poté dále analyzovány pomocí metod SEM, XPS a fotoluminiscence. Struktury byly vytvářeny v aparatuře s UHV pomocí modifikované metody molekulárních svazků. U této metody jsou důležitými faktory pro růst, doba depozice struktur, teplota substrátu na který struktury nanášíme a v neposlední řadě také tok deponovaných atomů společně s jejich energií. Všechny experimenty byly prováděny na křemíkovém substrátu Si(100) s nativní vrstvou SiO₂ (2 nm) a typem dopování *n*. Rezistivita tohoto substrátu je 0,0089 – 0,0093 Ω m.

Pro jednotnost experimentů a zajištění podobných podmínek pro všechny vzorky byl používán pouze jeden nosič vzorku (paletka - viz. Obr. 5.1). Součástí této paletky je PBN topné tělísko. Jedná se o keramickou součástku dobře odolávající vysokým teplotám, kterým je vystaveno a také je chemicky nereaktivní a nekontaminuje tedy vzorek. Uvnitř tohoto tělíska jsou vedeny grafitové vodiče, které je celé ohřívají vlivem průchodu elektrického proudu.



Obr. 5.1: Fotografie paletky s PBN topným tělískem a hroty pro uchycení vzorku do manipulátoru.

Proud na celou paletku je přiveden z externího zdroje pomocí dvou protilehlých hrotů na spodní straně paletky. Teplotní závislost na elektrickém proudu procházejícího topným tělískem byla již dříve kalibrována pomocí termočlánku (viz. Tab. 5.1) [39].

5.1. Depozice Ga

Před samotným studiem nanokrystalů GaN byl nejprve studován růst pouze struktur Ga. Porozumění růstu Ga na zvoleném substrátu nám umožní najít nejlepší podmínky pro růst GaN nanokrystalů.

Pro depozici Ga byl užit komerční atomární zdroj od firmy *Omicron*. V případě depozice byly studovány parametry ovlivňující hustotu nanesených ostrůvků, jako je čas depozice a teplota substrátu. Množství deponovaného Ga je také možno řídit pomocí toku atomů dopadajících na substrát. Při provádění experimentů to ale byla hodnota,

$T \ [^{\circ}C]$	I [A]	$T [^{\circ}C]$	I [A]	$T [^{\circ}C]$	I [A]	$T \ [^{\circ}C]$	I [A]
10	0,11	140	$0,\!62$	270	$1,\!13$	400	1,64
20	$0,\!15$	150	$0,\!66$	280	$1,\!17$	410	$1,\!68$
30	$0,\!19$	160	0,70	290	$1,\!21$	420	1,72
40	$0,\!23$	170	0,74	300	$1,\!25$	430	1,76
50	0,26	180	0,78	310	$1,\!29$	440	$1,\!80$
60	$0,\!30$	190	$0,\!82$	320	$1,\!33$	450	$1,\!84$
70	0,34	200	$0,\!86$	330	$1,\!37$	460	$1,\!88$
80	$0,\!38$	210	$0,\!90$	340	$1,\!41$	470	$1,\!92$
90	0,42	220	$0,\!94$	350	$1,\!45$	480	$1,\!96$
100	$0,\!46$	230	$0,\!97$	360	$1,\!49$	490	$2,\!00$
110	$0,\!50$	240	$1,\!01$	370	$1,\!53$	500	$2,\!04$
120	$0,\!54$	250	$1,\!05$	380	$1,\!57$	510	$2,\!08$
130	$0,\!58$	260	$1,\!09$	390	$1,\!61$	520	$2,\!12$

Tab. 5.1: Tabulka závislosti teploty PBN topného tělíska na procházejícím proudu. Převzato z [39].

kterou jsme se snažili držet neměnnou (1 ML/6 min). Před samotnou depozicí Ga byl substrát Si s SiO₂ (2 nm) nejprve po dobu 1 hodiny žíhán v podmínkách UHV na teplotě cca 500 °C. Během tohoto žíhání dochází k desorpci nečistot z povrchu substrátu. Depozice Ga následně probíhala při hodnotě tlaku $p < 2 \cdot 10^{-7}$ Pa.

