

České vysoké učení technické v Praze  
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská  
Katedra fyzikální elektroniky

Diplomová práce

Bc. Jan Batysta

Scintilační heterostrukтуры s InGaN kvantovými  
jámami

Vedoucí práce: Ing. Alice Hospodková Ph.D., FZÚ

Konzultanti: doc. Ing. Ivan Richter, Dr., KFE

Ing. Tomáš Hubáček Ph.D., FZÚ

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškerou použitou literaturu.

V Praze dne 2. 5. 2022

Jan Batysta

## Abstrakt

Diplomová práce se zabývá technologií přípravy scintilačních heterostruktur na bázi InGaN/GaN kvantových jam metodou organokovové epitaxe z plynné fáze. Dále se zabývá modelováním těchto heterostruktur pomocí softwaru nextnano. Cílem práce je na základě nabytých zkušeností navrhnout a připravit heterostrukтуры s vylepšenými vlastnostmi pro scintilační aplikace. V rámci práce byly navrženy různé scintilační struktury a možné optimalizace dosud používaných struktur, nebo jejich částí. V rámci práce byly vyrobeny tři vzorky, které následně byly charakterizovány spektroskopickými metodami.

klíčová slova: Kvantové jámy, InGaN/GaN, MOVPE, Scintilátory

## Abstract - English

This thesis studies the technology of making scintillating heterostructures based on InGaN/GaN quantum wells utilizing metal-organic vapour phase epitaxy (MOVPE). It deals with modeling these heterostructures using the nextnano software. The thesis' goal is to use gained experiences to design and manufacture heterostructures with enhanced properties for scintillating applications. Different scintillating structures were proposed, as well as some upgrades to the previous structures, or their parts. Three samples were manufactured and characterised.

keywords: Quantum wells, InGaN/GaN, MOVPE, Scintillators

## Poděkování

Chtěl bych poděkovat celé skupině MOVPE za to, že mě přijali do týmu a byli shovívaví k mé počáteční neznalosti a vše mi trpělivě vysvětlili. Nejvíce bych chtěl poděkovat své vedoucí práce Alici Hospodkové, která si na mě vždy našla čas i přes mnoho práce a zdravotní problémy. Chtěl bych poděkovat Tomáši Hubáčkovi a Jiřímu Pangrácovi za to, že neúnavně pracovali na opravě aparatury, abychom stačili včas vyrobit vzorky do této diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat Františku Hájkovi, Eduardu Huliciusovi a Tomáši Hubáčkovi za potřebné konzultace. Chtěl znovu poděkovat Alici Hospodkové a Františku Hájkovi za podstatné připomínky k mé diplomové práci. Závěrem bych chtěl poděkovat Tereze Opelkové za jazykovou korekturu práce.

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Nitrid gallitý, inditý a hlinitý</b>	<b>2</b>
2.1	Krystalografické vlastnosti . . . . .	3
2.2	Elektronické vlastnosti . . . . .	4
2.2.1	Polarizace materiálu a Starkův jev . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Luminiscence a scintilační aplikace</b>	<b>7</b>
3.0.1	Fotoluminiscence vs. katodoluminiscence . . . . .	8
3.0.2	Excitované stavy, exciton . . . . .	8
3.1	Scintilátory . . . . .	9
3.1.1	Vlastnosti scintilátorů . . . . .	10
3.1.2	Scintilátor na bázi InGaN/GaN . . . . .	11
<b>4</b>	<b>Organokovová epitaxe z plynné fáze</b>	<b>14</b>
4.1	Epitaxní proces . . . . .	14
4.1.1	Prekurzory . . . . .	15
4.2	Bublačka, nosné plyny . . . . .	15
4.3	Reaktor . . . . .	15
4.3.1	Specifika CCS reaktoru . . . . .	16
4.4	Substrát . . . . .	16
4.5	Strukturní poruchy . . . . .	17
4.5.1	V-pity . . . . .	17
4.6	Technologie přípravy InGaN/GaN scintilátorů . . . . .	18
4.6.1	Technologie růstu na safírovém substrátu . . . . .	19
4.6.2	Technologie růstu kvantových jam . . . . .	21
4.6.3	Technologie růstu separačních vrstev . . . . .	23
4.7	Růstové parametry, příprava receptu . . . . .	23
<b>5</b>	<b>Teorie a simulace</b>	<b>25</b>
5.1	Vstupní soubor simulace . . . . .	25
5.2	Teoretický model simulace . . . . .	29
5.2.1	Aproximace a Blochův teorém . . . . .	29
5.2.2	k.p metoda . . . . .	30
<b>6</b>	<b>Experimentální charakterizace vzorků</b>	<b>31</b>

6.1	Fotoluminiscenční spektroskopie . . . . .	31
6.1.1	Makrofotografie pod UV lampou . . . . .	31
6.1.2	Měření luminiscence při excitaci na 325 nm . . . . .	31
6.1.3	Měření luminiscence při excitaci na 375 nm . . . . .	32
6.1.4	Časově rozlišená spektroskopie . . . . .	32
6.2	Skenovací elektronový mikroskop . . . . .	33
6.3	Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů - SIMS . . . . .	33
<b>7</b>	<b>Shrnutí dosavadního know-how</b>	<b>34</b>
7.1	Defektní pás . . . . .	34
7.2	Vliv dotace křemíkem na pásovou strukturu . . . . .	35
7.3	Gradování india v QW . . . . .	37
7.4	Struktury s mnoha QWs, vliv separačních vrstev . . . . .	38
<b>8</b>	<b>Výsledky</b>	<b>43</b>
8.1	Výsledky simulací inovativních návrhů . . . . .	43
8.1.1	Separáční vrstva obohacená o AlGaN . . . . .	43
8.1.2	Gradování india v QW . . . . .	45
8.1.3	Optimalizace struktury typu 2x5 QW . . . . .	47
8.2	Porovnání simulací s experimentem . . . . .	50
8.2.1	Série tlustých separačních vrstev . . . . .	50
<b>9</b>	<b>Závěr</b>	<b>54</b>
<b>10</b>	<b>P�lloha</b>	<b>60</b>

# 1. Úvod

Úkolem této diplomové práce bylo seznámit se s technologií přípravy InGaN/GaN heterostruktur metodou organokovové epitaxe z plynné fáze (MOVPE), s jejich modelováním pomocí softwaru nextnano a na základě nabytých zkušeností navrhnout a připravit tyto heterostrukтуры s vylepšenými vlastnostmi pro scintilační aplikace. První část (kapitola 2) diplomové práce je věnována seznámení se základními vlastnostmi používaných materiálů, hlavně s krystalografickými a elektronickými vlastnostmi nitridu gallitého a slitinových polovodičů: nitridu gallito-inditého a gallitohlinitého.

V kapitole 3 se definují scintilátory, uvádí se jejich využití a optimální parametry, které by scintilační struktury měly mít. Definují se pojmy jako čas dosvitu, střední čas dosvitu nebo účinnost scintilátoru.

V kapitole 4 se zabývám technologií přípravy zmíněných polovodičů pomocí organokovové epitaxe z plynné fáze. Popisuji detailně typ reaktoru, na kterém vytváříme epitaxní vzorky, typy prekurzorů, ze kterých se vzorky vyrábí, a další parametry, které ovlivňují jejich fyzikální vlastnosti, jako je tlak, nastavení teplotních profilů nebo použití konkrétních nosných plynů.

Kapitola 5 obsahuje informace o modelování nanostruktur pomocí softwaru nextnano. V těchto simulacích se zajímám především o vliv různých parametrů struktury na průběh pásové struktury v závislosti na vzdálenosti ve struktuře. V této kapitole je zmíněná teorie výpočtu pásové struktury používaná programem nextnano. Kapitola 6 obsahuje stručné informace o měřících metodách, které používáme k analýze vytvořených vzorků. Rozebírá se fotoluminiscence, katodoluminiscence, snímky pořízené řádkovacím elektronovým mikroskopem, nebo měření hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů.

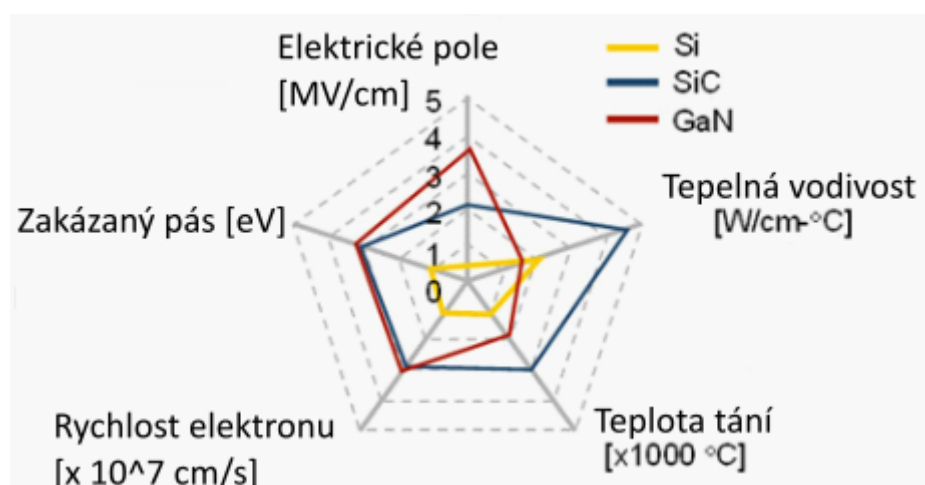
Následuje kapitola 7, ve které se snažím shrnout know-how MOVPE skupiny z oblasti růstů scintilačních struktur. Analyzuji dosavadní růsty a na jejich základě zkoumám, které parametry struktury mají vliv na luminiscenci. Především jde o způsoby, jak zvýšit účinnost luminiscence z kvantových jam, potlačit luminiscenční složky s velkým časem dosvitu. Některé druhy scintilátorů pro detekci hluboce penetrujícího ionizujícího záření vyžadují přípravu velmi tlustých aktivních oblastí s mnoha kvantovými jámami, což je technologicky náročné.

V osmé kapitole popisuji výsledky simulací a jejich srovnání s již dříve realizovanými růsty. Na základě simulací jsem navrhl nové struktury, z nichž některé byly vyrobeny v naší laboratoři. Vyrobené vzorky byly změřeny pomocí metod luminiscenční spektroskopie.

## 2. Nitrid gallitý, inditý a hlinitý

Nitridové polovodiče vznikají vazbou dusíkového atomu s jiným atomem ze třetí skupiny. Typicky jde o prvky gallium, indium, hliník nebo bór. V naší laboratoři jsme schopni připravovat následující sloučeninové binární polovodiče, popřípadě jejich ternární a kvaternární slitiny: nitrid gallitý (dále jen GaN), nitrid hlinitý (AlN), nitrid inditý (InN). Pro naši práci je důležitá znalost těchto základních polovodičů, přestože z nich jsme schopni vytvořit pouze GaN. Důvod je, že vlastnosti námi používaných ternárních struktur InGaN a AlGaN jsou ovlivněné vlastnostmi uvedených binárních struktur.

Vazby v GaN tvoří směs kovalentních a iontových vazeb [1]. Pro InN je vazba dominantně iontová a slabě kovalentní a kovová [2]. Pro AlN jsou vazby převážně kovalentní a částečně iontové [3]. Polovodičové součástky na bázi nitridu gallitého (hovorově gallium nitrid, dále jen GaN) mají proti dominantně používanému křemíku (Si) několik výhod. Jedná se o polovodiče s přímým a širokým zakázaným pásem vhodné pro luminiscenci v modré či fialové. Díky širokému zakázanému pásmu, silným vazbám mezi atomy a vysoké saturační rychlosti elektronů jsou vhodné pro vysokovýkonové a vysokofrekvenční aplikace. Srovnání vlastností nejpoužívanějších polovodičů Si, SiC a GaN je na obrázku 2.1. Větší energie zakázaného pásmu je nutná



Obr. 2.1: porovnání různých fyzikálních vlastností GaN, SiC, Si, naznačující výhody GaN pro některé aplikace. Hodnoty jsou spíše orientační. Převzato z [4].

například pro luminiscenci v modré, fialové či v blízké UV barvě. Hodnota zakázaného pásmu GaN činí 3,42 eV při 300 K [5], je tedy možné emitovat fotony o vlnové

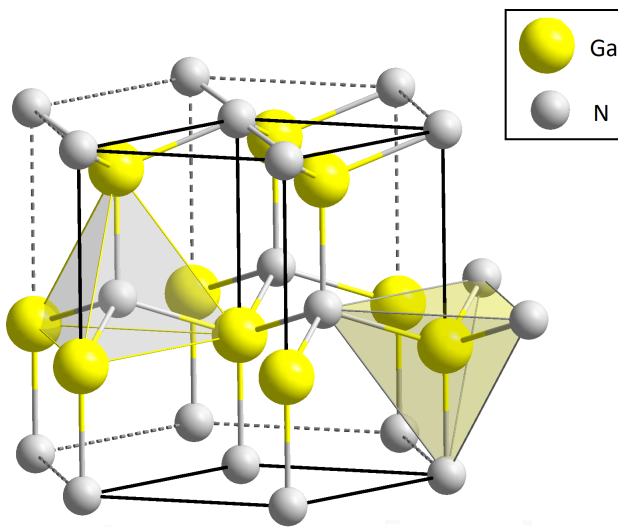


délce až 362 nm. Zároveň vyšší hodnota zakázaného pásu umožňuje využívat tranzistory na bázi GaN při vyšších teplotách než u Si.

Výroba nitridových polovodičů se začala prudce rozvíjet poté, co se podařilo v devadesátých letech vyrobit první komerčně dostupnou modrou světlo-emitující diodu (LED) [6], [7]. Kromě toho má GaN díky svým vlastnostem využití i v jiných aplikacích jako jsou vysokofrekvenční produkty, např. 5G sítě, nebo ve speciálních tranzistorech typu HEMT-High Electron Mobility Transistors. Nitridy gallitý a inditý mají i potenciál ve fotovoltaice.

## 2.1 Krystalografické vlastnosti

GaN, InN, AlN mohou tvořit tři různé krystalické struktury. Pokud se budeme držet notace Hermanna-Maugina jde o hexagonální wurtzitovou strukturu  $P6_3mc$  (přesný tvar grupy se nazývá dihexagonální pyramida), o sfaleritovou strukturu v anglické literatuře označovanou jako zincblende s označením  $F\bar{4}3m$  a o kubickou strukturu typu  $Fm\bar{3}m$ , která vzniká pouze za velmi vysokých tlaků. V epitaxních procesech MOVPE (metal organic vapour-phase epitaxy - organokovová epitaxe z plynné fáze), které jsou pro tuto práci klíčové, jsou v naprosté většině vytvářeny wurtzitové struktury. V několika článcích byly potvrzeny i sfaleritové struktury vytvořené pomocí organokovové epitaxe, např. [8].



Obr. 2.2: Schéma elementární buňky nitridu gallitého ve wurtzitové hexagonální struktuře. [9]

Pro potřeby epitaxního růstu je zapotřebí znát i mřížkové konstanty, abychom mohli vybrat substrát s vhodným mřížkovým přizpůsobením. V literatuře se hexagonální wurtzitová struktura popisuje dvěma parametry: délkou hrany podstavového hexagonu a výškou šestibokého hranolu, která je označována jako  $c$ . Délka krystalické mříže pro GaN je experimentálně i teoreticky určena jako 3.199 Å. Poměr  $c/a$  je roven 1.633 [5].

V organokovové epitaxi je běžné, že materiál roste podél osy  $c$ . Protože GaN je v této ose polární (krystalová mříž není symetrická při zrcadlení podle základové roviny procházející skrze prostředek jedné krystalové buňky, více na obrázku 2), je důležité znát v jaké polaritě je materiál pěstován. Nejčastěji je GaN připravován růstem podél krystalické osy [0001], takzvaně Ga-face.

## 2.2 Elektronické vlastnosti

Pro výrobu heterostruktur (v našem případě kvantových jam) je zapotřebí GaN (binární strukturu) v některých místech nahradit materiálem s odlišnými vlastnostmi. Kvantové jámy v GaN tvoří několik nanometrů široké vrstvy slitiny nitridu inditého-gallitého (dále jen InGaN) tím, že indium substituuje gallium na některých místech mřížky. Takovýto slitinový polovodič se označuje jako ternární struktura ve tvaru  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , kde  $x$  je relativní množství india ve struktuře. Velikost mříže je důležitá pro přizpůsobení jednotlivých vrstev materiálu a velké rozdíly vedou k vytvoření různých defektů během výroby. Pokud chceme určit mřížkovou konstantu ternárního InGaN, lze k tomu využít Vegardovo pravidlo [5]:

$$c(x) = 3,189 + 0,3862x\text{Å}, \quad c(x) = 5,2262 + 0,574x\text{Å} \quad (2.1)$$

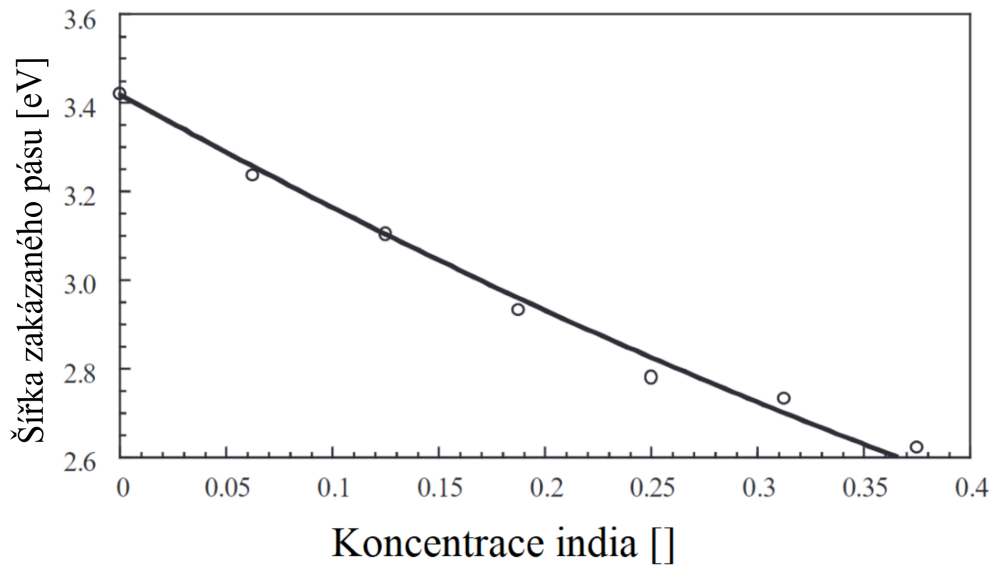
Kde  $x$  je koncentrace india. Kromě změny mřížkových konstant je pro nás extrémně důležité, jak se s koncentrací india mění energie zakázaného pásu. Běžně se v literatuře používá následující vzorec, například v [5], či v [10].

$$E^g = xE_{\text{InN}}^g + (1-x)E_{\text{GaN}}^g - bx(1-x) \quad (2.2)$$

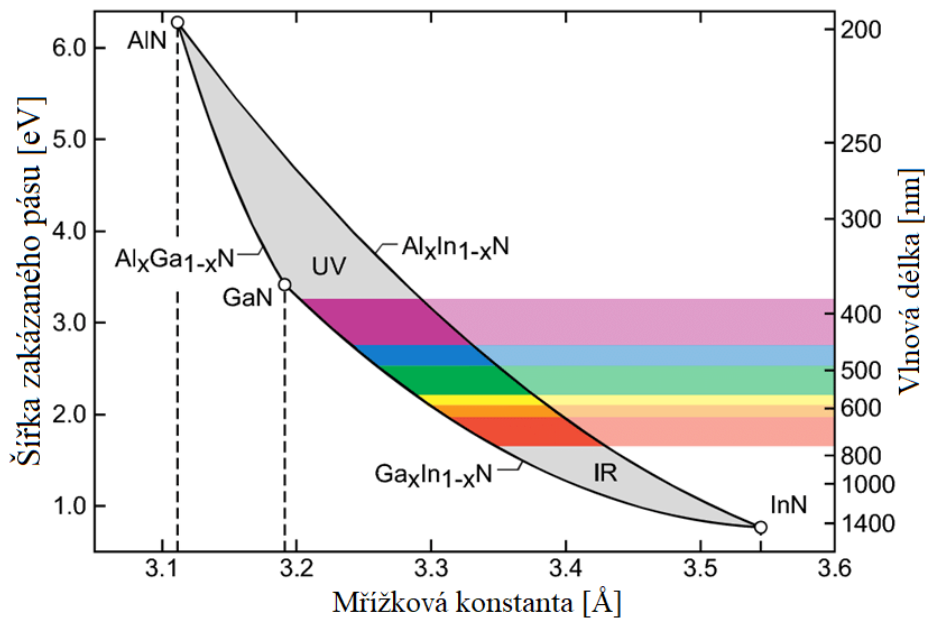
V rovnici 2.2 vystupují parametry:  $E^g$  šířka zakázaného pásu,  $x$  je koncentrace india stejně jako v rovnici 2.1 a  $b$  je takzvaný *bowing* parametr, který určuje míru kvadratického chování a má v různých zdrojích různé hodnoty. Hadis Morkoç ([5]) uvádí hodnotu 1,43 eV, zatímco v numerické simulaci v [10] uvádějí hodnotu  $1,21 \pm 0,03$  eV. Ze stejné publikace pochází i následující obrázek 2.3.