5.1.1. Závislost depozice Ga na teplotě

Experimenty, u nichž byl studován vliv teploty substrátu, byly prováděny za stejného depozičního času a to po dobu t = 60 minut. Teploty substrátu byly následující: 220 °C, 250 °C, 270 °C, 290 °C, 310 °C a 330 °C. Struktury byly analyzovány pomocí SEM mikroskopu. Na Obr. 5.2 lze pozorovat jednotlivé rozmístění Ga ostrůvků na povrchu Si/SiO₂ (2 nm). S rostoucí teplotou klesá koncentrace zaplnění povrchu ostrůvky Ga a s tím souvisí zvětšující se vzdálenost mezi jednotlivými ostrůvky - difúzní délka po povrchu se zvyšuje. Na posledním obrázku je vidět, že ostrůvků Ga již na substrátu není příliš mnoho. To je dáno příliš vysokou teplotou substrátu, kdy se atomy Ga již nedokáží udržet na substrátu a desorbují z něj pryč. V tomto případě se koeficient ulpění ¹ Ga na povrchu substrátu blíží nule.

V této sérii experimentů byl dále studován vliv teploty na průměr ostrůvků. Změny tohoto parametru již nejsou pouhým okem tak patrné. S rostoucí teplotou vzrůstá velikost průměrů jednotlivých ostrůvků Ga. Ke zjišťování počtu ostrůvků na povrchu substrátu byl použit program *Gwyddion*, který nabízí možnost zjišťování parametrů jednotlivých zrn. Získané poznatky blíže shrnují také grafy Obr. 5.3, Obr. 5.4.

Na grafu koncentrace obsazení povrchu vzorku Obr. 5.3, je na první pohled vidět potvrzení předpokladů získaných jen při pozorování snímků. S rostoucí teplotou substrátu dochází k lineárnímu poklesu počtu jednotlivých ostrůvků na povrchu substrátu. V grafu Obr. 5.3, od hodnoty teploty T = 290 °C, dochází k projevení téměř nulového koeficientu ulpění nanášeného Ga na substrát. Nad teplotou 290 °C se koncentrace ostrůvků pohy-

¹koeficient ulpění - poměr mezi adsorbovanými atomy a atomy dopadajícími na povrch



Obr. 5.2: SEM měření povrchu substrátu Si(100) s SiO₂ (2 nm) s nadeponovanými Ga ostrůvky při různých teplotách substrátu a depozici t = 60 minut. Snímky byly pořízeny na SEM FEI Verios 460L.

buje v okolí nulové hodnoty. Výkyv v ulpělých ostrůvcích může být způsoben nečistotami či nerovnostmi, které se na povrchu vyskytují a pro Ga je tedy jednodušší se zde uchytit. Tento předpoklad potvrzuje také následující graf závislosti střední hodnoty průměrů jednotlivých ostrůvků Ga na teplotě substrátu Obr. 5.4. Jak můžeme vidět na Obr. 5.4, v témže okamžiku, kdy již nedochází k ulpívání Ga na povrchu substrátu, dochází také k zastavení růstu průměrů jednotlivých ostrůvků, který do této doby stále narůstal. Od hodnoty T = 290 °C se zdá, že průměr ostrůvků se již pohybuje v okolí konstantní hodnoty s výjimkou nepřesnosti v měření poslední hodnoty. Když tyto grafy porovnáme jako celek vidíme, že s rostoucí teplotou substrátu dochází ke zvětšování struktur na pozadí snižování jejich počtu, do doby než se koeficient ulpění blíží nulové hodnotě. Zdá se tedy, že se zvyšující teplotou se některé ostrůvky rozpadají a přispívají k růstu dalších již větších ostrůvků, než dosáhnou maximální velikosti.



Obr. 5.3: Závislost počtu ostrůvků Ga na povrchu substrátu Si(100) s SiO₂ (2 nm) na teplotě substrátu při době depozice t = 60 minut. Data získány pomocí programu *Gwyddion*.