Další materiál, kterým má smysl se v této práci zabývat, je nitrid hlinitý, respektive jeho slitinová sloučenina AlGaN, tedy nitrid hlinito-gallitý. AlGaN má na rozdíl od InGaN rostoucí energii zakázaného pásu s rostoucí koncentrací india v ternární sloučenině. Ovšem na rozdíl od InGaN, kde panuje přibližná shoda nad hodnotami bowing parametru, je u AlGaN hodnota tohoto parametru odlišná různých experimentálních skupin a v různých metodách přípravy AlGaN. Pro přípravu AlGaN na safírové podložce referuje [11] hodnoty kolem 1.3 eV v závislosti na růstové teplotě. Protože ale v našich strukturách používáme AlGaN pouze okrajově, tedy nepoužíváme ho v kvantových jamách, není pro naše potřeby důležité znát přesný tvar bowing parametru.

Ale je důležité znát graf energie závislosti šířky zakázaného pásu a velikost mřížkové konstanty na koncentraci hliníku a india, který je v grafu 2.4. Je důležité si všimnout, že AlGaN a InGaN posouvají hodnotu mřížkové konstanty každý jiným



Obr. 2.3: Závislosti energie zakázaného pásu na koncentraci india v InGaN. S rostoucím množstvím india se hodnota energie snižuje nelineárně. Převzato [10].



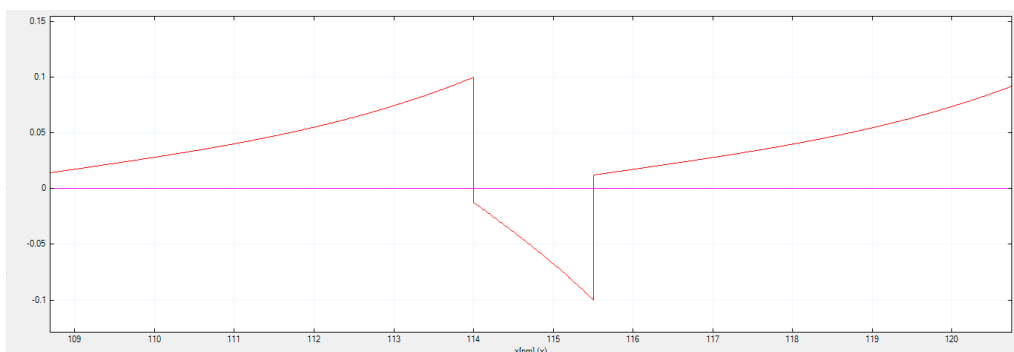
Obr. 2.4: Graf obsahující možné hodnoty mřížkové konstanty a hodnoty energie zakázaného pásu sloučenin AlGaInN. Převzato z [12].

směrem. Toto pozorování bude využito dále v kapitole 8. Další důležitá vlastnost GaN je, že krystal není symetrický podle roviny [0001]. Proto se v anglofonní literatuře rozlišují dvě varianty krystalického GaN: Ga-face a N-face, což se dá volně přeložit jako strana s galliovým, resp. nitridovým čelem. Na obrázku 2.2 odpovídá horní strana galliovému čelu, a tedy spodní odpovídá nitridovému čelu. Orientace krystalu je důležitá pro určení polarizačního pole a průběhu hran vodivostního a valenčního pásu v heterostrukturách kombinujících vrstvy s různým složením (InGaN, GaN, AlGaN). Silné polarizační pole v nitridových polovodičích významně ovlivňuje jejich vlastnosti.

## 2.2.1 Polarizace materiálu a Starkův jev

V případě rozhraní mezi GaN a InGaN dochází ke vzniku polarizačního pole závislého na koncentraci india. Toto elektrické pole dosahuje obrovských hodnot, kolem MV/cm. Například v článku [13] uvádí hodnotu 1.08 MV/cm pro koncentraci india 13%. Pro praktické účely můžeme považovat velikost tohoto pole za lineární v závislosti na koncentraci india. Kromě polarizace způsobené piezoelektrickým efektem je nutné započítat i efekt spontánní polarizace, která má opačné znaménko, ovšem v případě rozhraní InGaN/GaN je piezoelektrický příspěvek dominantní a není velkou chybou spontánní polarizaci zanedbat při teoretických úvahách [14].

V kvantových jamách dojde vlivem polarizačního pole k naklonění hran zakázaného pásu. Poté kvantovou jámu již nelze považovat za obdélníkovou, ale má trojúhelníkový profil. To vede k nerovnoměrnému rozložení nábojů v samotné jámě a následně ke zmenšenému překryvu vlnových funkcí elektronů a děr, ale díky bariérám nedochází k úplné separaci elektronů a děr. Dále dochází k snížení energetických hladin elektronů a děr. Následkem tohoto posunu se změní emisní vlnová délka fotonů směrem k vyšším hodnotám, což se v literatuře označuje jako "quantum-confined Stark effect". Je tedy nasnadě tento jev omezit. To lze například snížením obsahu india, zmenšením tloušťky kvantových jam či růstem podle jiné krystalické roviny, který je ale technologicky velmi obtížný a nedosahuje takových kvalit jako růst podél c-roviny. Příklad deformované kvantové jámy vlivem piezoelektrického pole je na následujícím obrázku 2.5.



Obr. 2.5: Schéma nakloněné hrany vodivostního pásu v kvantové jámě InGaN/GaN s koncentrací india 4% a tloušťkou 1,6 nm. Svislá osa je energie vodivostního pásu [eV]. Vodorovná je vzdálenost [nm]

### 3. Luminiscence a scintilační aplikace

Pro správnou funkci scintilátoru je podstatnou fyzikální vlastností luminiscence. Luminiscence je definovaná v [15] jako emise elektromagnetického záření z daného materiálu v infračervené, optické či ultrafialové oblasti (někdy se nazývá luminiscence i emise v kratších vlnových délkách, než je UV, např. rentgenové záření), která není způsobena termálním zářením při dané teplotě. Zároveň musí být doba mezi absorpcí energie a emise záření výrazně delší, než je vlnová perioda světla, abychom rozlišili luminiscenci a Čerenkovovo záření.

Luminiscenci vykazují všechny druhy (fáze) hmoty. Pro luminiscenci krystalických materiálů je vlastnost krystalové mřížky zcela zásadní a rozpuštěné nebo roztavené krystaly svou schopnost luminiscence ztrácejí, zatímco některé organické materiály jsou schopné si udržet své luminiscenční vlastnosti i v roztoku. V praxi rozlišujeme několik druhů luminiscence podle různých kritérií. Pro naše potřeby je výhodné rozlišovat podle typu excitace materiálu, kde terminologii přebírám opět z [15]:

- **fotoluminiscence** energie je získána absorpcí fotonu
- **radioluminiscence** energie je získána absorpcí ionizujícího záření:
  - **katodoluminiscence** - elektron
  - **X-ray** (rentgenová) luminiscence - rentgenovský foton
- **chemiluminiscence** energie je získána chemickou reakcí
- **termoluminiscence** energie je získána zahřátím materiálu, vlivem čehož dojde k uvolnění nosičů náboje z pastí a jejich rekombinací
- **triboluminiscence** energie je získána mechanicky
- **sonoluminiscence** energie je získána akustickým působením

Jak je vidět ze seznamu, možných způsobů buzení luminiscence je mnoho. Pro scintilační aplikace je ale přirozeně nejdůležitější radioluminiscence, respektive některé z jejich subkategorií. Pro experimentální testování potenciálních scintilačních vzorků je velmi výhodné využít fotoluminiscenční spektroskopii.

### 3.0.1 Fotoluminiscence vs. katodoluminiscence

Protože tyto dva typy luminiscence jsou pro aplikaci a charakterizaci vzorků klíčové, rozebereme je poněkud více. Elektrony mají oproti fotonům větší hybnost. Kvůli tomu při interakci s elektrony ve valenčním pásu platí jiná selekční pravidla. Zároveň katodoluminiscence je z podstaty energeticky širokospektrální. Elektronový svazek se sice urychlí na požadovanou energii urychlovacím napětím, ale než se energie elektronu sníží natolik, aby odpovídala nějakému luminiscenčnímu přechodu, proběhne mnoho interakcí elektronu s materiálem, takže energie excitačního elektronu v katodoluminiscenci není dobře definovaná. Na rozdíl od toho při fotoluminiscenci je možné používat pro excitaci úzko-spektrální laserové záření, které dokáže budít konkrétní přechody v pásové struktuře, a tedy dokáže dát specifickou informaci o přechodu [16]. O konkrétních metodách měření fotoluminiscenčních a katodoluminiscenčních spekter používaných v našich laboratořích se dále referuje v kapitole 6.

### 3.0.2 Excitované stavy, exciton

Pro luminiscenci je naprosto nezbytná existence excitovaných stavů materiálu. Ač excitovaných stavů existuje mnoho, pro potřeby této práce je nevhodnější věnovat se pouze dvěma typům: excitovaný pár elektron-díra a exciton (vázaný pár elektron-díra). Excitovaný pár elektron-díra má dost energie, aby se elektron dostal zcela mimo vliv díry, ze které byl vyražen. Exciton je naopak vázaný stav elektronu a díry. Jako kvazičástice má neutrální elektrický náboj a při transportu skrze krystalickou mřížku dochází k přenosu energie, ale nedochází k přenosu náboje. Při kvantově mechanickém studiu energií excitonů zjistíme, že stabilních energetických hladin excitonu je celá nekonečná rostoucí posloupnost, přičemž limita energií této řady odpovídá energii volného elektronu.

Jedna z důležitých vlastností excitonu, která odpovídá spíše klasické analogii než kvantově-mechanickému výpočtu, je poloměr excitonu  $R$ . Můžeme si představit, že elektron a díra kolem sebe obíhají podobně jako elektron a proton v Bohrově modelu atomu. V tomto okamžiku má poloměr oběhu velký vliv na tvar dielektrické konstanty vystupující v rovnici Coulombické síly, která vazbu mezi elektronem a dírou realizuje [17]. Pro velké hodnoty excitonového poloměru a malé vazebné energie (např. v polovodičích) nazýváme tyto excitony Mott-Wanierovy. Pro silné vazebné energie a malé poloměry excitonu užíváme označení Frenkelovy excitony, které se vyskytují například v iontových krystalech. Hodnoty vazebných energií pro některé materiály převzaté z [18] jsou uvedené v tabulce 3.1. Protože jsou excitony z podstaty kvantové objekty, jsou i hodnoty možných poloměrů excitonů diskrétní a jednotlivé excitony s odlišnými poloměry excitonů lze při přesných měřeních absorpce za nízkých teplot rozlišit. Tyto excitony se někdy v literatuře označují podle písmen abecedy jako: A, B, C... např. v [18].

Exciton vznikající v objemovém GaN byl experimentálně naměřený pomocí fotoluminiscenční spektroskopie v [19]. V dané studii sledovali vlastnosti tří nejvýznamnějších excitonů A, B, C. Vazebná energie nejsilnějšího excitonu A je uvedena jako

Typ excitonu	Wanier-Mott					Frenkel		
Materiál	Si	Ge	GaAs	GaP	InP	KCl	KI	RbCl
Vazebná energie [meV]	14,7	4,1	4,2	3,5	4,0	400	480	440

Tab. 3.1: Tabulka hodnot vazebných elektronů, tak jak jsou uvedeny v [18]

28,0(10) meV při teplotě 7K. I když je tato hodnota vyšší, než jsou hodnoty Mott-Wanierovských excitonů uvedených v tabuce 3.1, můžeme stejně jako v [19] stále předpokládat, že se jedná o tento typ excitonů.

Pro výpočet vzájemné závislosti energie a poloměru excitonu můžeme využít upravené vztahy pro výpočet z [20], kde při vynásobení obou vztahů v rovnici 11 dostaneme po úpravě vztah z rovnice 3.1.

$$R \cdot E = \frac{e^2}{8\pi\epsilon} \quad (3.1)$$

Kde  $E$  je vazebná energie excitonu,  $R$  je již výše zmíněný poloměr,  $e$  je elementární náboj a  $\epsilon$  je elektrická permitivita. Z této rovnice vyjádřením poloměru dostaneme výsledek 2,7 nm, což odpovídá i hodnotě 2,8 nm uváděné v [21]. Při měření poloměru excitonu při teplotě 300K uvádí [22] hodnoty poloměru a vazebné energie: 2,4 nm a 34 meV.

### 3.1 Scintilátory

Scintilátor je detekční prvek, jehož vlastnost je schopnost konvertovat ionizující záření na snadněji detekovatelné elektromagnetické záření, většinou ve viditelné či blízké UV oblasti. Scintilátory dokáží v principu pohlcovat následující typy záření: rentgenové, alfa, beta, gama záření, neutronové a protonové záření. Ovšem účinnost jednotlivých scintilátorů se může lišit pro různé typy záření i pro různé energie v rámci jednoho typu záření. Po absorbování primárního ionizujícího záření dojde ke generaci sekundárního záření. Vyzářené sekundární záření je snadno detekovatelné pomocí konvenčních metod, např. pomocí fotonásobiče, fotodiody nebo pomocí CCD čipu, kde je signál převeden do elektrického formátu. Tímto způsobem můžeme detekovat ionizující záření, které by za jiných okolností bylo těžké měřit [23].

Scintilátory mají široké využití. Uplatnění naleznou jako detektory ionizujícího záření ve fyzice vysokých energií, v detektorech rentgenovského spektra [24] jak pro vědecké, medicínské i komerční účely. Například v PET (positron emission tomography) [25] nebo v elektronových mikroskopech. Pro zajímavost, kolegové Ing. František Hájek a Ing. Filip Dominec Ph.D. úspěšně nahradili scintilátor v elektronovém mikroskopu využívaném na FZÚ jedním ze zde vyrobených InGaN/GaN vzorků a podařilo se tak mírně zlepšit kontrast obrazu. Trh se scintilátory v roce 2022 byl odhadnut 512 milionů dolarů a odhady do budoucna předpovídají několikaprocenní nárůst. [26]

Ukazuje se, že je možné použít epitaxně připravené heterostrukтуры InGaN/GaN

jako scintilátor, ale aby mohl takový vzorek konkurovat běžně používaným krystalickým scintilátorům typu Ce:YAP, či Ce:YAG, musí je překonat v žádoucích fyzikálních vlastnostech, neboť výše zmíněné materiály lze připravit pomocí Czochralského metody, která vychází řádově levněji a dosahuje mnohem většího růstového objemu než příprava pomocí organokovové epitaxe. InGaN/GaN scintilátory jsou proto vhodnější pro detekci částicových typů ionizujícího záření s menší penetrační hloubkou.

### 3.1.1 Vlastnosti scintilátorů

V následující části se pokusím shrnout vlastnosti scintilátorů tak, jak je uvádí prof. Martin Nikl ve své publikaci [27]. Luminiscentní materiály mají několik vlastností, které lze rozdělit na dvě kategorie: vlastnosti nezávislé na čase a vlastnosti na čase závislé. Časově nezávislé vlastnosti jsou například transmisní, emisní a excitační spektra, běžně měřená za pokojové teploty.

Mezi vlastnosti časově závislé patří měření světelného zisku a luminiscenčních dosvitů. Světelný výtěžek (v ang. light yield) je veličina, která udává účinnost scintilátoru. Definuje se jako počet fotonů (či fotoelektronů v detektoru) generovaných scintilátorem při excitaci jediným fotonem o energii 1MeV při pevně nastavené integrační délce, která se pohybuje dle potřebné aplikace v rozmezí 100 ns až 10  $\mu$ s. Luminiscenční dosvit je klíčová vlastnost, která vyjadřuje rychlost s jakou scintilátor po excitaci vyzáří absorbovanou energii. Obecně platí, že tento čas zvaný doba dosvitu (light-decay time), je definovaný pomocí poklesu intenzity luminiscenčního záření v čase. Pokles intenzity scintilačního záření v čase má exponenciální průběh. Zároveň doba dosvitu přímo souvisí s dobou života excitovaného stavu či excitonu. Vztah pro dobu dosvitu je v následující rovnici 3.2 definován jako součet exponenciál:

$$I(t) = \sum_i A_i \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right) \quad (3.2)$$

V této rovnici 3.2  $I(t)$  odpovídá dané intenzitě v čase.  $A_i$  jsou lineární koeficienty jednotlivých složek dosvitů, jejichž fyzikální interpretace je netriviální, ale v určitém přiblížení můžeme předpokládat, že v luminiscenčním/scintilačním materiálu se nachází více přechodů s různými časy dosvitu  $\tau_i$ , které jsou po excitaci obsazeny v poměrech  $A_i$  pro  $i$ -tý stav.

Pro charakterizaci délky časového dosvitu definujeme i takzvaný střední čas dosvitu v rovnici 3.3.

$$\tau_m = \left(\sum_i A_i \tau_i^2\right) / \left(\sum_i A_i \tau_i\right) \quad (3.3)$$

Alternativou ke střednímu času je měření poměru mezi scintilačním zářením emitovaným v nějakém časovém intervalu vůči celkovému scintilačnímu záření po excitaci.



Tento poměr označený jako  $P$  je vyjádřen v následující rovnici 3.4.

$$P = \left( \int_0^T I(t) dt \right) / \left( \int_0^\infty I(t) dt \right) \quad (3.4)$$

Zároveň je důležitá životnost scintilátorů. Protože je potřeba na scintilátor použít materiál, který dokáže dlouhodobě odolávat ionizovanému záření. V některých aplikacích, jako je například fyzika vysokých energií, bývá scintilátor vystaven nárazově velmi intenzivnímu signálu, který má často vliv na kvalitu scintilátoru. Odolnost scintilátoru je kvantifikovaná pomocí absorpčního koeficientu  $\mu$ , který je definován v rovnici 3.5.

$$\mu(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{T_0(\lambda)}{T_{irr}(\lambda)} \right) \quad (3.5)$$

V této rovnici  $d$  odpovídá délce aktivní zóny scintilátoru.  $T_0$  resp.  $T_{irr}$  jsou transmisní spektra před a po ozáření dávkou radiace, v závislosti na  $\lambda$ , vlnové délce. Tento parametr v podstatě porovnává nárůst absorpce na jednotku délky scintilátoru. Nárůst absorpce ve scintilátoru vede k reabsorpci scintilačního záření, k takzvaným pasivním ztrátám. Důsledek toho je pokles světelného zisku.

Kromě pasivních ztrát mohou v materiálu vznikat i aktivní ztráty způsobené narušením samotného scintilačního procesu, například vznik nových pastí nebo snížení efektivity transportu nábojů.