Obr. 5.4: Závislost velikosti ostrůvků Ga na povrchu substrátu Si(100) s SiO₂ (2 nm) na teplotě substrátu při době depozice t = 60 minut. Data získány pomocí programu *Gwyddion*.

5.1.2. Závislost depozice Ga na době depozice

Při dalším zkoumání, nyní ale vlivu vzrůstající doby depozice při zachovávání neměnné teploty substrátu, jsme dosáhli také velice zajímavých výsledků. Byly připraveny vzorky při dvou teplotách substrátu - T = 270 °C a T = 290 °C. Zvolili jsme různé doby trvání depozice po 15-ti (případně 30-ti) minutových intervalech od 15 minut až do 150 minut, případně byly doplněny některé další časy aby se ověřily získané výsledky.

Nejprve jsme se zabývali depozicí při T = 270 °C. Na Obr. 5.5 můžeme vidět relativní podobnost s výsledky získanými z teplotní závislosti. Z Obr. 5.5 a) je patrné, že při nejkratším čase jsou nadeponované struktury opravdu malých rozměrů a poté s rostoucí dobou depozice dochází k jejich zvětšování. Difúzní délka se s časem téměř nemění až do doby depozice 75 minut. Zde lze pozorovat přeuspořádání povrchu a náhlý nárůst koncentrace pokrytí ostrůvky Ga (Obr. 5.5 e), f)), který také potvrzuje graf koncentrace ostrůvků na povrchu substrátu (Obr. 5.6). V tomto bodě zřejmě dochází k rozpadu jednotlivých ostrůvků, které dosáhly své maximální velikosti na menší, jichž vznikne daleko více.

Z grafu střední hodnoty průměrů jednotlivých ostrůvků Obr. 5.7 můžeme vidět, že ve stejném okamžiku, kdy došlo k náhlému zvýšení počtu ostrůvků Ga na povrchu substrátu, došlo také k patrnému zmenšení těchto struktur což je právě způsobeno jejich rozpadem. Podobná situace s přeuspořádáním povrchu nastala na substrátu Si(111) 7x7 popsaném v literatuře [44].

Při zvýšení teploty substrátu na T = 290 °C můžeme z Obr. 5.8 pozorovat, že s rostoucí dobou depozice dochází ke zvětšování jednotlivých ostrůvků Ga. Pokud by došlo k proložení grafu na Obr. 5.9 konstantní přímkou, naměřené hodnoty koncentrace ostrůvků Ga na povrchu substrátu Si(100) s SiO₂ (2 nm), by se pohybovaly v okolí konstantní hodnoty. Drobná změna koncentrace ostrůvků v okolí konstantní hodnoty může být způsobena nepřesnostmi měření. Obr. 5.10 potvrzuje předpoklad SEM měření, že s rostoucí dobou depozice dochází k lineárnímu zvětšování struktur jako tomu bylo u nižší teploty. Se zvětšující se depoziční dobou dochází k nárůstu velikosti jednotlivých ostrůvků, ale koncentrace se pohybuje v okolí konstantní hodnoty.



Obr. 5.5: SEM měření povrchu substrátu Si(100) s
 SiO₂ (2 nm) s nadeponovanými Ga ostrůvky při různých dobách depozice Ga a teplotě substrátu
 $T=270\,^{\circ}\text{C}$. Snímky byly pořízeny na SEM FEI Verios 460L.



Obr. 5.6: Závislost počtu ostrůvků Ga na povrchu substrátu Si(100) s SiO₂ (2 nm) na době depozice Ga při teplotě substrátu T = 270 °C. Data získány pomocí programu *Gwyddion*.



Obr. 5.7: Závislost velikosti ostrůvků Ga na povrchu substrátu Si(100) s SiO₂ (2 nm) na době depozice Ga při teplotě substrátu T = 270 °C. Data získány pomocí programu *Gwyddion*.



Obr. 5.8: SEM měření povrchu substrátu Si(100) s
 SiO₂ (2 nm) s nadeponovanými Ga ostrůvky při různých dobách depozice Ga a teplotě substrátu
 T=290°C. Snímky byly pořízeny na SEM FEI Verios 460L.



Obr. 5.9: Závislost počtu ostrůvků Ga na povrchu substrátu Si(100) s SiO₂ (2 nm) na době depozice Ga při teplotě substrátu T = 290 °C. Data získány pomocí programu *Gwyddion*.



Obr. 5.10: Závislost velikosti ostrůvků Ga na povrchu substrátu Si(100) s SiO₂ (2 nm) na době depozice Ga při teplotě substrátu T = 290 °C. Data získány pomocí programu *Gwyddion*.

5.2. Depozice GaN a Ga

Příprava GaN používaného v této práci se skládá ze dvou částí. Depozice Ga, která byla prováděna a popsána v kapitole 5.1 a následné postnitridaci vzniklých Ga ostrůvků dopadem iontů dusíku o nízké energii (E = 50 eV). Substrát Si(100) s SiO₂ (2 nm) byl vždy žíhán nejméně 10 hodin při teplotě T = 500 °C v podmínkách UHV. Poté byla teplota substrátu snížena na T = 290 °C a provedena depozice Ga po dobu 2 hodin. Tyto parametry byly zvoleny jako nejvhodnější z výsledků získaných v předcházející kapitole 5.1. Po depozici Ga byla UHV komora napuštěna na tlak dusíku $p < 5 \cdot 10^{-5}$ Pa. Tento dusík byl napouštěn přes iontově atomární zdroj uvedený v kapitole 3. Energie iontů připravovaných tímto zdrojem byla nastavena na E = 50 eV. Postnitridace Ga byla prováděna za teploty substrátu T = 210 °C. Při teplotách blížících se 300 °C by mohlo docházet k odprašování nanesených Ga částic, naopak při teplotách pohybujících se pod 200 °C nedochází ke tvorbě krystalů GaN [35]. Proces růstu krystalů GaN je schematicky zobrazen na Obr. 5.11.



Obr. 5.11: Schéma průběhu depozice a postnitridace Ga ostrůvků s následným vznikem krystalů GaN.

Při dřívějších experimentech bylo vysledováno, že pro úplné znitridování ostrůvků Ga a vytvoření krystalů GaN, je postačující vystavit substrát s naneseným Ga toku iontů dusíku N_2^+ po dobu jeden a půl násobku depozice Ga, v tomto případě tedy probíhala nitridace po dobu 3 hodin [39]. V případě, že bylo potřeba vyrobit krystaly větších rozměrů, celý proces se několikrát opakoval (viz. Obr. 5.12).

Výsledek celého procesu, zda došlo k úplné nitridaci naneseného Ga byl ověřen pomocí rentgenové fotonové spektroskopie (XPS). Nejprve bylo změřeno celé spektrum Obr. 5.13, na kterém se ukázalo, které prvky jsou na vzorku zastoupeny. Detail píku Ga $2p_{3/2}$ proměřené části spektra, který vypoví o míře znitridování Ga ostrůvků. Na přiloženém grafu Obr. 5.14 lze tedy vidět, že tento vzorek se podařilo znitridovat úplně. Pokud by tomu tak nebylo, výsledný pík by se neskládal pouze z vazby Ga-N jak je tomu zde, ale také by



Obr. 5.12: SEM měření povrchu substrátu Si(100) s SiO₂ (2 nm) pokrytého nanokrystaly GaN a) pro jeden cyklus, b) pro tři cykly. Snímky byly pořízeny na SEM FEI Verios 460L.

se z malé části skládal z vazby Ga-Ga typickou pro ne zcela znitridované vzorky. Fitování píku spektra bylo provedeno v programu *Unifit 2013*. Při znitridování také dochází k energiovému posunu přibližně o 1,4 eV vůči pozici Ga, čímž si také můžeme ověřit správnost výsledku depozice.



Obr. 5.13: Přehledové spektrum XPS měření GaN nanokrystalů na Si(100) s $\rm SiO_2$ (2 nm), s vyznačenými píky různých prvků.



Obr. 5.14: Detail píku Ga $2p_{3/2}$ zcela znitridovaných GaN nanokrystalů na Si(100) s SiO_2 (2 nm) - 100 % Ga-N vazby, fitovaného pomocí programu Unifit 2013.