Celková scintilátorová účinnost se definuje v rovnici 3.6.

$$\mu = \beta S Q \quad (3.6)$$

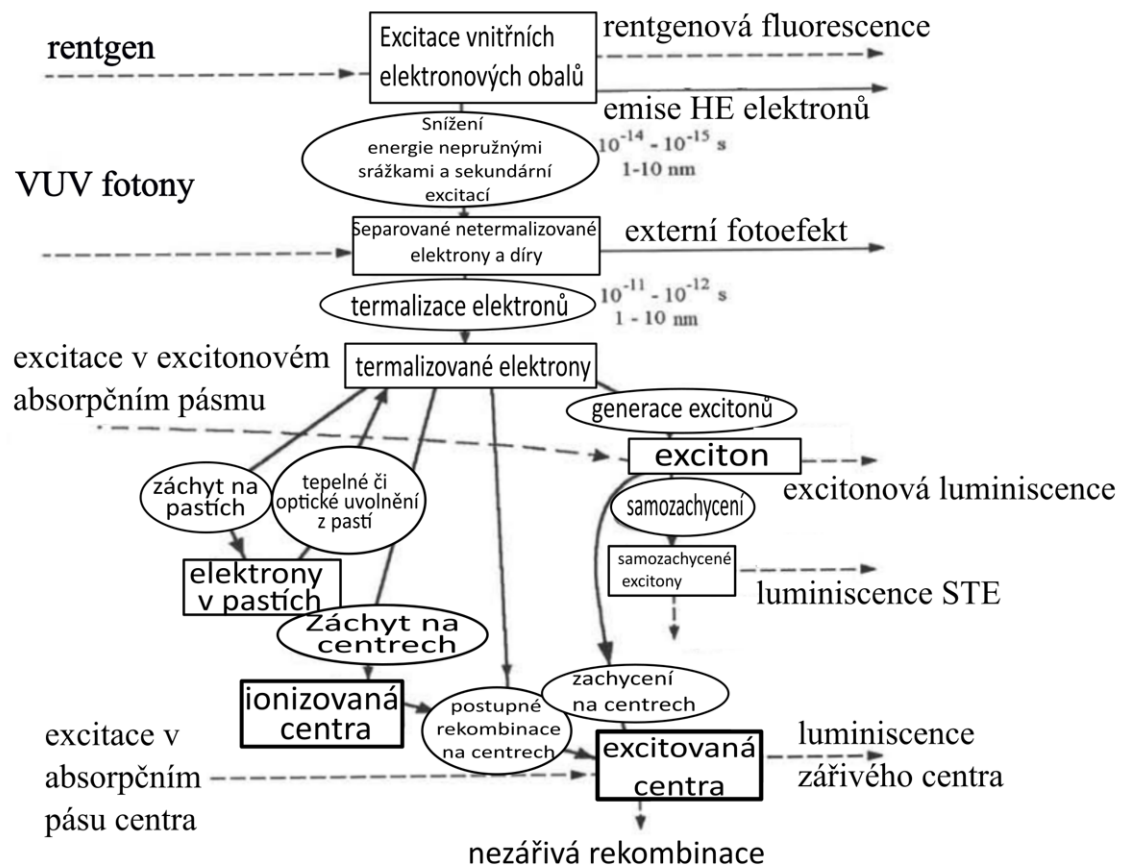
Tyto parametry  $\beta, S, Q$  definují účinnost tří různých procesů nutných k efektivní luminiscenci scintilátoru.  $\beta$  definuje účinnost s jakou se tvoří excitované páry elektron díra, či přímo excitony. Parametr  $S$  odpovídá účinnosti s jakou se vytvořené excitované stavy transportují na nekombinační centra.  $Q$  odpovídá účinnosti zářivé rekombinace na rekombinačních centrech. Různé procesy, ke kterým dochází vlivem excitačního procesu jsou zaznamenány na schématu na obrázku 3.1.

### 3.1.2 Scintilátor na bázi InGaN/GaN

Takovýto scintilátor využívá kvantových jam jako center zářivé rekombinace. Struktura v podstatě využívá princip InGaN/GaN LED, tedy sérii kvantových jam. Rozdíl oproti LED strukturám je, že pro scintilační aplikace není omezen počet kvantových jam, naopak při zachování růstové kvality je možné zvýšit efektivitu scintilačního procesu zvýšením počtu kvantových jam. Oproti aplikacím v LED, u scintilátorů není nutné část struktury dopovat na p-typ. Oproti klasickým scintilátorům jsou tedy tato rekombinační centra pevně definovaná návrhem heterostruktury.

Díky tomu, že kvantová jáma je jediným žádaným centrem zářivé rekombinace, máme mnoho možností jak nastavit parametry kvantové jámy tak, abychom ovlivnili její luminiscenci. Například koncentrací india a šířkou kvantové jámy můžeme měnit luminiscenční vlnovou délku.

Mnohem zajímavější je ale měnit tvar hrany zakázaného pásu tak, abychom maximalizovali překryv mezi vlnovou funkcí elektronu a díry. Zároveň můžeme jasně



Obr. 3.1: Schéma možných procesů během scintilace. VUV značí Vacuum ultra violet ( $\lambda = 100 - 200 \text{ nm}$ ). HE značí high energy. STE značí self-trapped exciton. Toto schéma je velmi obecné a některé procesy v něm se scintilátorů na bázi InGaN/GaN kvantových jam netýkají. Například samozachycení excitonů v GaN se objevuje jen v případech silně iontových vazeb [28]. Schéma je převzato z [29].

definovat místa mimo kvantové jámy (bariéry, separační vrstvy, buffer, substrát) jako místa, kde nechceme aby probíhala rekombinace a zároveň se můžeme pokusit tyto struktury modifikovat, abychom podpořili mobilitu excitovaných stavů do kvantových jam. Více o tomto tvarování hran zakázaného pásu bude v kapitole o simulacích. Problém se InGaN/GaN MQWs scintilátory je luminiscence, která nevzniká při rekombinaci elektronů a děr v kvantových stavech jámy, ale vzniká na jiných rekombinačních centrech. V praxi tato parazitická luminiscence má široké spektrum se středem s nižší energií a s dlouhou dobou dosvitu. Právě dlouhá doba dosvitu je problém, který znemožňuje mnoha strukturám obstát v konkurenčním boji komerčního sektoru. Většina práce spojené s přípravou vhodných scintilačních vzorků je o potlačení defektních pásu, které jsou obzvláště intenzivní při nízkých hodnotách excitace. Při vysokých intenzitách se pomalé luminiscenční složky rychle saturují a roste intenzita rychlých složek. Při vysokých intenzitách excitace jsou dlouhé složky dosvitu rychle saturovány a převládá ve spektru rychlá luminiscence z kvantové jámy. Pro některé aplikace je požadováno detekovat i velmi nízké intenzity signálu, potom je přítomnost dlouhých složek dosvitu nežádoucí.

Poslední analýzy vzorků publikované v [30] ukazují, že modrý defektní pás je způsoben kontaminací kvantových jam zinkem. Původce zinkové kontaminace v našich vzorcích není zcela jistě znám, ale podezření padá na glowboxové rukavice, které obsahují zinek a přítomnost zinku v nich byla potvrzena i na měření pomocí EDX. Tyto rukavice byly vyměněny za jiné, od té doby pozorujeme jistý pokles koncentrace zinku ve strukturách na měření pomocí metody SIMS.

## 4. Organokovová epitaxe z plynné fáze

Příprava polovodičů na bázi GaN je možná několika technikami. Kromě organokovové epitaxe z plynné fáze (v anglické literatuře krom výšše zmíněné zkratky MOVPE, je obvyklé používat i termín: MOCVD Metal-organic chemical vapour deposition), jsou používané i jiné metody. Pro ilustraci třeba MBE (molecular beam epitaxy) a jeho varianty (PIMBE - plasma-induced MBE), nebo PLD (pulsed laser deposition). Další možnou technikou, která je vhodná k růstu tlustých GaN substrátů je HVPE (Hydrid vapour phase epitaxy), kdy se kovové gallium leptá chloridy a v reakci s amoniakem vzniká GaN. V této práci se ale budeme věnovat pouze MOVPE.

### 4.1 Epitaxní proces

Epitaxe je růst monokrystalické vrstvy na substrátu. Epitaxní proces je relativně pomalý a nedosahuje zdaleka takových objemů jako metody vytahování krystalů z taveniny (např. Czochralského metoda), ale oproti tomu mají výrazně lepší krystalografické vlastnosti, jako je například počet defektů v krystalické mříži. Zároveň epitaxní růst dokáže vytvářet jednotlivé vrstvy o tloušťkách atomárních vrstev. Díky tomu mohou vznikat i heterostrukтуры, jakými jsou právě kvantové jámy.

Důvody, proč jsou krystalografické vlastnosti vyšší kvality, jsou následující. Epitaxní proces probíhá při nižších teplotách než při krystalizaci z taveniny. Z toho důvodu vzniká v monokrystalu méně mřížkových poruch jako jsou například: vakance, dislokace, intersticiální atomy, anti-site defekty. Dalším důvodem je, že proces probíhá po vrstvách. Atom, který přistane na atomárně rovný povrch substrátu se přichytí fyzikální silou na substrát, ale stále má dost energie, aby se mohl po povrchu pohybovat. Takovýto atom samozřejmě může opět z povrchu desorbovat a v závislosti na růstových parametrech bude část atomů z povrchu unikat. Protože dokonale atomárně rovný povrch neexistuje, fyzisorpčně přichycený atom pohybující se po povrchu narazí na ostrůvek jiných atomů nebo schodovitou hranu, ke které se přichytí. Tímto vznikají nukleační ostrůvky, které již jsou tvořeny klustry atomů. U takových klastrů jejich společná hmotnost zabraňuje další migraci po povrchu a začne docházet k utváření chemických vazeb. Tento popis je ve své podstatě jen velmi přibližný a procesů, ke kterým dochází během transportu prekurzorů nebo na povrchu epitaxního růstu je mnoho. Více se dá dočíst například [31].

### 4.1.1 Prekurzory

V MOVPE reaktorech probíhá výroba/růst polovodičových struktur z prekurzorů za vysoké teploty a v ochranné dusíkové nebo v redukční vodíkové atmosféře. Pro výrobu InGaN/GaN struktur je zapotřebí mít zdroj atomárního dusíku, gallia a india, případně použitých dopantů např. křemíku. Zdroje těchto atomů se označují jako prekurzory. Prekurzory, které používáme v naší laboratoři, jsou obsaženy v následující tabulce číslo 4.1. Problém s Tri-methyl indiem je, že v základním stavu je v pevném skupenství, narozdíl od ostatních prekurzorů, které jsou tekuté. Kvůli tomu je obtížné odhadovat, kolik india je ve skutečnosti nesené do reaktoru a odhadujeme tuto hodnotu empiricky.

Atom	N	Ga	In	Al	Si
Prekurzor	NH <sub>3</sub>	TMGa, TEGa	TMIn	TMAI	SiH <sub>4</sub>

Tab. 4.1: Tabulka prekurzorů jednotlivých elementů. Zkratka TM značí Tri-methyl, TE značí Tri-ethyl.

## 4.2 Bublafka, nosné plyny

Prekurzory jsou uchovávány v takzvaných bubláčkách (bubbler v angličtině). Bublafka obsahuje koncentrovaný prekurzor v tekuté formě. Bublafka necháváme probublávat nosný plyn, který se daným prekurzorem nasytí a následně odnáší do reaktoru. Množství prekurzoru, které se dostane do reaktoru, regulujeme pomocí teploty a tlaku v bubláčce. Bublafka s prekurzory kupujeme od firmy Dockweiler Chemicals GmbH [32] a nebo od firmy Nouryon [33].

Nosné plyny, které se používají v procesu organokovové epitaxe jsou vodík a dusík. Vodík se používá převážně v průběhu růstu prvních vrstev, koalescenční vrstvy a bufferu. V okamžiku růstu kvantových jam a bariér se používá převážně dusík.

## 4.3 Reaktor

V laboratoři organokovové epitaxe na pracovišti Fyzikálního ústavu v Cukrovarnické ulici jsou vzorky připravovány právě metodou organokovové epitaxe na přístroji Close Coupled Showerhead® Flip Top Reactor od firmy AIXTRON ve verzi 3 × 2" ve kterém je nainstalované zařízení Laytec epicurveTT pro měření reflektivity epitaxního povrchu, teploty susceptoru a zakřivení povrchu vzorku in situ. V tomto zařízení je možné nainstalovat susceptore se třemi sloty pro dvou-palcový substrát nebo susceptore s jedním slotem pro čtyř-palcový substrát. CCS reaktor je vyfocený na obrázku 10.1 v příloze.

### 4.3.1 Specifika CCS reaktoru

Pro kvalitu vyráběných vzorků je extrémně důležitá plošná homogenita vzorku. Jedná se především o homogenitu tloušťky a složení vrstev. Důvodem je, že v aplikacích se používají jen malé segmenty původně několika palcových vzorků. Pokud kvůli prostorové nehomogenitě některý segment nemá kvalitu v normě musí se vyřadit a výrobce přichází o peníze zainvestované do výroby vzorku.

Historicky používané reaktory s horizontálním tokem prekursorů trpěly ztrátou homogenity při pokusech o zvětšení škály výroby [34].

Odpovědí na tyto problémy byl vývoj CCS reaktorů. Ty jsou založené na teoretické práci Schlichtinga [35]. Ta na základě analytického řešení Navier-Stokesových rovnic přišla na to, že při homogenním laminárním toku na kruhovou desku bude rychlost toku ve směru k desce nezávislá na poloměru. Zároveň bude vrstva atmosféry, ve které dochází ke zpomalení toku prekursorů (takzvaná "boundary layer"), stejně široká podél celé desky. "Boundary layer" znač.  $\delta$  je vrstva vzduchu blízko povrchu materiálu, ve které klesá rychlost z volného toku až k nule přímo na rozhraní povrchu. Právě konstantní šířka  $\delta$  po celé ploše reaktoru je nutná podmínka pro plošnou homogenitu vzorku. Rovnice (převzatá z [34]), podle které se dá spočítat  $\delta$  je obsažena v 4.1.

$$\delta \sim \frac{1}{\sqrt{Re_{vert}}} \quad Re_{vert} = \frac{\rho u D^2}{\mu H} \quad (4.1)$$

V této rovnici se vyskytuje:  $Re_{vert}$  Neboli Reynoldsovo číslo,  $\rho$  hustota plynu,  $u$  rychlost plynu ve vertikálním směru,  $D$  poloměr reaktoru,  $H$  je výška reaktoru a  $\mu$  je dynamická viskozita.

Z rovnice 4.1 plyne, že tloušťka  $\delta$  nezávisí na pozici na desce. Tento teoretický přístup má ovšem v praxi své limity. Například pro vysoké reaktory je  $\delta$  na krajích susceptoru nerovnoměrná. Zároveň uniformitu plynu narušuje brzdny efekt na stěnách reaktoru, opět významný u vysokých reaktorů. Z těchto důvodů se zdroj prekursorů-showerhead umísťuje co nejbližší k substrátům a susceptoru a z tohoto důvodu je CCS pojmenovaný "Close-coupled". Tato vzdálenost je omezená vzdáleností, během které se prekursor po výstupu z showerheadu dokáže dokonale promíchat. Kvůli blízké vzdálenosti showerheadu k susceptoru je zapotřebí, aby byl showerhead chlazený vodou o teplotě 50 °C. V případě, že by nebyl showerhead chlazený, docházelo by k dekompozici prekursorů přímo v showerheadu a následně by se mohl showerhead zanášet.

## 4.4 Substrát

Pro přípravu heterostruktury je možné použít několik různých substrátů. Substrát by měl mít podobně velikou mřížkovou konstantu jako GaN, podobnou tepelnou roztažnost a ideálně by neměl být příliš nákladný. V naší laboratoři používáme nejčastěji safírový substrát vytvořený Kyropoulosovou metodou, dodávaný firmou

CRYSORE. Jde o safír v c-rovině leštěný z jedné strany. Parametry tohoto substrátu jsou v následující tabulce 4.4. Safírový substrát vyniká svou cenovou dostupností, ale má mřížkovou nesrovnalost 16%. Tepelná roztažnost GaN v rozmezí 300K až 700K je  $3,17 \times 10^{-6} K^{-1}$  a v rozmezí 700 K až 900 K je to  $7,75 \times 10^{-6} K^{-1}$  [36]. Oproti tomu je tepelná roztažnost safíru  $\alpha = 8,1 \times 10^{-6} K^{-1}$  [37].

Safír je izolant a opticky transparentní [38]. Mezi jiné substráty patří například karbid křemíku (SiC), který má rozdíl v mřížkové konstantě pouhá tři procenta, ale je podstatně dražší než safír. V ideálním případě bychom chtěli růst přímo na monokrystalu nitridu gallitého, ale kvůli vysoké ceně se tento postup obvykle neprovede.

parametry	čistota	orientace	tloušťka	ohnutí	hrubost
safír	99,999%	C-rovina $\pm 0,1\%$	$430 \pm 25 \mu m$	<10 mm	Ra 0,2 nm

Tab. 4.2: Tabulka parametrů safírového substrátu

Epitaxní aparatura CCS je typická právě komponentou, která je označovaná jako "showerhead" neboli sprchová hlava. Showerhead spolu se susceptorem tvoří základ reaktoru. Zatímco suscepter drží a vyhřívá substrát na patřičnou teplotu, showerhead slouží k rovnoměrnému doručení prekurzorů na substrát. Showerhead se nachází v takové vzdálenosti, že je zároveň zachována homogenita toku prekurzorů po celé ploše substrátu a zároveň dojde k promíšení plynů těsně nad povrchem substrátu.

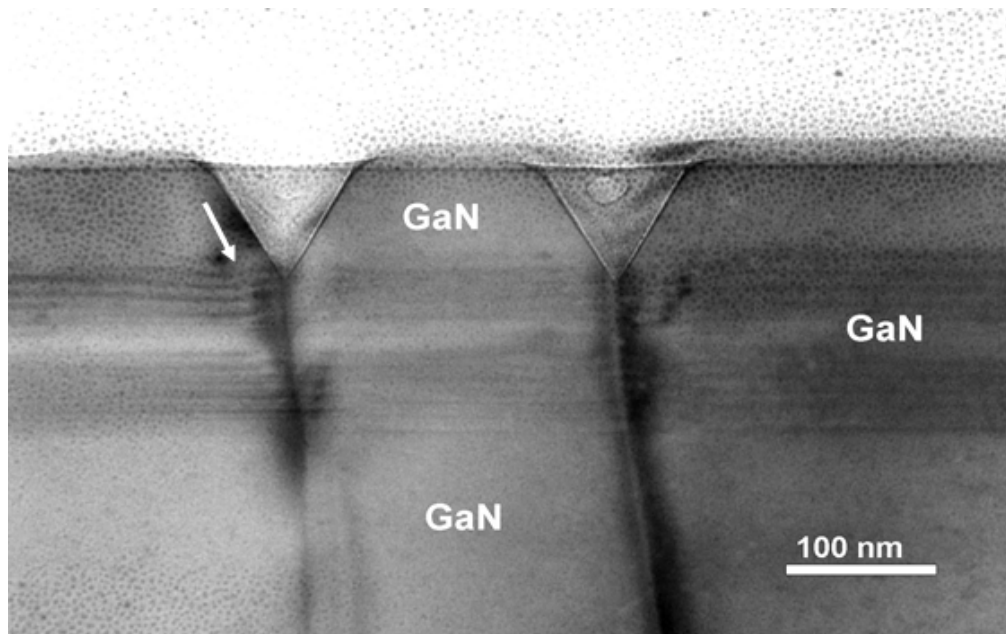
## 4.5 Strukturní poruchy

V každém epitaxním procesu bojujeme proti různým chybám a defektům v krystalické struktuře. Tyto defekty jsou obzvláště problematické při luminiscenčních aplikacích, protože mnohé z nich jsou nežádoucí centra, která zhasí luminiscenci a snižují kvantovou účinnost. V případě scintilačních aplikací mohou být na škodu i zářivá centra, která mají dlouhé složky dosvitu a znemožňují použití vyrobených vzorků, v aplikacích, které vyžadují vysokou scintilační rychlost.

### 4.5.1 V-pity

V-pit je strukturní defekt, který se běžně objevuje v InGaN/GaN heterostrukturách. Jde o poruchu, která vzniká kolem vláknových dislokací (v ang. lit. "threading dislocations") zvláště při růstu v dusíkové atmosféře za teploty nižší než 900 °C. Na obrázku 4.1 je obrázek V-pitu vznikajícího na dislokaci. Tato porucha má tvar pyramidy s hexagonální základnou a vzniká pokud růstové podmínky podporují růst podél krystalografické roviny (10-11) [39]. Typicky vhodné růstové podmínky nastávají během růstu InGaNových vrstev, kdy se jako nosný plyn používá dusík. Naopak při použití vodíku jako nosného plynu jsme schopni nechat V-pity opět zarůst. V případě že používáme vodík jako nosný plyn, dochází za typických růstových parametrů k zarůstání V-pitů, oproti tomu při růstu kvantových jam je zapotřebí

používat jako nosný plyn dusík a nižší teplotu epitaxe. Za těchto růstových podmínek dochází otevírání V-pitů. V našich strukturách hloubka V-pitů běžně závisí na počtu kvantových jam. Tato závislost je patrná na obrázku 4.2, který pochází z článku [40]. Obrázek povrchu struktury s V-pity pořízený na skenovacím elektronovém mikroskopu je na obrázku 4.3. V-pity mají mnoho vlastností, se kterými



Obr. 4.1: Fotografie pořízená na HRTEM-High Resoluton Transmission Electron Microscope. Tento snímek zobrazuje profil V-pitu a názorně zachycuje důvod vzniku tohoto defektu: vláknovou dislokaci, která se táhne napříč celou strukturou. Foto pořídily N. Florini a Ph. Komninou v rámci práce na článku [43], ale nebyl v rámci něho publikován a zůstal v archivu FZU.

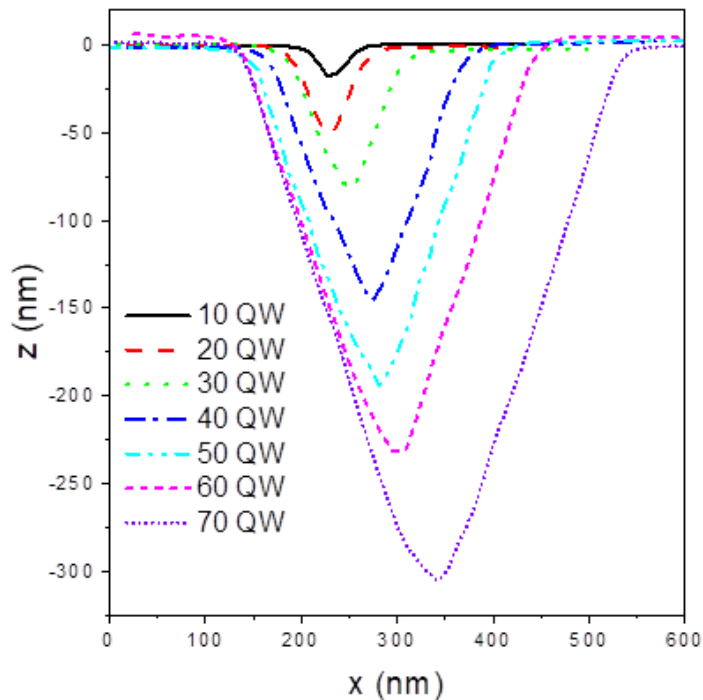
je potřeba při návrhu struktur počítat. Zaprvé několik zdrojů uvádí, že přítomnost V-pitů zabraňuje migraci nosičů náboje do vláknových dislokací, které se nachází v centru V-pitů a celkově podporuje kvantovou účinnost luminiscence z kvantových jam v InGaN/GaN strukturách v různých aplikacích, více se lze dočíst např. v [41, 42].

Další vlastnost, kterou V-pity způsobují, pokud se nacházejí na povrchu struktury, je zlepšení vyvazování světla ven ze struktury. Platí obecně, že hrubé povrchy lépe vyvazují světlo, což je elementárním důsledkem Fresnelových zákonů.

## 4.6 Technologie přípravy InGaN/GaN scintilátorů

V této části se budeme věnovat konkrétním mechanismům a postupům růstu epitaxních vrstev nitridů na dvoupalcovém safírovém substrátu pomocí naší MOVPE aparatury od firmy AIXTRON s reaktorem typu showerhead. Protože vzorek můžeme rozdělit na několik částí, které mají svá specifika během přípravy. Tyto části





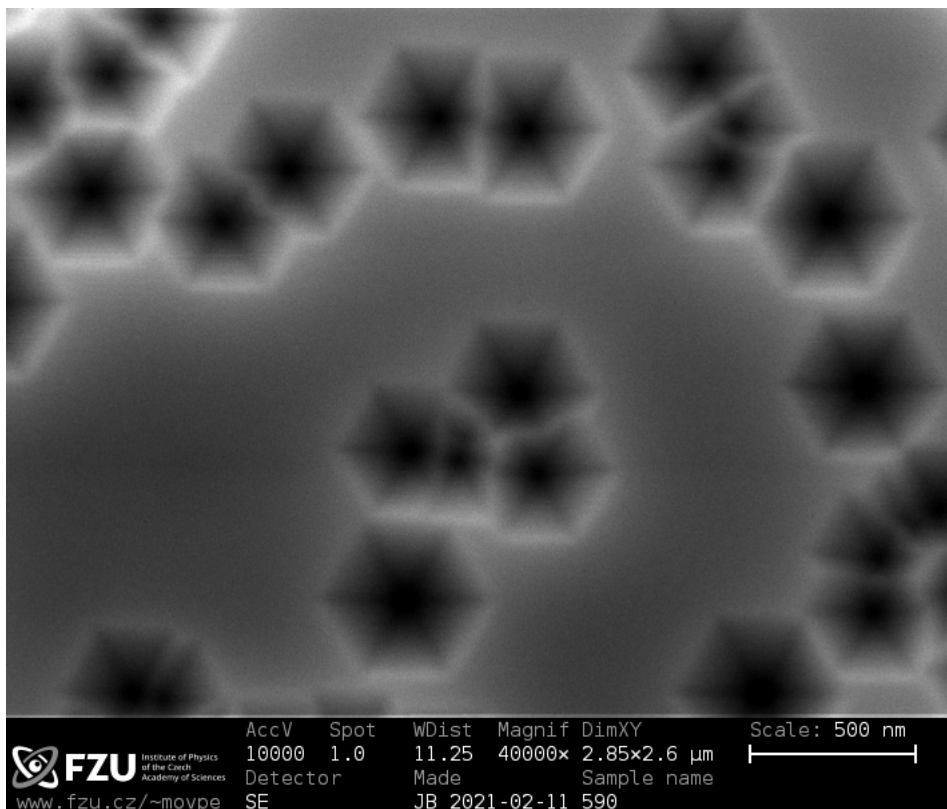
Obr. 4.2: Graf hloubek V-pitů v závislosti na počtu kvantových jam ve vzorcích. Naměřeno pomocí AFM (atomic force microscopy) převzato z [40]

jsou: substrát a buffer (tlustá vrstva GaN roslá za vysoké teploty), kvantová oblast - jámy a bariéry, separační vrstvy oddělující od sebe série kvantových jam a povrchová zarovnávací vrstva. Každá z těchto částí tvořící scintilační strukturu je podrobně rozložena v samostatné podkapitole.

Důležité je nejprve obecně zhodnotit, čím se od sebe tyto části liší. K tomu můžeme s výhodou využít in-situ monitoring růstu Laytec EpiCurveTT, který měří reflektanci povrchu během růstu, teplotu povrchu a zakřivení. Záznam takového měření během růstu lze nalézt na obrázku 4.4.

#### 4.6.1 Technologie růstu na safírovém substrátu

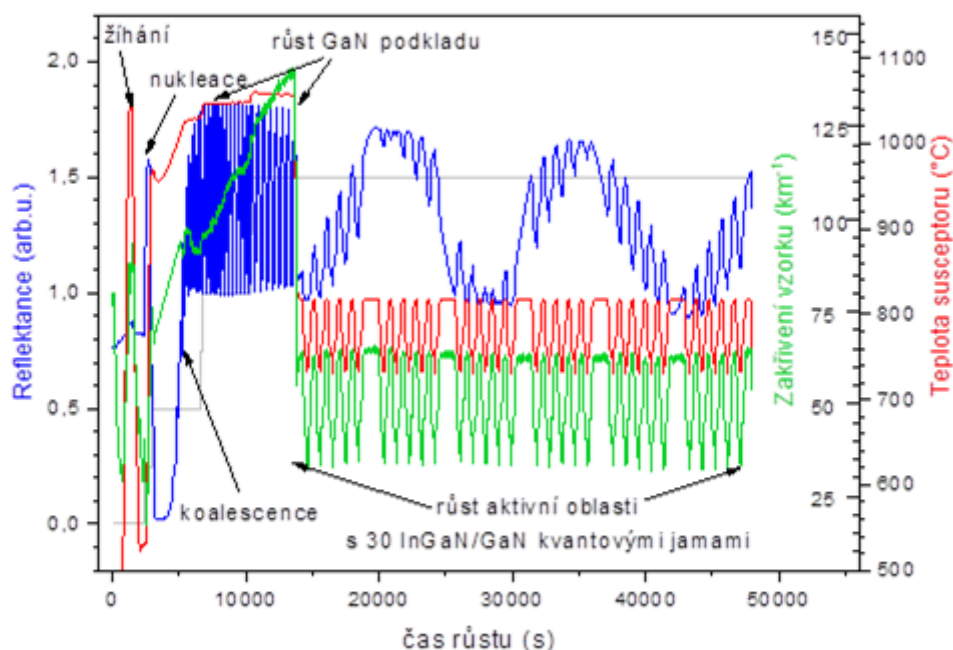
Pro typický růst je na pracovišti v Cukrovarnické ulici používán safírový substrát. Ten byl i použit na výrobu všech vzorků, kterými se tato práce zabývá. Jak bylo zmíněno již dříve, přizpůsobení mřížkové konstanty GaN a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je 16%. Toto číslo je relativně velké a je nutné tomu přizpůsobit technologii pěstování struktury. Je několik možností, jak růst provést. Jedna z nich je použití tenké polykrystalické AlGaN vrstvy, která vykrytalizuje až během následujícího růstu GaN [38]. V naší laboratoři se používá častěji metoda nízkoteplotní vrstvy GaN, kterou popsal prof. Shuji Nakamura v [44]. Tato technologie se samozřejmě časem vylepšovala a je nutné nastavit technologické parametry pro konkrétní reaktor. Současnou podobu této metody



Obr. 4.3: Obrázek pořízený na řádkovacím elektronovém mikroskopu umístěném v laboratoři luminiscence na FZU. Foto je pořízené při zvětšení 40 000 krát a urychlovacím napětí 10 kV na vzorku číslo 590, což je vzorek s 10 kvantovými jamami oddělenými separační vrstvou. Je vidět, že již při deseti jamách jsou V-pity o velikosti cca 400 nm a pokrývají značnou část vzorku.

stručně popíšu s využitím článků našeho oddělení, kde jsou k nahlédnutí konkrétní parametry daných růstů [45,46].

V první fázi růstu je zapotřebí přivést substrát na vysokou teplotu, neboli vypéct. Toto vypékání probíhá na teplotě 1045 °C po dobu 300 sekund a způsobí, že povrch substrátu se zbaví nečistot či oxidů, které se na jeho povrchu mohly usadit během jeho umístění v reaktoru. Následně je k safíru přiveden amoniak o teplotě 528 °C. Ten zreaguje se safírem a vytvoří se mono-atomární vrstva  $Al_2O_xN_y$ , tedy hybridní sloučenina mezi oxidem a nitridem hlinitým. Dále se na této vrstvě při stejné teplotě vytvoří nízkoteplotní polykrystalický GaN. Ten se následně nechá vyžít (za teploty cca 1000 - 1050 °C) tak, že na povrchu zůstane jen pár malých ostrůvků krystalického GaN, jejichž krystalografická orientace je určena substrátem. Následně během koalescenční fáze za vyšší teploty (1050 °C) dochází k růstu ostrůvku, dokud nepřerostou v souvislou rovinnou vrstvu. Tato vrstva je souvislá, avšak obsahuje dislokace. Jejich hustotu lze snížit dobou žhání, způsobem koalescence a také růstem podkladové GaN vrstvy, při kterém dochází postupně ke vzájemné anihilaci některých vláknových dislokací. Je tedy dobré vytvořit další vrstvu, tzn. "buffer", který je tvořen GaN rostlým za vysoké teploty (více než 1000 °C), který má méně defektů. Zvolená tloušťka podkladového GaN je dána kompromisem mezi vzrůstajícím pnutím a klesající hustotou dislokací s tloušťkou GaN na safíru. Na obr. 4.5 je uká-



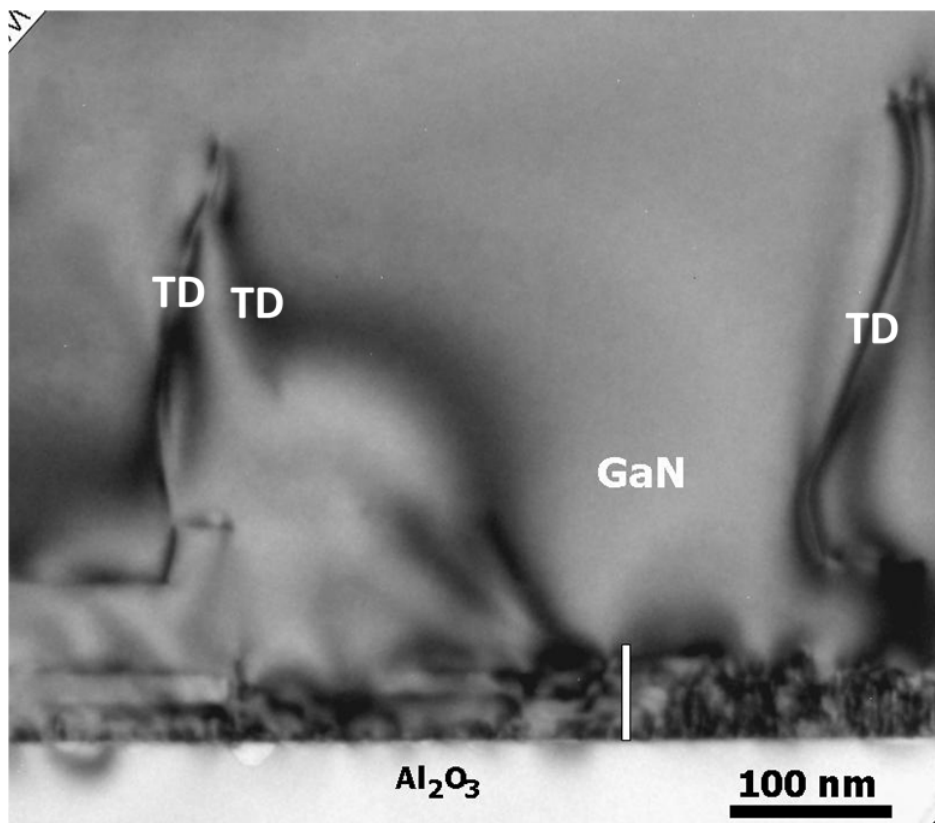
Obr. 4.4: Záznam reflektance, zakřivení a teploty během epitaxního růstu pomocí Laytec EpiCurveTT. Zdroj archiv FZU.

zána anihilace dvou vláknových dislokací v průběhu epitaxe podkladové GaN vrstvy. Jeho tloušťka bývá zhruba  $2,5 \mu m$ . Tímto je vytvořena dostatečně tlustá struktura krystalickým GaN, na kterém můžeme růst další heterostrukury, například InGaN kvantové jámy.

Je empiricky dokázáno, že po růstu vysokoteplotního GaN se objevují povrchové defekty (pravděpodobně jde o vakance dusíku), které výrazně zhašejí luminiscenci z kvantových jam. Tyto defekty se udržují během růstu na povrchu struktury a až během růstu InGaN vrstev se tyto defekty zabudovávají do struktury a způsobují významný pokles luminescence z kvantových jam, který je závislý pouze na změně teploty růstu předcházející GaN vrstvy. Tento experiment provedli ve studii [47].

#### 4.6.2 Technologie růstu kvantových jam

Kvantové jámy QWs jsou specifickou strukturou, protože na rozdíl od zbytku vzorku pouze QWs obsahují indium. Právě zabudování india do struktury je nesnadné a vyžaduje nízkou teplotu epitaxe ( $700-800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a čistě dusíkovou atmosféru [48], zatímco optimální teplota pro tvorbu GaN je v rozpětí  $950-1050 \text{ }^\circ\text{C}$ . Průběh epitaxního procesu struktury s kvantovými jámami zachyceného pomocí in situ měření reflektance, teploty susceptoru a zakřivení vzorku je znázorněn na Obr. 4.4. Na všech křivkách je zřetelný vliv cyklování teploty při epitaxi aktivní části struktury s kvantovými jámami. Při zvyšování teploty se indium hůře zabudovává do struktury a již zabudované indium má tendence ze struktury unikat. Tento fakt činí růst kvantových jam

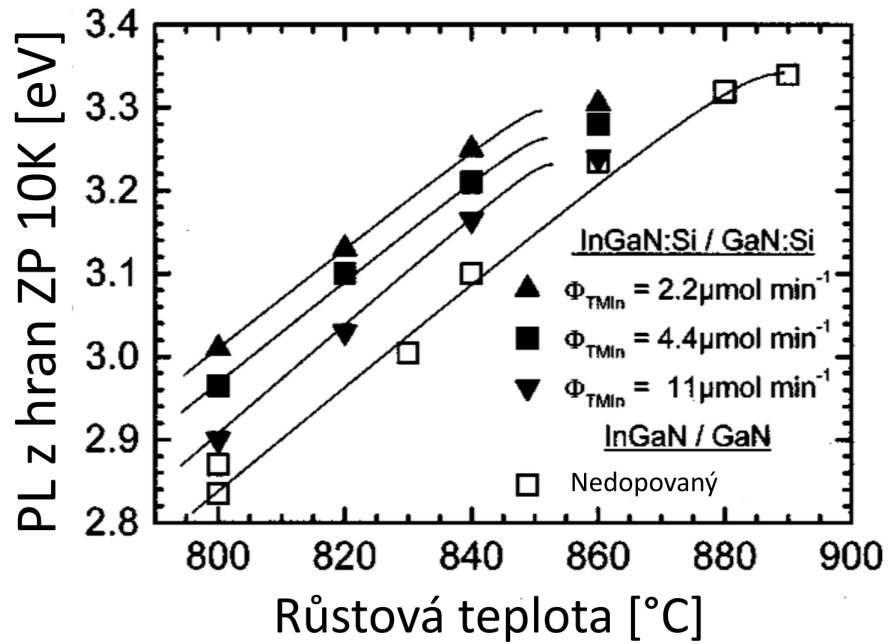


Obr. 4.5: Foto z HRTEM. Záznam ukazuje rozhraní safírového substrátu a nekvalitní koalescenční GaN vrstvy a na ní tlustý buffer, ve kterém se během svého růstu eliminují některé dislokace, které by výrazně snížily intenzitu luminiscence, pokud by zasahovaly až do oblasti kvantových jam. TD značí threading dislocation.

obtížný m, protože růst GaN bariéry za kvantovou jámou ovlivňuje koncentraci india v kvantové jámě. Vliv teploty růstu na koncentraci india ve struktuře je tak velký, že znemožňuje regulovat poměr In/Ga pomocí průtoků jednotlivých prekurzorů. Efektivně se tedy musí obsah india ve struktuře regulovat pomocí růstové teploty. Což je poněkud problematické, protože změna teploty není okamžitá a zároveň teplota vyhřívání topení není totožná s teplotou na epitaxním povrchu. Na obrázku 4.6 převzatém z [49] je zobrazena závislosti energie photoluminiscenčních fotonů na růstové teplotě.

Protože kvantové jámy musí být umístěny mezi bariérami, které rostou za vyšší teploty, není koncentrace india v kvantové jámě konstantní, i když zachováváme všechny růstové parametry kvantové jámy konstantní. Vyšší teplota růstu bariér způsobuje horší depozici india na krajích kvantové jámy. V naší skupině rosteme kvantové jámy tak, že otevíráme indiovou větev už během klesání teploty a necháváme ji otevřenou ještě během zvyšování teploty na růst bariér. Ve výsledku má koncentraci india zhruba parabolickou závislost koncentrace india na pozici v kvantové jámě. To si lze ověřit v grafu z měření SIMS na obrázku 7.1.

Vliv teploty na zabudování india je potřeba brát v potaz i růstu jam s gradovaným profilem india. Kvantové GaN bariéry se připravují rovněž v dusíkové atmosféře z TEGa za teploty 800-850°C.