Když máme vyrobeny krystaly GaN, zbývá již poslední krok k vyrobení posledního typu studovaných struktur. Depozice další vrstvy ostrůvků Ga na již vyrobené nanokrystaly GaN, které již následně nebudeme nitridovat.

Při detailnějším prozkoumání v elektronovém mikroskopu Obr. 5.15 můžeme vidět, že došlo k propojení dříve vytvořených krystalů GaN s nově nadeponovaným Ga. Některé ostrůvky Ga se uchytili na místa, kde z původní depozice nebyly žádné krystaly GaN. Tyto kuličky se vyznačují vyšším jasem oproti ostatním.

5.3. Měření fotoluminiscence GaN

Šířka zakázaného pásu GaN je za pokojové teploty přibližně rovna $E_g = 3, 4 \text{ eV}$. Tato hodnota odpovídá vlnové délce $\lambda = 365 \text{ nm}$. Pro vybuzení fotoluminiscence krystalů byl použit UV laser He-Cd s vlnovou délkou $\lambda = 325 \text{ nm}$ a výkonem přibližně P = 0, 5 mW. Nejprve byla změřena fotoluminiscence pouze krystalů samotného GaN za expozičního času 10 sekund. Jak můžeme vidět na přiloženém grafu Obr. 5.16 a), takto slabá fotoluminiscence je typická pro samotné krystaly GaN. Na fotoluminiscenčních spektrech (Obr. 5.16 a), Obr. 5.17 a)) lze rozpoznat dva typické píky pro GaN (viz. kapitola 4). Při měření fotoluminiscence GaN krystalů získaných opakováním tří po době následujících sekvencí



Obr. 5.15: SEM měření povrchu substrátu Si(100) s SiO₂ (2 nm) s nanokrystaly GaN pokrytými ostrůvky Ga deponovanými za teploty T = 300 °C po dobu 60 minut. Snímky byly pořízeny na SEM FEI Verios 460L.

depozic, můžeme vidět (Obr. 5.17), že díky větším krystalům došlo ke stonásobnému zvýšení výsledné fotoluminiscence. V obou případech, je ale zřejmý daleko větší takzvaný žlutý pík. Tento pík zřejmě pochází z povrchu vytvořených krystalů.



Obr. 5.16: a) Měření fotoluminiscence GaN nanokrystalů na povrchu substrátu Si(100) s SiO₂ (2 nm) při expozičním čase 10 sekund, b) SEM měření povrchu provedeno na FEI Verios 460L.



Obr. 5.17: a) Měření fotoluminiscence GaN nanokrystalů připravených sekvenční depozicí (tři cykly) na povrchu substrátu Si(100) s SiO₂ (2 nm) při expozičním čase 10 sekund, b) SEM měření povrchu provedeno na FEI Verios 460L.

5.4. Vliv Ga na fotoluminiscenci GaN

Dále byl studován vliv Ga na fotoluminiscenci GaN, kdy na GaN nanokrystaly byly nadeponovány nové ostrůvky Ga. Opětovná depozice Ga byla provedena přímo po depozici GaN nanokrystalů (bez porušení UHV podmínek), ale také na nanokrystaly, na kterých už byla na vzduchu změřena fotoluminiscence. Depozice Ga byla provedena za teploty T = 300 °C po dobu 60 minut. Na takto připravených strukturách byla opět měřena fotoluminiscence. Nutno podotknout, že oba postupy přípravy vedly k obdobným výsledkům.

Jak si můžeme všimnout na grafu Obr. 5.18, po depozici Ga došlo k zesílení fotoluminiscence celé struktury o dva řády. Zejména lze z tohoto grafu vidět zesílení v oblasti modrého píku ($\lambda = 365$ nm). Tento jev byl pozorován na všech vzorcích, které byly připraveny. Je potřeba říci, že měření probíhalo pouze po dobu deseti sekund, tedy velice krátký čas.

Je možné, že toto zesílení nanočásticemi Ga je způsobeno díky tomu, že Ga při kontaktu s GaN posiluje elektromagnetické pole ve svém okolí a tím dochází k celkovému posílení fotoluminiscence.