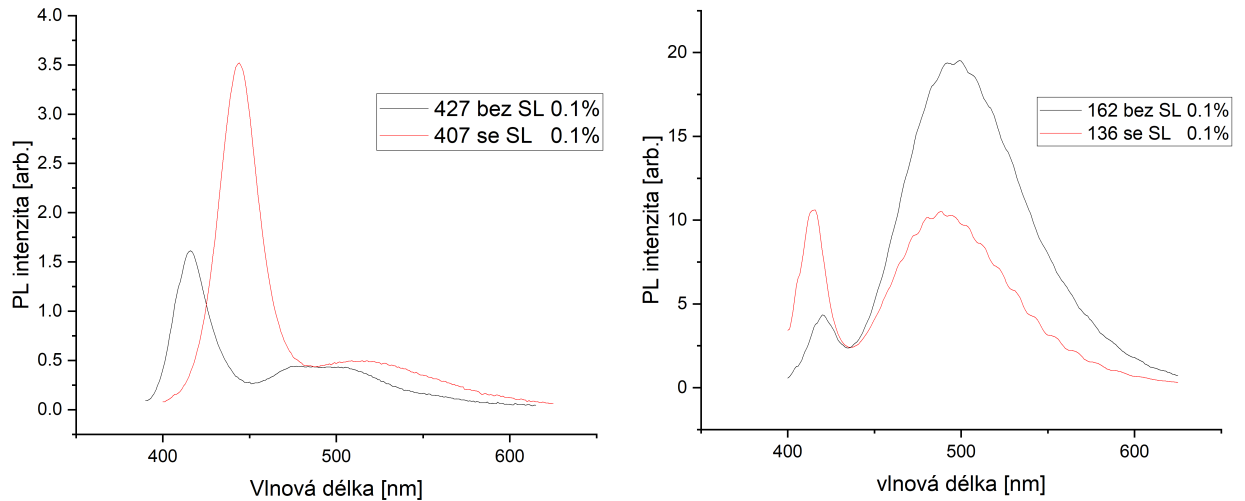
Obr. 4.6: Graf zachycuje vliv teploty růstu na nízkoteplotní fotoluminiscenci zakázaného pásu InGaN vrstvy. Všechny typy měřených vzorků sledují lineární závislost až do kritické teploty, kdy se již žádné indium nezabudovává a energie fotonů dosahuje energie 3.4 eV, tedy energie odpovídající šířce zakázaného pásu GaN [49].

### 4.6.3 Technologie růstu separačních vrstev

Přítomnost separačních vrstev oddělujících série kvantových jam zvyšuje luminiscenci kvantových jam. Tento efekt nemá zatím teoretické vysvětlení a není pozorován vždy, ale statisticky se výrazně projevuje zlepšení luminiscence právě u vzorků se separačními vrstvami. Pokud porovnáme čtyři vzorky z obrázku 4.7, které byly vyrobeny pro porovnání vlivu separačních vrstev, zjistíme, že v obou případech srovnání podobných vzorků se separační vrstvou se vzorkem bez separační vrstvy, vzorky se separační vrstvou mají na měření fotoluminiscence ( $\lambda = 375$  nm) výrazně lepší poměr emise z kvantové jámy vůči emise z defektního pásu.

## 4.7 Růstové parametry, příprava receptu

Růstové parametry jsou definované v receptu kombinace průtoků různých plynů a prekurzorů, jejich tlaky, teploty vyhřívání susceptoru v třech různých zónách a čas, po jaký necháváme specifickou kombinaci parametrů působit. V rámci zachování know-how naší laboratoře, nemohou být konkrétní kombinace parametrů ani programové předpisy epitaxe v rámci diplomové práce zveřejněny. Nejdůležitější zdroje informací, které nám pomáhají vytvořit korelaci mezi růstovými parametry a skutečnými parametry struktury, jsou:



Obr. 4.7: Porovnání vyrobených struktur bez separačních vrstev a s nimi. Na levém grafu jsou srovnány vzorky 407 a 427 rostlé na bufferu s vysokou hustotou dislokací, oba vzorky obsahují deset kvantových jam. Vzorek 427 neobsahuje separační vrstvy, vzorek 407 je obsahuje. Na pravém grafu je srovnání vzorků 136 a 162. Oba vzorky obsahují 50 kvantových jam. Vzorek 162 má délky kvantových bariér větší, takže celková tloušťka kvantové oblasti je stejná u obou vzorků, přestože vzorek 162 nemá separační vrstvy.

- Měření z HRTEM
- Měření ze SIMS
- Měření růstové rychlosti z Laytec Epicurve

Měření z HRTEM a Laytec používáme k analýze tloušťky jednotlivých epitaxních vrstev, zatímco měření ze SIMS nám odhaluje krom tloušťky vrstev i koncentrace jednotlivých materiálů.

## 5. Teorie a simulace

Modelování struktur je prováděno pomocí softwaru nextnano, konkrétně za použití verze nextnano++. Strukturu kvantových jam jsme simulovali jako jednodimenzionální strukturu. Ačkoliv v našich vzorcích je substrát většinou safírový, jako substrát volíme GaN, protože bychom nedokázali nasimulovat onu nukleační a koalescenční vrstvu, která tvoří základ našeho růstu. Zároveň nextnano neumí správně vypočítat relaxaci této GaN vrstvy na safíru a pokud bychom zadali safír jako substrát, dostali bychom nereálné hodnoty piezoelektrického pole.

Oblast zájmu v prováděných simulacích je dvojí. Analyzovat tvar hran valenčního a vodivostního pásu a tvar vlnových funkcí elektronů a děr. To ovlivňuje tvar kvantových jam a následné chování elektronů a děr ve struktuře. Tvar hran zakázaného pásu dále slouží jako vstupní bod pro výpočet vlnových funkcí elektronů a děr ve struktuře. Úvodem k modelování k v softwaru nextnano jmenujeme jeho nejčastěji využívané funkce a vlastnosti.

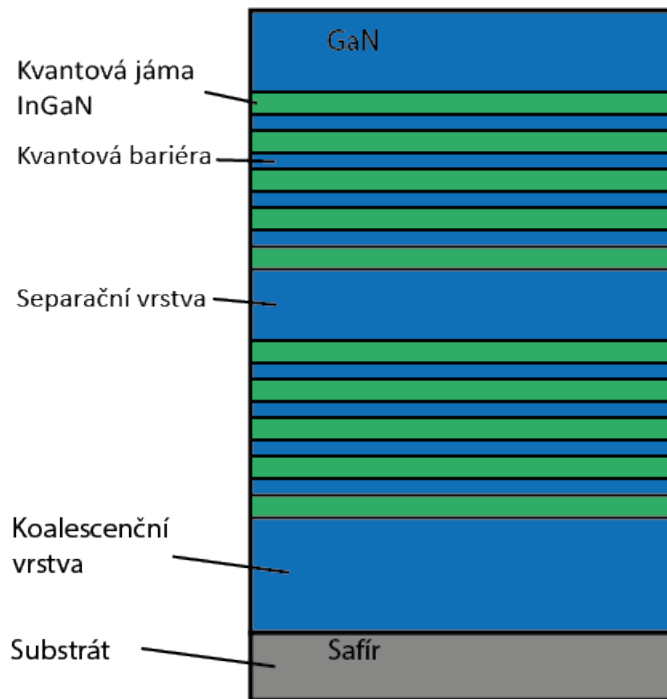
- výpočet elektrostatického potenciálu a hustoty náboje pomocí Poissonovy rovnice
- Výpočet pásové struktury pomocí osmipásové k·p metody
- Výpočet pnutí ve vrstvách.
- Výpočet vlnových funkcí ze Schrödingerovi rovnice

Standardní scintilátorová struktura má charakter struktury na obrázku 5.1, přičemž počet sérií obsahujících pětici kvantových jam je volitelný, ale nejčastěji volíme dvě série, stejně jako na obrázku.

Během simulací scintilačních struktur můžeme měnit škálu parametrů u jednotlivých částí struktury. Kombinace parametrů u jednotlivých částí struktury jsou uvedené v následující tabulce 5.1.

### 5.1 Vstupní soubor simulace

Simulované výsledky dostáváme na základě vstupního souboru, neboli input file. V tomto souboru jsou definované vlastnosti struktury i simulace. Základem je definice proměnných, které budeme v simulaci využívat, abychom mohli snadno generovat simulace závislé na konkrétním parametru. Dalším krokem je definovat základní



Obr. 5.1: Obrázek typické InGaN/GaN scintilační struktury

	Oblast kvantového významu		Klasická oblast	
	Kvan. jámy	Kvan. bariéry	Separační vr.	Kompenzační vr.
tloušťka	✓	✓	✓	✓
konc.	✓	X	X	✓
gradace	✓	X	X	✓
dotace (Si, vakance)	X	✓	✓	✓

Tab. 5.1: Tabulka nastavitelných parametrů v jednotlivých částech heterostruktury. Ve sloupcích jsou oblasti heterostruktury, v řádcích volitelné parametry. ✓ značí, že daná kombinace parametru a vrstvy má smysl simulovat, X značí, že tato kombinace se nepoužívá/nedává smysl.



parametry simulace a struktury. Tyto parametry jsou definovány hned ze začátku simulace ve vstupu *global*. Výstřížek ze vstupního souboru je na obrázku 5.2.

```

34
35 global{
36     simulate1D{}
37
38 # definujeme orientaci krystalu podél [0001] : "Ga-face" polarita
39 crystal_wz{
40     x_hkl = [ 0, 0, 1 ] # Miller-Bravais indices of z coordinate axis
41     y_hkl = [ 1, 0, 0 ] # Miller-Bravais indices of x coordinate axis
42 }
43 # definujeme složení substrátu, v tomto případě jde o GaN buffer
44 substrate{
45     name = "GaN"
46 }
47
48 temperature = 300.0E0 # Kelvin, simulace počítá s pokojovou teplotou
49 }
50
51 grid{ # jemnost bodu výpočtu; menší = jemnější síť
52     xgrid{
53         line{ pos = -150.0 spacing = 0.25 }
54         line{ pos = 100.0 spacing = 0.01 }
55         line{ pos = 100+$CELKOVA_QR spacing = 0.01 }
56         line{ pos = 230 spacing = 0.25 }
57     }
58 }
59
60 impurities{ # dopované prvky zadáváme pomocí jejich typu, hladiny a degenerace
61     donor{ name = "n-type" energy = 0.034 degeneracy = 2 } # kremik
62     donor{ name = "n-type2" energy = 0.03 degeneracy = 2 } # vakance v GaN
63 }
64

```

Obr. 5.2: Výstřížek ze vstupního souboru 1.

V začátku definujeme, že požadujeme pouze 1D simulaci. V dalších částech definujeme krystalickou strukturu jako wurtzitovou a orientaci růstu epitaxní vrstvy podél osy [0001]. Dále definujeme substrát. I když reálně je substrát pro epitaxní růst sa-fír, nezajímá nás výpočet pásové struktury pro vysokoteplotní GaN buffer, takže začínáme psát strukturu až na konci bufferu, tedy v podstatě na GaN substrátu. Dále definujeme hustotu numerické sítě "grid" pro výpočet, který zároveň slouží pro určení absolutní vzdálenosti jednotlivých vrstev. Poslední věc před samotným definováním struktury je definování používaných dopantů. Nextnano řeší pouze energii, degeneraci a typ (n/p) dopantu.

Vlastní složení simulovaného vzorku je realizované pomocí funkce *structure*, která v sobě zahrnuje jednotlivé vrstvy, které jsou definované pomocí funkce *region*. Viz obrázek 5.3. Celý vyfocený odstavec tvoří jednu vrstvu ve struktuře ohraničený funkcí *region*{}. Funkce *line* určuje umístění struktury v rámci předem definovaného "gridu". *ternary\_constant* značí, že ve vrstvě bude ternární struktura s konstantní koncentrací india. *array\_x* značí, že se struktura bude opakovat, *shift* značí o kolik nm se struktura posune a *max* kolikrát opakování proběhne.

```

139 region{      #druhe jamy
140   line{      #rozměr ve kterém se vrstva nachází
141     x = [100E0+5*$TLOUSTKA_QW+4*$TLOUSTKA_SL+$TLUSTA_SL,
142         100E0+5*$TLOUSTKA_QW+4*$TLOUSTKA_SL+$TLUSTA_SL+$TLOUSTKA_QW]
143     }      #celková tloušťka je jedna kvantová jáma $tlouška_QW
144   doping{
145     remove{} #v kvantových jamách doping není
146   }
147   ternary_constant{      #ternární struktura s konstantní koncentrací.
148     name = "In(x)Ga(1-x)N"      #název struktury
149     alloy_x = $SLOZENI      #složení
150   }
151   array_x{
152     shift = $TLOUSTKA_QW+$TLOUSTKA_SL max = $POCET_QW - 1      # opakování
153   }
154 }
155

```

Obr. 5.3: Výstřížek ze vstupního souboru 2.

```

178 contacts{ #definice kontaktů simulace
179   schottky{ #tento kontakt používáme
180     name = "top" #na simulaci
181     bias = 0.0 #povrchových stavů
182     barrier = 0.9 # energie bariéry
183   }
184 }
185
186 classical{ #výpočet pásové struktury
187   Gamma{}
188   HH{}
189   LH{}
190   SO{}
191   output_bandedges{ averaged = no }
192   output_carrier_densities{}
193   output_intrinsic_density{}
194   output_bandgap{}
195 }
196
197 poisson{ #řešení potenciálů a elektrického pole
198   output_potential{}
199   output_electric_field{}
200 }
201

```

```

quantum {
  debuglevel = 3 # kolik imformací o
                #chybách je hlášeno
  region{
    name = "quantum_region"
    x = [-100E0, 800E0]
    no_density = yes
    # zakazujeme QM výpočet hustoty náboje
    boundary{x = dirichlet}
    #okrajová podmínka pro tvar vln. funkce
    Gamma{
      num_ev = 2 # počet vlastních hodnot      }
    HH{ num_ev = 2}
    LH{ num_ev = 2}
    SO{ num_ev = 2}

    output_wavefunctions{
      max_num = 10
      all_k_points = yes
      amplitudes = yes
      probabilities = yes
    }
  }
}

```

Obr. 5.4: Kombinovaný výstřížek ze vstupního souboru.

V závěru vstupního souboru je třeba definovat výpočetní parametry. Zároveň po definici struktury je třeba zadat parametry kontaktů. K tomu slouží funkce *contacts*. My používáme Schottkyho kontakt pro simulaci přítomnosti rozhraní GaN/vzduch pro zajištění připnutí Fermiho hladiny u povrchu do experimentálně zjištěné energetické hladiny hlubokého donoru. Ve funkci *classical* definujeme, jaké struktury chceme vypočítat. Funkce *poisson* slouží k výpočtu elektrického potenciálu a elektrického pole. Funkce *quantum* definuje parametry výpočtu vlnových funkcí elektronů a děr. V této oblasti je důležité zadefinovat typ okrajové podmínky vlnové funkce a hlavně oblast výpočtu. Oba tyto parametry mají velký vliv na výsledný průběh vlnové funkce.

## 5.2 Teoretický model simulace

Primární účel simulací v nextnano je výpočet energií hladin valenčního a vodivostního pásu našich navrhovaných heterostruktur. Nextnano využívá k výpočtu pásové struktury metodu výpočtu  $k \cdot p$  ve variantě 8-band, tedy o výpočtu osmi pásů. V následující podkapitole je tato metoda ve stručnosti popsána, informace byly čerpány z [50, 51].

### 5.2.1 Aproximace a Blochův teorém

Pevná krystalická látka je složena z mnoha atomů a elektronů, které spolu navzájem interagují. Protože řešení Schrödingerovi rovnice takovéto struktury o mnoha částicích není analyticky možné, je potřeba aplikovat několik aproximací, abychom se dostali k výsledku. Obecně je totiž energie systému součtem kinetických energií všech částic, potenciálních energií jaderných sil, potenciál elektronů v poli jader, potenciál interakce elektronů a magnetická energie přiřazená spinu a orbitu. V první aproximaci předpokládáme, že je rychlost atomových jader oproti rychlosti elektronu zanedbatelná. Tedy elektron se dokáže automaticky přizpůsobit pohybu jádra a vnímá jádro jako statický prvek. Díky tomu můžeme zavést takzvanou adiabatickou aproximaci a separovat hamiltonián elektronů a iontů.

Protože nás zajímají hlavně energetické stavy elektronů a děr v ekvilibriu, stačí pokud se omezíme na bezčasovou verzi rovnice pro energii elektronů. V rovnici 5.1  $\hat{H}$  značí Hamiltonián,  $\Psi$  Schrödingerovu vlnovou funkci,  $\hat{p}$  je operátor hybnosti ( $\hat{p} = i\hbar\partial_x$  pro 1D),  $m$  je hmotnost elektronu,  $V$  je potenciálová funkce pro elektrony a  $E$  je energie elektronu. Samotná vlnová funkce je potom funkcí pouze poloh elektronů  $r_i$  a poloh jader  $R_i$ .

$$\hat{H}\Psi = \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + V \right) \Psi = E\Psi \quad (5.1)$$

Dalším zjednodušením předchozí rovnice 5.1 je upřesnění tvaru potenciálové funkce  $V$  pomocí předchozích aproximací. Je potřeba interakci jednotlivých elektronů nahradit nějakým konstantním členem, čímž velmi zjednodušíme závislost potenciálové funkce  $V$  a můžeme definovat hamiltonián pro jediný elektron, která je v rovnici 5.2.

$$\hat{H}_{ei}\Psi_i = \left( \frac{\hat{p}_i^2}{2m_0} + \sum_i V_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_i) \right) \Psi_i = E_{ei}\Psi_i \quad (5.2)$$

Jako začátek postupné úpravy vtažů pro tvar vlnové funkce je vhodné aplikovat Blochův teorém. Tento teorém je aplikovatelný pro vlnové funkce v periodickém potenciálu, jakým krystalická struktura jistě je. Řešení vlnové funkce plynoucí z tohoto teorému je uveden v rovnicích 5.3 a 5.4. V těchto rovnicích je  $R$  vektor Bravaisovi mřížky,  $U$  je periodická funkce s jedinou proměnou  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{k}$  je vlnový vektor v první Brillouinově zóně.

$$\Psi_{nk} = U_{nk}(r) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (5.3)$$

$$\Psi(\mathbf{R} + \mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r}) \exp(ik\mathbf{R}) \quad (5.4)$$

Blochovy vlnové funkce jsou vlastní funkce jedno-elektronové Schrödingerovi rovnice, jsou tedy k sobě navzájem kolmé.

### 5.2.2 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ metoda

Tato metoda je semi-empirická metoda pro výpočet pásové struktury a efektivní hmotnosti. Pokud se na okamžik přesuneme bez újmy na obecnosti do jedné dimenze, můžeme upravit výraz v rovnici 5.1 po dosažení tvaru vlnové funkce z rovnice 5.3. Výsledkem toho je následující vztah z rovnice 5.5, který lze upravit na tvar v rovnici 5.6.

$$\hat{H}\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + V \right) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})U_{nk}(\mathbf{r}) \quad (5.5)$$

$$\frac{p^2}{2m}U_{nk}(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{m}(\mathbf{k} \cdot \hat{p})U_{nk} + \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m}U_{nk} + VU_{nk} = E_{nk}U_{nk} \quad (5.6)$$

V hamiltoniánu upraveném podle rovnice 5.5 můžeme oddělit od sebe členy, které závisí na vlnovém vektoru  $\mathbf{k}$ , a na ty, které na něm nezávisí. Jde tedy o tvary v rovnici které tvoří energii volného elektronu v bodě gamma ( $\mathbf{k}=0$ )  $\hat{H}_0$  v 5.7 a energii závislou na krystalu 5.7.

$$\hat{H}_0 = \frac{p^2}{2m} + V; \quad \hat{H}_k = \frac{\hbar}{m}(\mathbf{k} \cdot \hat{p}) + \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m} \quad (5.7)$$

$k \cdot p$  teorie je pojmenována právě podle toho, že se při této úpravě tento člen vyskytuje v hamiltoniánu. Existuje více metod jak dále postupovat, nejsnazší přístup je skrze poruchovou teorii, díky které dostaneme disperzní relaci energie  $E = E(k)$  blízko Gama bodu, tak jak je to provedeno v [51].

Software nextnano používá ve svých výpočtech metodu pojmenovanou  $8 \times 8k \cdot p$  theory. O tomto přístupu se můžete dočíst více v [52]. Hlavním rozdílem v nastíněném přístupu je zahrnutí i spin-orbitální interakce, jejíž hamiltonián je v rovnici 5.8, ale analýza tohoto postupu je daleko za hranu potřeb této práce.

$$\hat{H}_{SO} = \frac{\hbar^2}{4m_0^2c^2}(\nabla \cdot V \times \hat{p}) \cdot \sigma \quad (5.8)$$

V rovnici 5.8 je  $\sigma$  pauliho matice a  $c$  je rychlost světla.

## 6. Experimentální charakterizace vzorků

Vzorky vyrobené v naší laboratoři je potřeba experimentálně charakterizovat, abychom zjistili, zda vzorky mají potřebné fyzikální vlastnosti. Některé charakterizační metody máme možnost provést v našem oddělení (fotoluminiscence, katodoluminiscence, SEM, transportní měření), některé nám měří členové jiných oddělení ve FZU (AFM, radioluminiscence, časově rozlišená luminiscence). Některá specifická, či exotická měření provádí externí spolupracovníci, nebo jsou prováděna v komerčním sektoru (SIMS, TEM). Tato měření jsou důležitou zpětnou vazbou pro optimalizaci návrhů a modelování dalších vzorků.

### 6.1 Fotoluminiscenční spektroskopie

Fotoluminiscenční spektroskopie je základní rutinní měření, které charakterizuje intenzitu, vlnovou délku emise kvantové jámy a poměr emise kvantové jámy a defektních/nežádoucích luminiscenčních pásů. Protože excitace z laserových zdrojů je z podstaty věci úzkospektrální, je vhodné pro plnou charakterizaci využít více měření na různých vlnových délkách.

#### 6.1.1 Makrofotografie pod UV lampou

Jako elementární měření luminiscenční homogenity slouží makrofotografie. Toto měření probíhá tak, že ve tmavé místnosti se vzorek umístí do speciálně pro tento účel vyrobeného držáku. Podklad pro vzorek slouží černé sklo, které se pokape toluenem, abychom omezili nežádoucí odrazy safír-vzduch. Vzorek se osvítí širokospektrální UV-zářivkou pro charakterizaci bankovek.

Cennou informací, kterou nám tyto fotografie mohou poskytnout, je odhalení lokálních luminiscenci zhášejších defektů, které následně můžeme analyzovat pomocí detailnějších metod, typicky na SEM.

#### 6.1.2 Měření luminiscence při excitaci na 325 nm

Měření luminiscence na vlnové délce  $\lambda = 325$  nm je součástí rutinní charakterizace. Laboratoř je vybavena systémem LabRam od firmy Horiba, ovšem s některými prvky vytvořenými na míru. Například je místo standardního He:Ne laseru využit He:Cd

laser. Krom He: Cd laseru je k dispozici i laser SHG-Nd:YaG s vlnovou délkou 532 nm. Laser je ostřen na vzorek konfokálním objektivem, tedy je možné dosáhnout vysokých plošných výkonů excitace a měřit homogenitu luminiscence na mikroskopické úrovni, čehož se využívá při tvorbě luminiscenčních map. Principiálně je možné pomocí konfokálního mikroskopu i 3D rozlišení vzorků. Laboratoř je vybavena i přístroji umožňující měřit ramanovskou spektroskopii, tedy do určité míry můžeme analyzovat chemické složení vzorků. Kvůli geometrickému řešení zařízení je možné pouze měření luminiscenčního záření ve stejné polovině, ze které je excitované. Vlnová délka 325 nm excituje i samotný GaN. To znamená, že excitace na 325 nm nedokáže běžně excitovat celou strukturu, ale pouze několik prvních (cca. 10) kvantových jam na vrchu struktury, záleží na intenzitě excitace, tloušťce separačních vrstev a tloušťce povrchové GaN vrstvy. Toto měření tedy excituje podobným způsobem, jako zamýšlená aplikace, tedy ionizující záření, jen s kratší penetrační délkou. Fotografie zařízení je v příloze 10.4.

### 6.1.3 Měření luminiscence při excitaci na 375 nm

Hlavním rozdílem v měření na 375 a 325 nm vlnové délky je, že vlnová délka 375 nm excituje pouze kvantové jámy a žlutý pás v GaN. Můžeme tedy získat přehled celé struktury, protože se laserové záření tolik neabsorbuje. Protože byla naše standardně používaná aparatura zaneprázdněna měřením jiných vzorků, kolega Ing. František Hájek se nabídl, že sestaví alternativní měřící zařízení. Jeho popis z emailové korespondence cituji doslova:

"Luminiscenční spektra excitovaná polovodičovým laserem s vlnovou délkou  $\lambda^{exc} = 375$  nm byla měřena v konfiguraci na průchod, tzn. struktury ze strany GaN vrstvy a sbírání luminiscence ze strany safírového substrátu. Tato konfigurace se blíží reálné aplikaci scintilátoru. Svazek excitačního laseru byl fokusován parabolickým zrcadlem na povrch vzorku, maximální excitační intenzita činí  $I_{max}^{exc} = 0,75 \text{ Wcm}^{-2}$ . Luminiscence byla sbírána optickým vláknem s průměrem 200  $\mu\text{m}$  a numerickou aperturou 0,22 a detekována vláknovým spektrometrem Thorlabs CCS200. Před optickým vláknem byl umístěn hranový filtr Semrock FF01-380/LP s propustností od 390 nm kvůli potlačení intenzity excitačního laseru dopadajícího na spektrometr. Pro měření s nízkou intenzitou excitace  $I_{low}^{exc} = 0,0075 \text{ Wcm}^{-2}$  byl použit ND filtr FSQ-ND20 s optickou hustotou 2. Před každým měřením bylo změřeno pozadí, které bylo následně odečteno. Každé měření bylo desetkrát průměrováno kvůli potlačení šumu."

Schéma měřícího zařízení je umístěno na obrázku 10.3 v příloze.

### 6.1.4 Časově rozlišená spektroskopie

Pro scintilační účely je velmi nutná časově rozlišená spektroskopie, abychom u jednotlivých spektrálních složek znali časy dosvitů. Toto měření nám zajišťuje oddělení optických materiálů ve FZU. V této laboratoři mají k dispozici jak úzkospektrální (Laserové diody s fixní vlnovou délkou), tak i širokospektrální zdroje světla (xenonová výbojka). Navíc lze toto měření realizovat za pomoci kryostatu při definovaných

teplotách, což umožňuje určit teplotu ionizace defektů. Problém s tepelně rozlišenou analýzou je její časová náročnost.

## 6.2 Skenovací elektronový mikroskop

Naše oddělení disponuje řádkovacím elektronovým mikroskopem od firmy FEI Company. Tento mikroskop je schopný pořizovat snímky povrchů vzorku v rozlišení řádu desítek nanometrů, v závislosti na měřeném vzorku a schopnostech operátora. Mikroskop je schopen urychlovat elektronový svazek až na hodnotu 30 keV, ale v našich měřeních nepoužíváme více než 20 keV.

Tento mikroskop je z výroby vybaven možností měření EDX a byl kolegy Hájkem a Domincem upraven tak, aby na něm bylo možné provozovat i katodoluminiscenční měření. Emitované světlo je sbíráno dutým zrcadlem do optického vlákna, kterým je vyvedeno z vákuové komory do monochromátoru, a následně jde světelný svazek do fotonásobiče. Protože je vlákno umístěno pod úhlem, může být informace z katodoluminiscenční spektroskopie ovlivněna nerovností povrchu při velkém zaostření svazku a nadměrné hrubosti povrchu vzorku způsobené V-pity.

EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) používáme v případě analýzy lokálních poruch luminiscence vzorku způsobených mikroskopickými částicemi, které se nachytaly na povrch před růstem nebo v jeho průběhu.

## 6.3 Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů - SIMS

Měření, které nám realizuje firma EAG. Vzorek je ostřelován urychlenými ionty, většinou kyslíku nebo cesia. Tyto ionty odprašují a ionizují atomy ve vzorku, které jsou následně urychlovány v elektrickém poli, následně separovány a analyzovány podle poměru atomové hmotnosti a náboje. Tato měření jsou pro nás nesmírně cenná, protože mohou ukázat koncentraci nežádoucích příměsí ve vrstvách a zjistit zákonitosti jejich zabudování, např. odhalit přítomnost zinku v kvantových jamách 7.1. Zároveň jsou tato měření pro nás potvrzení, že naše vzorky obsahují správné koncentrace prvků, tak jak bylo zamýšleno v přípravě receptu. Problém je, že tato měření jsou velmi finančně náročná a není proto možné touto metodou rutinně analyzovat všechny naše vzorky.

## 7. Shrnutí dosavadního know-how

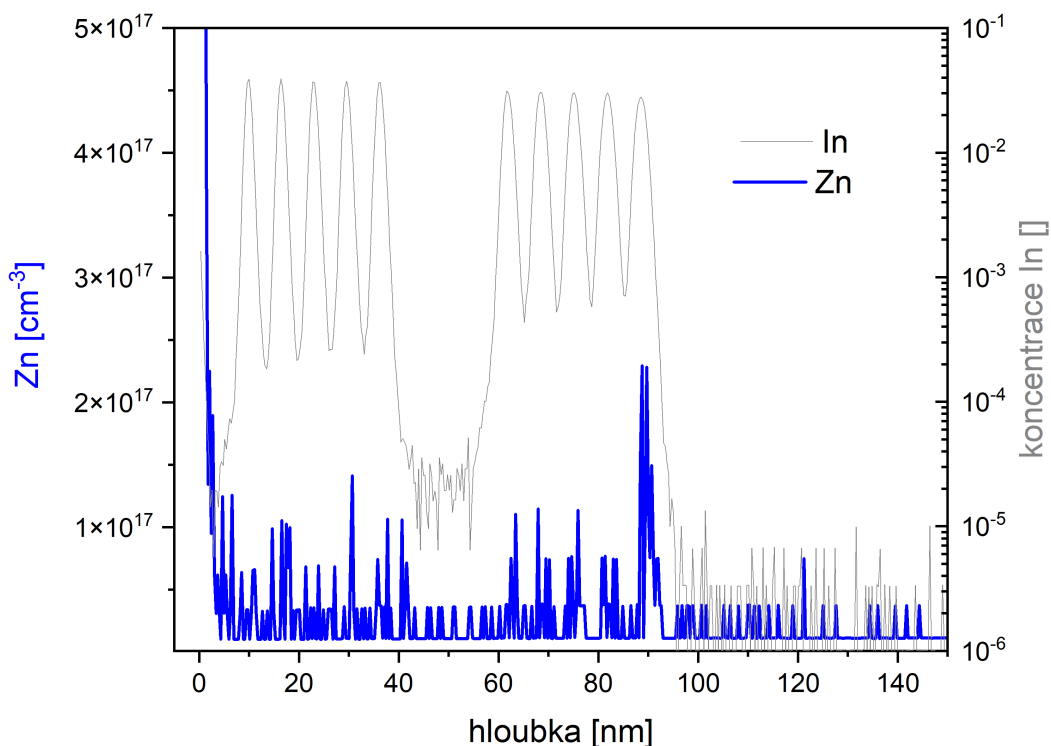
Protože scintilačním strukturám na bázi InGaN/GaN kvantových jam se věnuje oddělení polovodičů, laboratoř MOVPE již od roku 2016, je zapotřebí shrnout předchozí teoretické i technologické poznatky. Bez těchto znalostí a zkušeností by nebylo možné navrhovat další, vylepšené struktury.

### 7.1 Defektní pás

Jak bylo zmíněno v kapitole 3.1.2, struktury připravené na MOVPE aparatuře ve FZU vykazují při nízkých excitacích slabou luminiscenci z kvantové jámy oproti luminiscenci defektního pásu, který má dlouhý čas dosvitu a znemožňuje průmyslové využití vzorků. Díky podobnosti defektního pásu s publikovanými výsledky např [53], bylo odhaleno, že zdrojem této defektní luminiscence jsou atomy zinku zabudované v kvantových jamách. Klíčovým článkem, který byl publikován na základě tohoto odhalení je [30]. Zinek je akceptor který vytváří hladinu 0.3 až 0.4 eV nad maximum valenčního pásu a vytváří široký modrý luminiscenční pás [54]. Protože zinek, jako příčina vzniku těchto pomalých složek byl identifikován teprve v roce 2020, je potřeba revidovat mechanismy, které byly použity k potlačení zakázaného pásu a přijít s novou teorií, která by fungování těchto mechanismů dokázala vysvětlit a předpovědět chování dalších vzorků. V tomto hledání bylo klíčové použití simulací v nextnano, jakožto i měření vzorků staršího data.

Pro odhalení původu defektního luminiscenčního pásu byla klíčová měření SIMS, která prokázala přítomnost zinku u všech měřených vzorků. Zároveň tato měření ukázala, že kontaminace je koncentrovaná v oblasti kvantových jam. Reprezentační data k zinkové kontaminaci naměřené pomocí SIMS firmou EAG naleznete na obrázku 7.1. V grafu je vidět, že zinek se nezabudovává do GaN, ale pouze do vrstev obsahující indium. Zároveň z faktu, že zinek se nezabudovává do GaN vrstev a první narostlá kvantová jáma obsahuje zpravidla nejvíce india můžeme usoudit, že zinek je fyzisorpčně držen na povrchu během epitaxního růstu, ale zabudovává se až při růstu kvantových jam, tedy při kontaktu s indiem. Z grafu je patrné, že nejvyšší kontaminaci Zn má vždy spodní kvantová jáma. Vliv zinku na katodoluminiscenci je k nahlédnutí v příloze v obrázku na grafu 10.2.



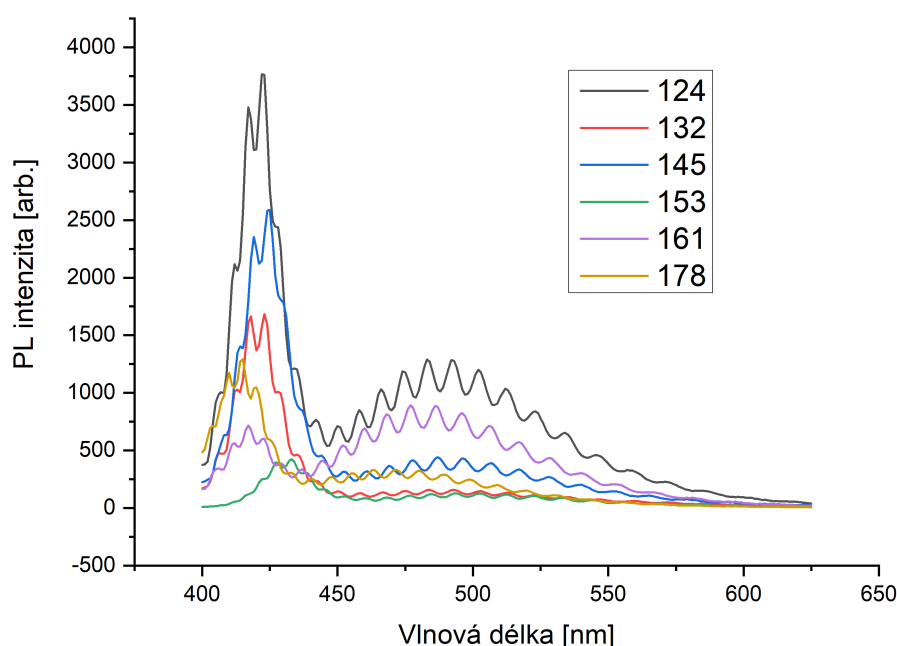


Obr. 7.1: Naměřená data pomocí metody SIMS - secondary ion mass spectroscopy. Naměřeno v EAG

## 7.2 Vliv dotace křemíkem na pásovou strukturu

Protože křemík se v GaN chová jako elektronový donor, dopování křemíkem způsobuje, že GaN se stává n-typovým polovodičem. V literatuře se většinou značí taková struktura jako nGaN, nedopovaný GaN se značí jako uGaN. Přesný teoretický vliv dopování křemíkem na naše scintilační struktury nám není znám, ale předchozí výsledky nasvědčují tomu, že dopování v některých místech struktury zvyšuje luminiscenci z kvantových jam. Ve většině případů zesiluje i defektní pás. Srovnání šesti struktur o deseti kvantových jamách s dopování křemíkem v různých částech struktury se dá nalézt na obrázku 7.2 s připojenou tabulkou v popisku. Obecně dotování křemíkem snižuje energii hran zakázaného pásu jak pro elektrony, tak pro díry. Pokud srovnáme experimentální data z grafu 7.2 se simulací na obrázku 7.3, můžeme vyslovit následující hypotézu.

Zprv je potřeba na grafu se simulacemi vypořádat, že kvantové jámy, které nejsou rostlé na křemíkem dopovaném bufferu, mají nejvyšší hodnotu energie hrany vodivostního pásu v první (nejspodnější) kvantové jámě. Poté energie hrany vodivostního pásu klesá s každou kvantovou jámou. Kvůli tomuto energetickému rozdílu

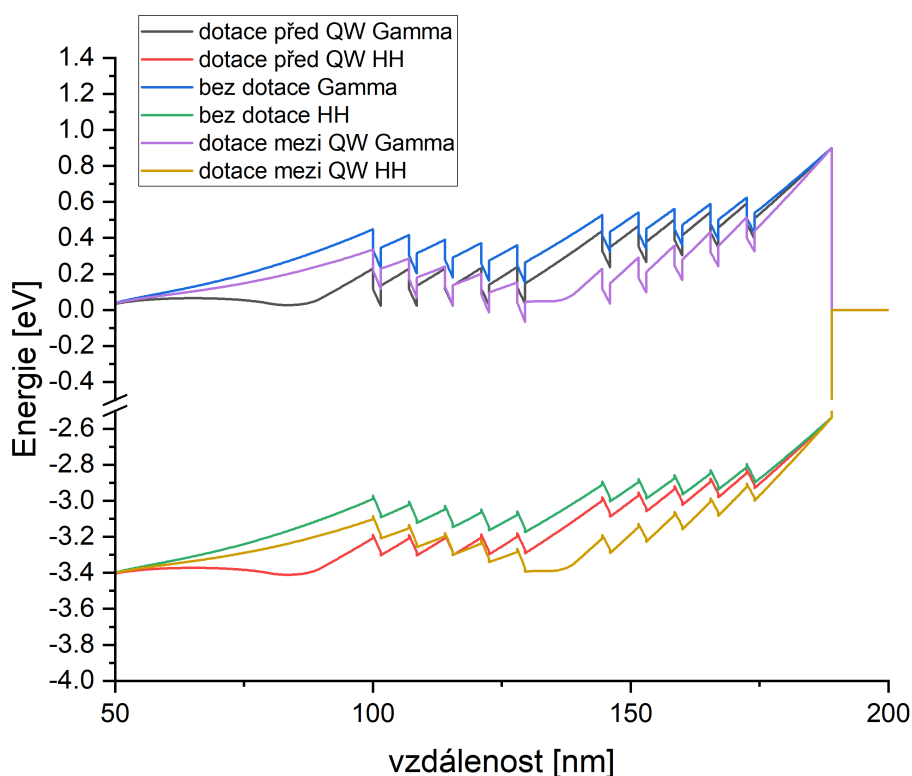


číslo vz.	124	132	145	153	161	178
dop. Si	buffer	nikde	cap & buffer	cap	buffer, cap & QB	buffer (3x)

Obr. 7.2: Srovnání měření fotoluminiscenční spektroskopie při  $\lambda = 375$  nm. Vzorky jsou ze série o deseti kvantových jamách. Měřeno na FZU.

budou mít elektrony tendenci tunelovat do vrchních jam, podobně jako v článku [55]. Pokud budeme předpokládat, že díry se budou držet naopak v první jámě a pravděpodobně budou do první jámy i difundovat, protože bariéry ve valenčním pásu, alespoň dle simulace nejsou zdaleka tak výrazné jako bariéry pro elektrony. Celkové naklonění série kvantových jam vede k separaci elektronů a děr, a tedy nutně i ke slabší luminiscenci. Oproti tomu dopování křemíkem před sérií kvantových jam povede k vyrovnání hodnot energií v jednotlivých kvantových jamách a omezí tedy separaci elektronů a děr. Experimentální data ukazují, že vzorky dotované křemíkem v bufferu (oblast před kvantovými jámami) mají ze všech nejsilnější luminiscenci, krom vzorku 161, který byl dopovaný i v bariérách, což pravděpodobně vedlo difúzi křemíku z bariér do kvantových jam a oslabení luminiscence, nejspíše vytvořením nezářivých rekombinačních center v jamách. Dopování Si v bariérách vedlo také k zesílení defektního modrého pásu, což bylo zřejmě způsobeno změnou Fermiho meze při růstu struktury, a tím zesílení zabudování zinku do kvantových jam.

Samozřejmě, že toto zesílení ovlivní značně i defektní pás způsobený zinkem. Z měření na SIMS víme, že zinek je koncentrován převážně v prvních kvantových jamách. Tomu napovídá i fakt, že ze všech vzorků měly nejsilnější defektní pás právě ty s bufferem dopovaným křemíkem. Tyto závěry, pokud jsou správné, by mohly vést k dalšímu vylepšení scintilačních struktur. Návrhu scintilačních struktur na základě těchto informací se budu dále věnovat v kapitole Výsledky (kap. 8).