Bylo také ověřeno, že pokud změříme pouze fotoluminiscenci samotného Ga (Obr. 5.19), a to dokonce po dobu třiceti sekund, nedostaneme téměř žádný výsledek. Není tedy možné, že by na krystalech GaN svítilo pouze nové Ga.



Obr. 5.18: a) Měření fotoluminiscence GaN nanokrystalů pokrytých ostrůvky Ga na povrchu substrátu Si(100) s SiO₂ (2 nm) při expozičním čase 10 sekund, b) SEM měření povrchu provedeno na FEI Verios 460L.



Obr. 5.19: a) Měření fotoluminiscence ostrůvků Ga deponovaných při teplotě $T = 290 \,^{\circ}\text{C}$ po dobu 150 minut, na povrchu substrátu Si(100) s SiO₂ (2 nm) při expozičním čase 30 sekund, b) SEM měření povrchu provedeno na FEI Verios 460L.

5.4. VLIV GA NA FOTOLUMINISCENCI GAN

Obr. 5.20 zachycuje kolikrát došlo k zesílení intenzity modrého píku GaN při měření fotoluminiscence GaN nanokrystalů pokrytých ostrůvky Ga na povrchu substrátu Si(100) s SiO₂ (2 nm) oproti měření samotných nanokrystalů GaN na témže substrátu. Je vidět, že ve výsledku došlo k devadesátinásobnému nárustu intenzity.



Obr. 5.20: Poměr fotoluminiscenčních intenzit vzorku GaN nanokrystalů pokrytých ostrůvky Ga a samotných GaN nanokrystalů po jednom cyklu depozice.

Závěr

Cílem této práce bylo provést studium chování deponovaného Ga na substrát Si(100) s SiO₂ (2 nm) a depozici GaN s nanočásticemi Ga a poté zjistit zda dochází k posílení fotoluminiscence v porovnání se samotnými nanokrystaly GaN. Příprava těchto vzorků sestává ze tří částí: depozice Ga, postnitridace těchto struktur a opětovné depozice Ga.

V experimentální části jsem se nejprve zabýval přípravou samotného Ga a s tím spojeným chováním na substrátu. Byla provedena série depozic za různých teplot substrátu, ale stejného depozičního času – 60 minut. Bylo vysledováno, že s rostoucí teplotou substrátu dochází ke snižování koncentrace zaplnění jeho povrchu a zároveň dochází ke zvětšování jednotlivých struktur. To se děje až do momentu, kdy se koeficient ulpění částic Ga na substrátu Si(100) s SiO₂ (2 nm) blíží nulové hodnotě. Od teploty T = 290 °C již téměř nedochází k ulpívání částic na substrátu a je zastaven také jejich růst.

Poté byla provedena série depozic za teplot substrátu 270 °C a 290 °C při různých depozičních časech. Při teplotě substrátu T = 270 °C jsme pozorovali náhlou změnu chování struktur v okamžiku depozice 75 minut, kdy došlo k rapidnímu nárůstu počtu ostrůvků Ga. V témže okamžiku došlo také k poklesu velikosti jednotlivých ostrůvků. V tomto okamžiku tedy proběhlo přeuspořádání povrchu, kdy velké ostrůvky se rozpadly na více menších. Při teplotě substrátu T = 270 °C dochází s časovým vývojem k lineárnímu zvětšování jednotlivých struktur. Pro koncentraci ostrůvků Ga na povrchu substrátu Si(100) s SiO₂ (2 nm) lze říci, že se v jednotlivých krocích pohybuje stále v okolí konstantní hodnoty.

V další kapitole jsem již rozebíral podmínky pro depozici a vznik nanokrystalů GaN, zejména pak samotnou postnitridaci dříve nanesených struktur Ga. Následná analýza pomocí XPS potvrdila, že vytvořené vzorky jsou tvořeny pouze z krystalů GaN a další měření nebyly ovlivňovány zbytkovým neznitridovaným Ga. Proces vzniku požadovaných struktur byl dokončen nadeponováním nových struktur Ga na již vyrobené vzorky se stávajícími nanokrystaly.