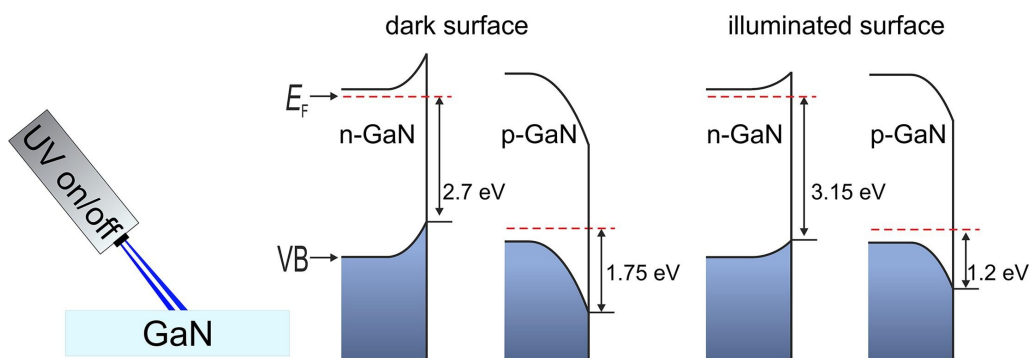


Obr. 7.3: Simulace vlivu dotování křemíkem a přítomnosti rozhraní se vzduchem na vliv tvaru hran zakázaného pásu. Hodnota dotace křemíkem je  $5 \cdot 10^{18}$  atomů na kubický centimetr. Ze simulací je názorně vidět, jakým způsobem ovlivňuje přítomnost křemíku náklon série kvantových jam. Podobně je vidět, jakým způsobem ovlivňuje náklon struktury kvantových jam i přítomnost povrchu. Povrch struktury má tendenci série kvantových jam zvedat, zatímco přítomnost křemíku je snižuje.

V důsledku povrchových stavů se Fermiho hladina nachází přibližně 0.9 eV pod hranou vodivostního pásu, což významně ovlivňuje průběh energie hrany vodivostního a valenčního pásu v blízkosti povrchu polovodiče. Podle [56] je u GaN vytvořeným pomocí metody MOVPE hodnota Fermiho hladiny připnuta na hodnotu 2.7 eV od valenčního pásu. Na doporučení kolegy Ing. Františka Hájka jsem do simulací v grafu 7.3 nastavil hodnotu Fermiho připnutí jako 0.9 eV od hladiny vodivostního pásu. Tvar ohybu zakázaného pásu vlivem přítomnosti rozhraní se vzduchem je ilustrováno na obrázku 7.4.

### 7.3 Gradování india v QW

Další možností, jak se můžeme pokusit o vylepšení luminiscenčních vlastností, je pomocí modifikace kvantových jam, resp. gradování jejich složení, čímž se mění tvar kvantové jámy (průběh energie hrany vodivostního a valenčního pásu v InGaN



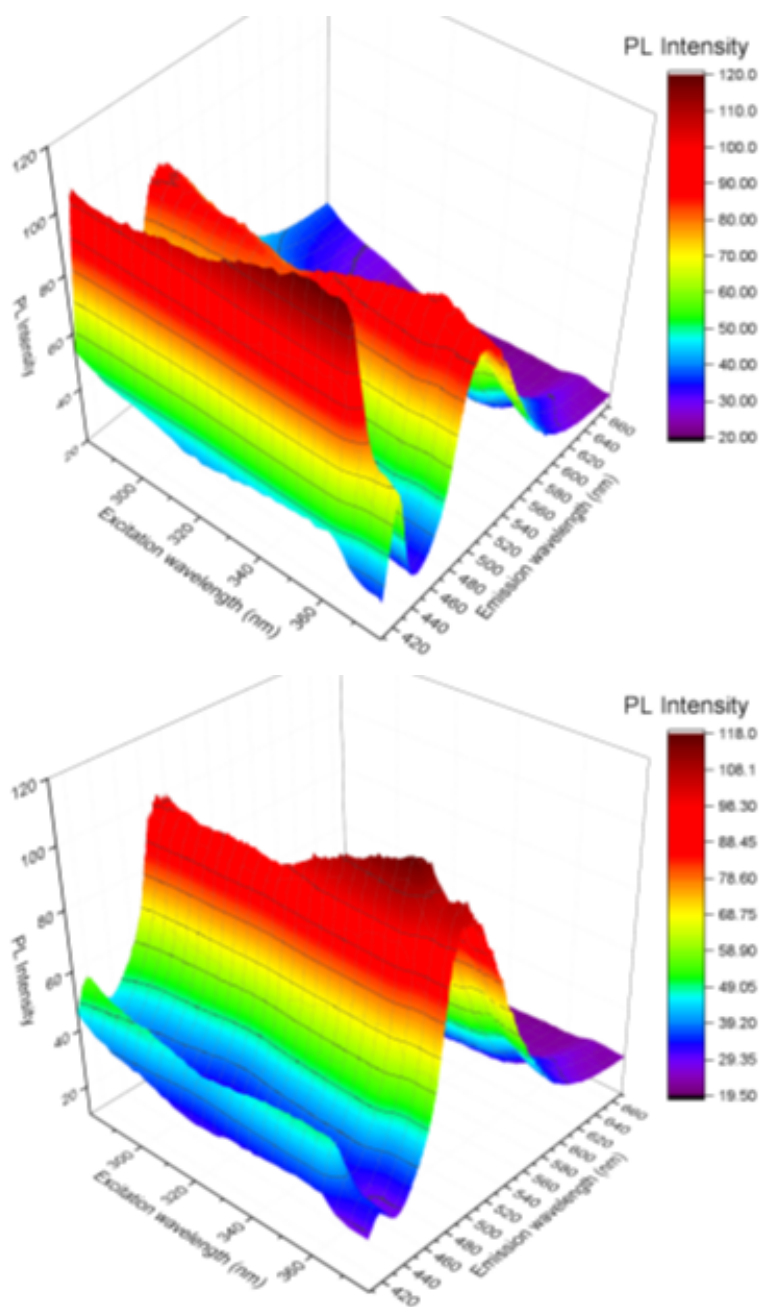
Obr. 7.4: Schéma deformace tvaru hran zakázaného pásu způsobené přítomností povrchových stavů na rozhraní GaN-vzduch. Platí, že ohyb zakázaného pásu je ovlivněn dopováním, nebo i iluminací. Převzato z [56].

vrstvě). Tvarování a modelování exotických tvarů kvantových jam pomocí simulačního softwaru je samozřejmě možné, ovšem pokud nejsme schopni v naší aparatuře danou heterostrukturu vyrobit, nemá smysl se pokoušet ji simulovat. Jak již bylo zmíněno v kapitole 4, zabudování india do struktury je možné jen při nižších teplotách, a je tedy problém vytvořit tenkou InGaN kvantovou jámu, která bude uzavřena GaN bariérou. V praxi pro tloušťky kvantových jam kolem dvou nanometrů jsme se schopni dostat na koncentrace india ve struktuře InGaN/GaN na 5%, pro růsty typu InGaN/InGaN je maximum zatím dosažené koncentrace india 12% v kvantové jámě.

Pro standardní kvantové jámy, jaké používáme v našich strukturách, je gradace složení realizována pevně definovaným profilem průběhu teploty během růstu kvantové jámy. Časový průběh teploty udává profil složení i tvar hrany vodivostního a valenčního pásu v kvantové jámě. Obzvláště to platí na svrchní straně kvantové jámy, která je více ovlivněná teplotou růstu GaN vrchní bariéry. Modelování prostorové závislé koncentrace india je v kapitole výsledky.

## 7.4 Struktury s mnoha QWs, vliv separačních vrstev

Již dříve byly připraveny na naší aparatuře jsou vzorky s 50 kvantovými jámami o tloušťce 1,6 nm. Jejich rozdíl spočívá v odlišných bariérách a separačních vrstvách. Vzorek číslo 136 má standardní strukturu s pěticemi kvantových jam oddělených od sebe bariérami o tloušťce 6 nm a samotné série jsou od sebe odděleny separačními vrstvami o tloušťce 25 nm. Vzorek 162 má oproti tomu kvantové bariéry tlusté 12 nanometrů a nemá vůbec žádné separační vrstvy. Tloušťka aktivních oblastí i počet kvantových jam jsou u obou vzorků stejné. Tyto vzorky jsou velmi zajímavým podnětem, protože jsou jediné tlusté vzorky, které jsme v minulosti mohli změřit na excitačně-emisních fotoluminiscenčních mapách, časově rozlišenou fotoluminiscenci (měření dosvitů) a katodoluminiscenci na Univerzitě v Lyonu.



Obr. 7.5: Excitačně-emisní fotoluminiscenční mapy. Vzorek 136 je nahoře, vzorek 162 je dole. Zdroj: archiv FZU

Je důležité si uvědomit, že rozdílné způsoby excitace a intenzity excitace scintilačních vzorků vedou k odlišným výsledkům. Návrh a příprava struktur musí být proto optimalizována vzhledem k výsledkům měření, které co nejvíce odpovídají podmínkám, ve kterých budou scintilační heterostrukтуры v součástkách fungovat.

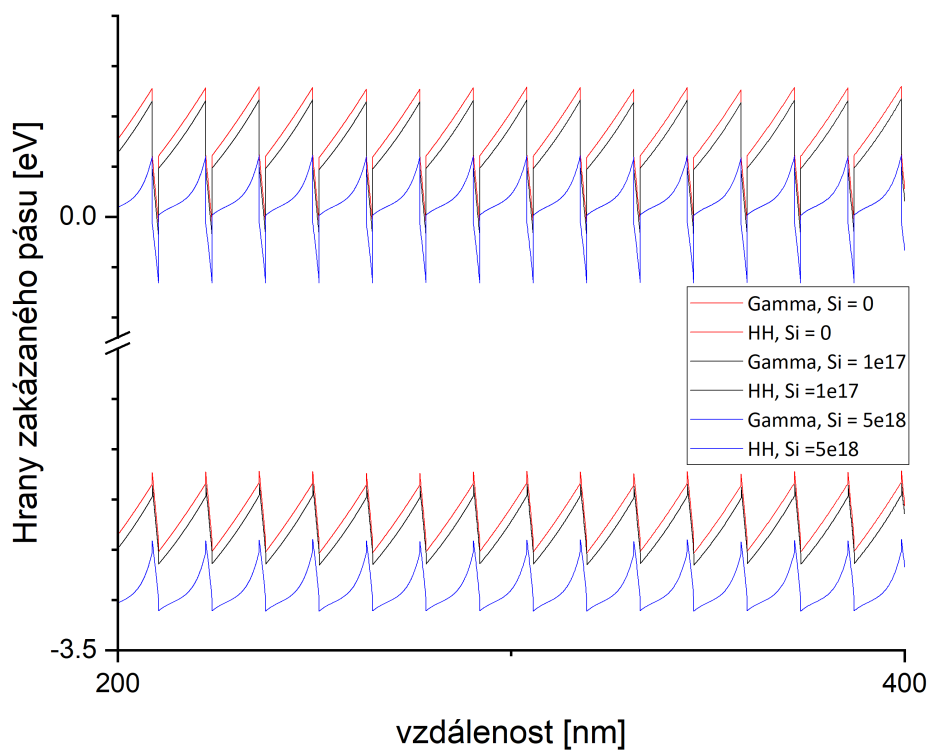
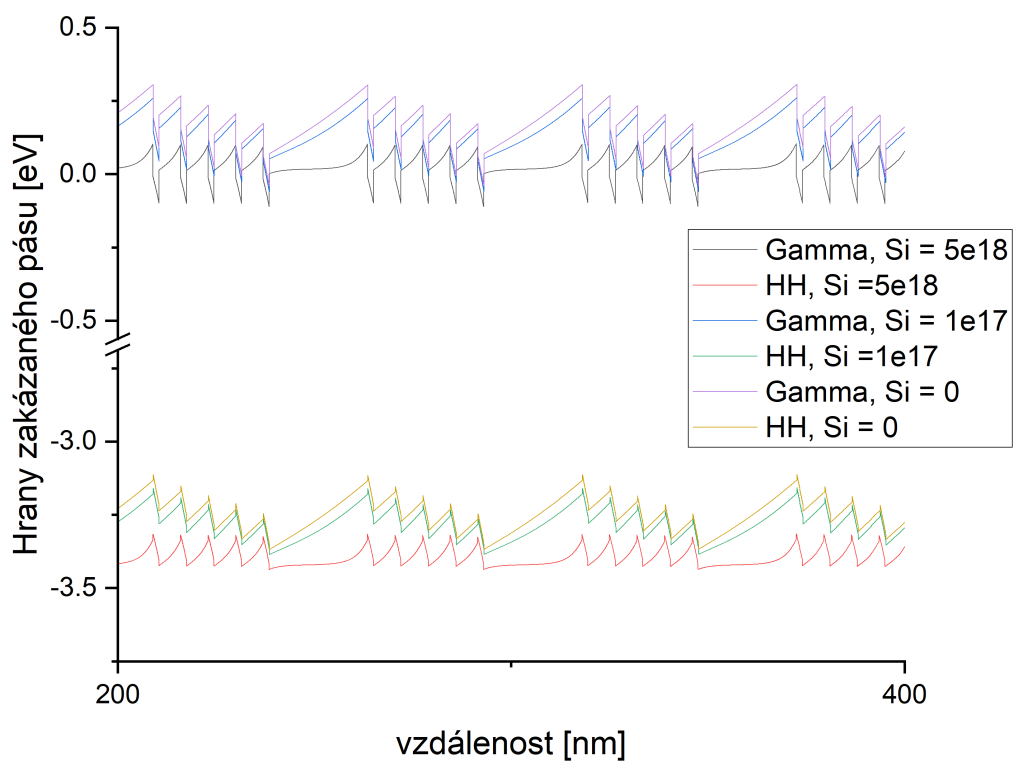
Na obrázku 7.5 jsou 3D grafy fotoluminiscenční spektroskopie v závislosti na vlnové délce excitačního záření. To je na x-ové ose (na obrázcích je tato osa vlevo). Na y-ové ose je vlnová délka luminiscenčního záření a na z-ové ose je intenzita luminiscence. Na luminiscenčních mapách obou vzorků jsou patrné dva hřebeny luminiscenčních maxim odpovídajících emisi elektron-děrové rekombinace v kvantové jámě (kratší vlnová délka kolem 410 nm) a defektní luminiscenci na neionizovaných Zn akceptorových centrech s maximem kolem 500 nm. Spektra byla měřena za podmínek velmi nízké intenzity excitace (Xe lampa s monochromátorem), proto má defektní pás relativně vysokou intenzitu.

Zajímavým zjištěním je mírný pokles luminiscence defektního pásu při excitaci vyšší energií záření. To může souviset s tím, že při excitaci do GaN je již defektní pás saturovaný, ale tato hypotéza čeká na ověření.

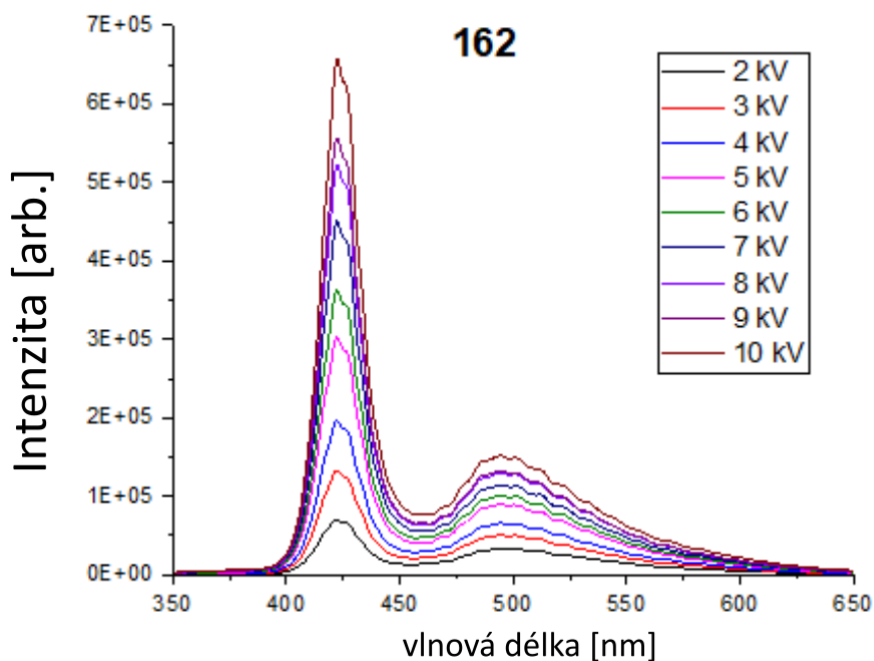
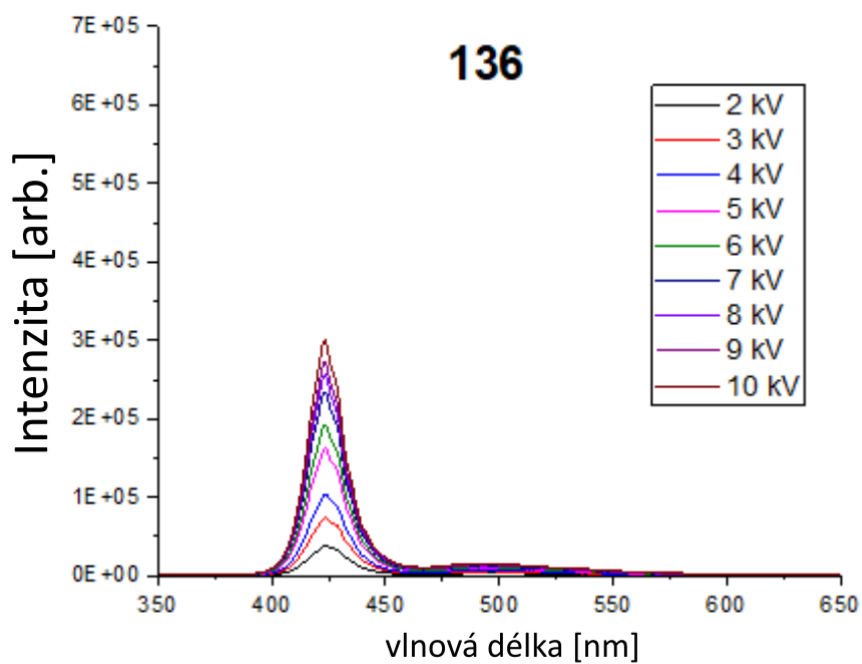
Je zřejmé, že kvalitnější luminiscence (silnější emise z kvantové jámy, nižší intenzita defektního pásu) byla dosažena u vzorku 136 se separačními vrstvami mezi pětícími kvantových jam. Pokusil jsem se nasimulovat průběh hran pásů v obou strukturách 136 a 162.

Výsledky simulace a nakloněný průběh pásů v pětících kvantových jam umožňuje vysvětlit potlačení defektního pásu, viz kapitola 8, avšak nepodařilo se mi těmito simulacemi vysvětlit zesílení luminiscence kvantových jam. Jedná se tedy prozatím jen o experimentální výsledek, nicméně je to výsledek pozitivní, který nám umožňuje využití separačních vrstev pro návrh tlustých scintilačních struktur.

Na následujícím obrázku 7.7 jsou porovnány katodoluminiscenční spektra těchto vzorků při vysoké intenzitě buzení. Zajímavé je opačné chování vzorků: Vzorek 136 se separačními vrstvami má výrazně nižší intenzitu luminiscence. Domnívám se, že toto chování může být způsobeno odlišným nabíjením vzorků silným elektronovým paprskem, které se efektivně projeví podobně, jako by bylo přivedeno k povrchu záporné napětí způsobujícího náklon kvantových jam a zesílení jak defektní tak excitonové luminiscence z kvantové jámy. Výraznější je toto nabíjení u vzorku 162, což se také projevuje na výraznějším posunu vlnové délky dané Starkovým jevem.