Poslední kapitola se zabývá měřením fotoluminiscence pomocí UV laseru nejprve všech vyrobených vzorků pouze s nanokrystaly GaN. Poté bylo toto měření provedeno také na strukturách GaN nanokrystalů s nadeponovanými Ga ostrůvky, aby byl zjištěn vliv těchto nových ostrůvků na fotoluminiscenci GaN. Bylo zjištěno, že nové struktury GaN nanokrystalů s nadeponovanými ostrůvky Ga zesilují fotoluminiscenci GaN devadesátkrát v porovnání s původními nanokrystaly GaN.

Literatura

- SHARVANI, S. et al. Nano-morphology induced additional surface plasmon resonance enhancement of SERS sensitivity in Ag/GaN nanowall network. *Nanotechnology*. 2015, 26(46.
- [2] JANG, L.-W. et al. Energy coupling processes in InGaN/GaN nanopillar light emitting diodes embedded with Ag and Ag/SiO2 nanoparticles. J. Mater. Chem. 2012, 22), s. 21749–21753.
- [3] VENABLES, J. Introduction to Surface and Thin Film Processes. Cambridge University Press, 2000. ISBN 0-521-62460-6.
- [4] JILANI, A., M. SHAABAN ABDEL-WAHAB a A. HAMMAD. Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating. 2017. ISBN 978-953-51-3003-1.
- [5] SESHAN, K. Handbook of thin-film deposition precesses and techniques: Principles, Methods, Equipment and Applications. William Andrew Publishing Norwich, 2002. ISBN 0-8155-1442-5.
- [6] RATSCH, C. a J. VENABLES. Nucleation theory and the early stages of thin film growth. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 2003, 21), s. 96–109.
- [7] YU, E. T. et al. Spontaneous and piezoelectric polarization effects in III-V nitride heterostructures. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. 1999, 17(4), s. 1742-1749.
- [8] SHI, F. GaN Nanowires Fabricated by Magnetron Sputtering Deposition. In Nanowires. Rijeka: IntechOpen, 2011.
- [9] KNOTEK, M. Selektivní růst GaN nanostruktur na křemíkových substrátech. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2015.
- [10] KIRILYUK, V. Optical characterization of gallium nitride. Dissertation thesis, University of Nijmegen, 2002.
- [11] LEVINSHTEIN, M. E., M. SHUR a S. L. RUMYANTSEV. Properties of advanced semiconductor materials : GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe. New York, Wiley, 2001.
- [12] LIU, L. a J. EDGAR. Substrates for gallium nitride epitaxy. Materials Science and Engineering: Reports. 2002, 37(3), s. 61 – 127.
- [13] TAKAHASHI K., Y. A. a S. A. Wide Bandgap Semiconductors: Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices. Springer, 2007. ISBN 978-3-540-47234-6.
- [14] CAPASSO, F. Band-Gap Engineering: From Physics and Materials to New Semiconductor Devices. Science. 1987, 235(4785), s. 172 – 176.
- [15] NAKAMURA, S. A bright future for blue/green LEDs. 1995, 11(3), s. 19 23.

LITERATURA

- [16] PANKOVE, J., E. MILLER a J. BERKEYHEISER. GaN Electroluminescent Diodes. RCA Rev. 1971, 32), s. 383–392.
- [17] LEVI, B. Nobel Prize in Physics recognizes research leading to high-brightness blue LEDs. *Physics Today.* 2014, 67. ISSN 00319228.
- [18] NAKAMURA, S. et al. InGaN Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes with Cleaved Mirror Cavity Facets. Japanese Journal of Applied Physics. 1996, 35.
- [19] AKASAKI, I. GaN-Based p-n Junction Blue-Light-Emitting Devices. Proceedings of the IEEE. 2013, 101(10), s. 2200 – 2210. ISSN 0018-9219.
- [20] IKEDA, N. et al. GaN Power Transistors on Si Substrates for Switching Applications. Proceedings of the IEEE. 2010, 98), s. 1151 – 1161.
- [21] TOMIYA, S., O. GOTO a M. IKEDA. Structural Defects and Degradation Phenomena in High-Power Pure-Blue InGaN-Based Laser Diodes. *Proceedings of the IEEE*. 2010, 98), s. 1208 – 1213.
- [22] MENEGHINI, M. et al. Reliability evaluation for Blu-Ray laser diodes. *Microelectro*nics Reliability. 2010, 50), s. 467–470.
- [23] YAMASHITA, T. et al. Electron field emission from GaN nanorod films grown on Si substrates with native silicon oxides. *Applied Physics Letters*. 2005, 86.
- [24] MARUSKA, H. P. a J. J. TIETJEN. The Preparation and Properties of Vapor--Deposited Single-Crystalline GaN. Applied Physics Letters. 1969, 15), s. 327 – 329.
- [25] NASSER, N. et al. Gan heteroepitaxial growth techniques. *Journal of Microwaves* and Optoelectronics. 2001, 2), s. 22–31.
- [26] SEGAL, S. A. et al. Modeling analysis of AlN and AlGaN HVPE. *Physica Status Solidi*. 2009, 6), s. 329 332.
- [27] EHRENTRAUT, D., E. MEISSNER a M. BOCKOWSKI. Technology of Gallium Nitride Crystal Growth. Springer, 2010, 133. ISBN 978-3-642-04828-9.
- [28] KE, X., W. JIAN-FENG a R. GUO-QIANG. Progress in bulk GaN growth. Chinese Physics B. 2015, 24.
- [29] WANG, X. a A. YOSHIKAWA. Molecular beam epitaxy growth of GaN, AlN and InN. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2004, 48), s. 42– 103.
- [30] RINALDI, F. Basics of Molecular Beam Epitaxy (MBE). 2002.
- [31] ČALKOVSKÝ, M. Depozice Ga a GaN nanostruktur s kovovým jádrem. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2017.
- [32] KRAPEK, O. Návrh a konstrukce efuzní cely pro přípravu ultratenkých vrstev. Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2009.

- [33] RAUSCHENBACH, B. et al. Ion Beam Assisted Deposition of Thin Epitaxial GaN Films. *Materials*. 2017, 10.
- [34] SIENZ, S. et al. Comparison of ion-beam-assisted molecular beam epitaxy with conventional molecular beam epitaxy of thin hexagonal gallium nitride films. *Journal of Crystal Growth.* 2004, 264), s. 184–191.
- [35] MACH, J. Vývoj a aplikace UHV zařízení pro depozice tenkých vrstev. Disertační práce, Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2009.
- [36] MACH, J. et al. An ultra-low energy (30-200 eV) ion-atomic beam source for ion--beam-assisted deposition in ultrahigh vacuum. The Review of scientific instruments. 2011, 82.
- [37] MAREŠ, P. Depozice Ga a GaN nanostruktur na křemíkový a grafenový substrát. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2014.
- [38] GERLACH, J. et al. Epitaxial GaN films by hyperthermal ion-beam nitridation of Ga droplets. *Journal of Applied Physics*. 2012, 111.
- [39] ČALKOVSKÝ, V. Depozice a charakterizace GaN nanostruktur s kovovým jádrem. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2018.
- [40] HEINE, J. a K. MÜLLER-BUSCHBAUM. Engineering Metal-Based Luminescence in Coordination Polymers and Metal-Organic Frameworks. *Chemical Society Reviews*. 2013, 42), s. 9232–9242.
- [41] RESHCHIKOV, M. Evaluation of GaN by photoluminescence measurement. *Physica Status Solidi.* 2011, 8), s. 2136–2138.
- [42] ZHANG, X. et al. Photoluminescence Study of GaN. Acta Physica Polonica A. 1995, 88), s. 601–606.
- [43] ZHUANG, Z. et al. Large-scale fabrication and luminescence properties of GaN nanostructures by a soft UV-curing nanoimprint lithography. *Nanotechnology*. 2013, 24(40.
- [44] KOLIBAL, M. et al. Self-limiting cyclic growth of gallium droplets on Si(111). Nanotechnology. 2008, 19.