Obr. 7.6: Grafy simulací struktur s mnoha kvantovými jamami. Tyto simulace jsou vytvořené podle vzorků 136 a 162



Obr. 7.7: Katodoluminiscenční měření vzorků 136 (vlevo) a 162 (vpravo). Narozdíl od fotoluminiscence je výsledek měření odlišný. Vzorek 136 má nižší intenzitu luminiscence z kvantových jam, ale skoro žádný defektní pás. Vzorek 162 má zase intenzivní luminiscenci z kvantových jam a výrazný defektní pás, ale poměr mezi intenzitami defektního pásu a luminiscence z kvantové jámy je lepší než u fotoluminiscenčního měření. Zdroj: archiv FZU



## 8. Výsledky

V této kapitole se věnuji analýze výsledků své práce. Práci na simulacích v programu jsem rozdělil na dvě části. V první části modelačních prací jsem se pokusil zpětně nasimulovat některé starší vzorky a pokusit se pomocí simulací objasnit některé záhadné chování vzorků a využít získané znalosti k další optimalizaci navrhovaných struktur. V druhé části jsem využil simulací k vytvoření zcela nových struktur, mj. obsahující AlGaN kompenzační vrstvu. Zároveň jsme se v týmu pokusili revidovat staré závěry pomocí nových znalostí a vymyslet nové odůvodnění naměřených dat. V rámci projektu BROMI jsme měli za cíl vytvořit tlustou (ideálně v rámci několik  $\mu\text{m}$ ) scintilační strukturu s mnoha kvantovými jámami, jejíž cílem by bylo detekovat ionizující záření s vysokou délkou penetrace. Tyto struktury vyžadují speciálně připravené tlusté separační vrstvy. Jejich návrhu a testování je věnován poslední odstavec této kapitoly.

### 8.1 Výsledky simulací inovativních návrhů

Protože růst InGaN/GaN kvantových jam je složitá činnost se spoustou proměnných, existuje mnoho způsobů, jak změnit vstupní parametry struktury, abychom dosáhli lepších výsledků. Protože je ale samotný růst poměrně drahá záležitost (pohybujeme se v cenách okolo deseti tisíc korun pouze za materiál u struktur s 10 až 15 kvantovými jámami), vyplatí se vyzkoušet si předem nasimulovat změnu parametrů za pomoci softwaru. Poté co optimalizujeme parametry v simulaci, ověří se funkčnost návrhu na struktuře s nižším počtem kvantových jam a teprve posléze lze přistoupit k epitaxi celé struktury, která může trvat bez přerušení i několik dní.

#### 8.1.1 Separální vrstva obohacená o AlGaN

Prvním problémem, kterým jsem se zabýval v rámci vývoje scintilátorů na bázi InGaN/GaN kvantových jam je tloušťka scintilátoru. Protože aplikace na které míříme mají zpravidla velkou délku penetrace do materiálu, jsou struktury s omezenou tloušťkou a malým počtem kvantových jam na tyto aplikace nevhodné. Tloušťka materiálu může být nastavena širokou separační vrstvou, ta ale nemůže být neomezená. Excitované stavy vygenerované mimo kvantové jámy mohou do kvantových jam difundovat, ale pouze jistou omezenou délku, která navíc závisí na mnoha parametrech. Jako zdroj informací pro difúzní délku excitonů v GaN jsem použil studii [57], která

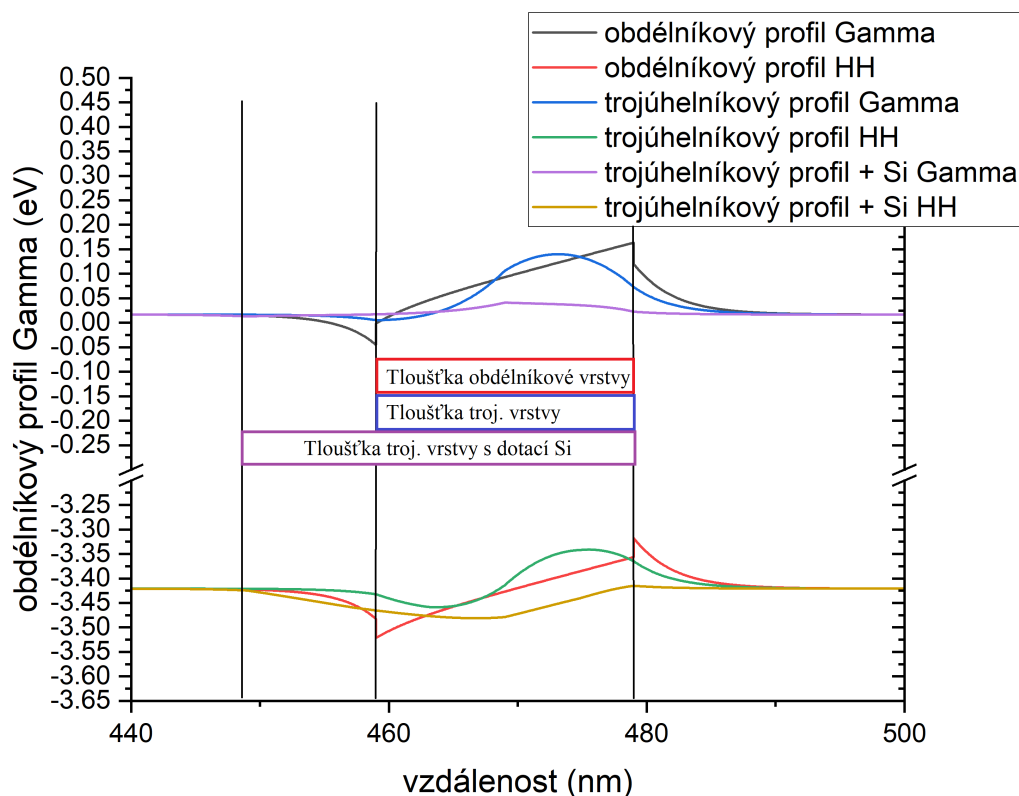
měření prováděla za různých teplot. Za pokojové teploty uvádí nárůst luminiscence při CL excitaci místa vzdáleného 100nm od kvantové jámy. Pokud chceme tlustou separační vrstvu, je vhodné volit její tloušťku menší než 200 nm, aby každý bod byl vzdálen maximálně 100 nm od kvantové jámy. Na základě toho jsme zvolili tloušťku separační vrstvy 190 nm, což je blízko horní hranici difúze excitonů a zároveň nám to umožní měnit růstové parametry tak, abychom mohli zarůstat a otevírat V-pity k dosažení optimální luminiscence z každé série kvantových jam.

Novým prvkem, který jsem na základě konzultací s Tomášem Hubáčkem Ph. D. učinil, je přidání AlGaN vrstvy, která má za účel kompenzovat energii pnutí ve struktuře. Protože InGaN má větší krystalickou mříž a jeho přizpůsobení na mřížkovou konstantu GaN vede ke vzniku pnutí. S velkým pnutím roste i počet dislokací, tedy i vzniku nezářivých rekombinačních center, jak je referováno např. v [58]. Pokud by vzorek obsahoval mnoho kvantových jam, energie tohoto pnutí by narůstala. S tím by narůstal i počet dislokací a úbytek luminiscence. Přidáním vrstvy AlGaN s menší mřížkovou konstantou naopak napínáme strukturu opačným směrem, a je tedy možné kompenzovat energii pnutí ve struktuře. V principu tak můžeme vytvářet vzorky o větší tloušťce, aniž by docházelo k úbytku luminiscence.

Nabízí se samozřejmě hned jako první možnost vložit tuto kompenzační vrstvu do vsepárační vrstvy, která od sebe odděluje série kvantových jam. V této části zajistíme, že žádný zbytkový hliník nebude difundovat do kvantových jam. Další problém, se kterým se setkáváme, je, že polarizační pole vniklé inkorporaci hliníku bude tvořit ohýbání pásové struktury (viz. 2.2.1 - Polarizace a Starkův jev). Ohnutí pásové struktury vlivem polarizace má při nízkých koncentracích hliníku daleko silnější efekt než zvýšení energie zakázaného pásu. Proto vznikají v pásové struktuře potenciálové/kvantové jámy, které by zachytávaly excitované nosiče náboje a bránily by jejich rekombinaci v InGaN kvantových jamách, čímž bychom snížili žádanou luminiscenci InGaN kvantových jam. Úkolem tedy je vytvořit takovou strukturu obsahující AlGaN, která nebude v pásové struktuře vytvářet potenciálové jámy. Naopak, vytvoření potenciálové bariéry může podpořit migraci excitovaných stavů do InGaN kvantových jam.

V první fázi jsem simuloval různé způsoby, jak vytvořit optimální strukturu. Při simulacích jsem vyzkoušel různá složení, jejich gradaci a n-typové dopování. V grafu na obrázku 8.1 lze pozorovat jistou evoluci vrstev, tak jak jsem je simuloval. První simulace obsahovala 20 nm vrstvu AlGaN s konstantní koncentrací 5% Al, tato simulace je v grafu označena: "obdélníkový profil". Další simulace je upravená tak, že AlGaN má gradovanou koncentraci, prvních 10 nm vzrůstá koncentrace lineárně na 5% Al a dalších 10 nm klesá opět na nulu. Tato křivka je v grafu pojmenována jako: "trojúhelníkový profil". Poslední simulace má opět trojúhelníkový profil, ale náběžná část je dlouhá 20 nm a opět je maximum 5% Al. V dalších deseti nm klesá koncentrace Al na nulu, ale zároveň je tato vrstva silně dopovaná na n-typ křemíkem s koncentrací  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Pro detailní zobrazení a další optimalizaci vybraného typu struktury jsem nasimulovala i další parametry, které mají vliv na tvar hran zakázaného pásu. Konkrétně jde o dvě AlGaN vrstvy. Jedna s gradovanou koncentrací hliníku od 0 do 5 %. Simulace ukázala, že u této části lze eliminovat potenciálové jámy pomocí manipulace délkou této vrstvy. Druhá část AlGaN vrstvy má opačnou gradaci. Podle simulací lze

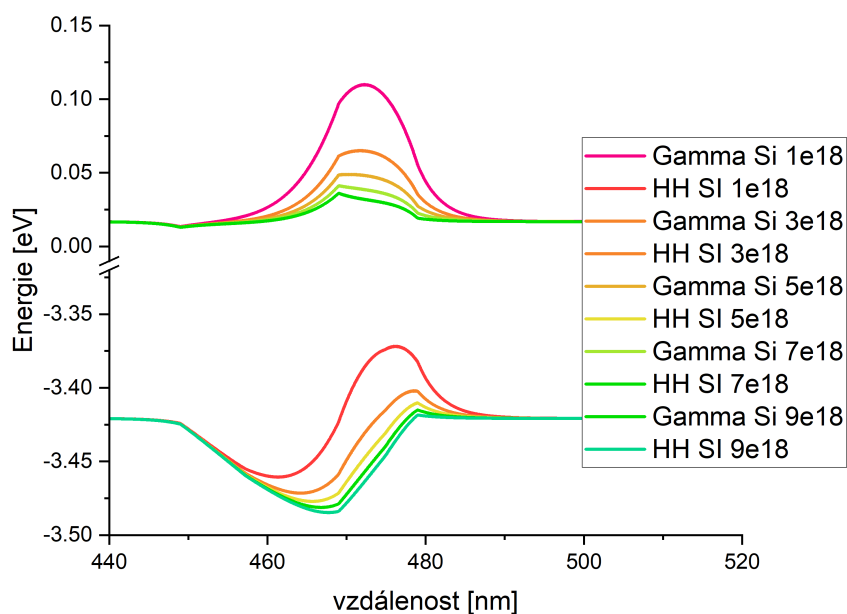


Obr. 8.1: Výsledky tří simulací v programu nextnano

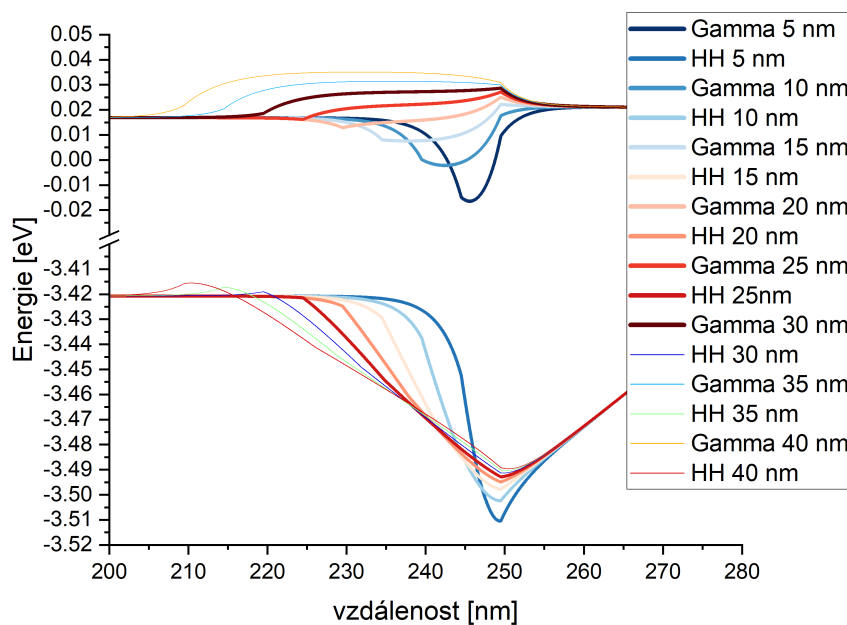
zabránit vzniku nežádoucích potenciálových jam dotováním této vrstvy křemíkem. Simulace jsou na grafech 8.2, 8.3. Podle těchto simulací byl i navržen vzorek pro výrobu.

### 8.1.2 Gradování india v QW

Za účelem optimalizace luminiscenčních vlastností jsem modeloval mnoho různých modifikací kvantových jam. Z těch, které jsou vyrobitelné v naší laboratoři má, dle mého názoru, největší význam série simulací s klesající hladinou koncentrace india během růstu kvantové jámy. Tyto simulace jsou k nahlédnutí v grafu na obrázku 8.4. Pro zvýšení kompaktnosti práce jsem simuloval strukturu, kde sousední jámy mají odlišné parametry, v reálných strukturách jsou kvantové jámy v sérii vždy stejné. Parametry simulace byly nastavené tak, že ve struktuře není žádné dopování křemíkem. Tloušťka kvantové jámy je 1.5 nm, tloušťka bariéry je 5.5 nm. Každá simulace má stejnou koncentraci india na spodní straně (z pohledu grafu vlevo) všech kvantových jam. První simulace má koncentraci india 6%, simulace číslo dva má koncentraci 4% a simulace číslo tři má koncentraci 2% india na spodku kvantové jámy. Oproti tomu horní strana kvantových jam má hodnoty koncentrace india v In-GaN vrstvě: 6%, 4%, 2% počítáno ze spodní části jámy k horní, (v grafu myšleno



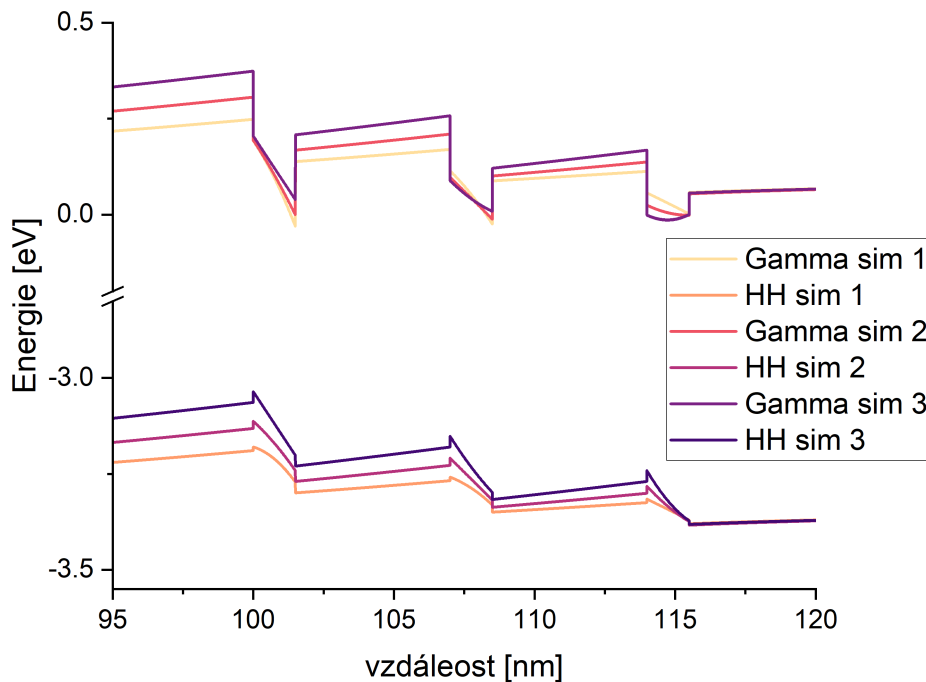
Obr. 8.2: Graf simulované pásové struktury pro různé hodnoty dopování křemíkem. Z grafu je patrné, že při nízkých koncentracích dopování hrozí vytvoření potenciálové jámy pro díry, které by mohly snížit luminiscenci prvku, je tedy vhodné použít dopování křemíkem alespoň  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$



Obr. 8.3: Graf simulované pásové struktury pro různé hodnoty délky náběhové hrany AlGaIn vrstvy. Podle simulací vychází jako optimální tloušťka této části mezi 25 až 30 nanometry, kde se netvoří potenciálové jámy ani pro elektrony, ani pro díry.

zleva). Tímto způsobem je každá kvantová jáma ve struktuře unikátní; má jiné profily koncentrace india. Další netriviální pozorování, které plyne z těchto simulací, je, že hodnota hrany vodivostního pásu ve spodku první jámy nezávisí na koncentraci india, pouze velikost předcházející bariéry se mění.

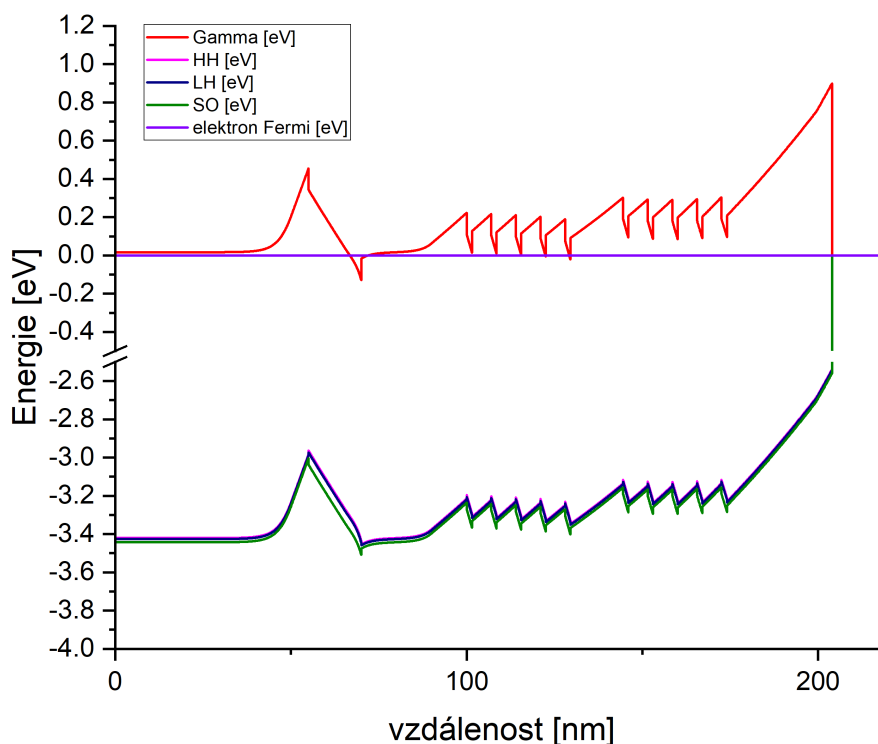
Z grafu 8.4 plyne, že pokud bychom dokázali nastavit parametry růstu tak, aby koncentrace india v InGaN během růstu kvantové jámy klesla ze šesti procent na čtyři, dosáhli bychom menší separace elektronů a děr v kvantové jámě kvůli polarizačnímu poli a teoreticky bychom mohli dosáhnout lepší luminiscence z kvantové jámy.



Obr. 8.4: Simulace lineární gradace koncentrace india v kvantových jamách.

### 8.1.3 Optimalizace struktury typu 2x5 QW

V předchozích částech jsme diskutovali vliv dopování křemíkem a přítomnost povrchových stavů na tvar pásové struktury. Dále bylo zmíněno, že je dobrý důvod se domnívat, že náklon série kvantových jam vede k tunelování nosičů náboje do kvantového stavu nejnižší energie, dochází tedy k separaci elektronů a děr. Proto pokud chceme maximalizovat účinnost luminiscence, chceme mít série kvantových jam, pokud možno, na stejné energetické hladině. Zároveň ale můžeme naopak využít separaci elektronů a děr k potlačení defektního pásu. Protože první vrstvy ve vzorku obsahující indium v sobě pohlcují mnoho zinku i dusíkových vakancí, jak je referováno v [59], první série kvantových jam vždy bude obsahovat defektní pás a vykazovat špatnou luminiscenci.



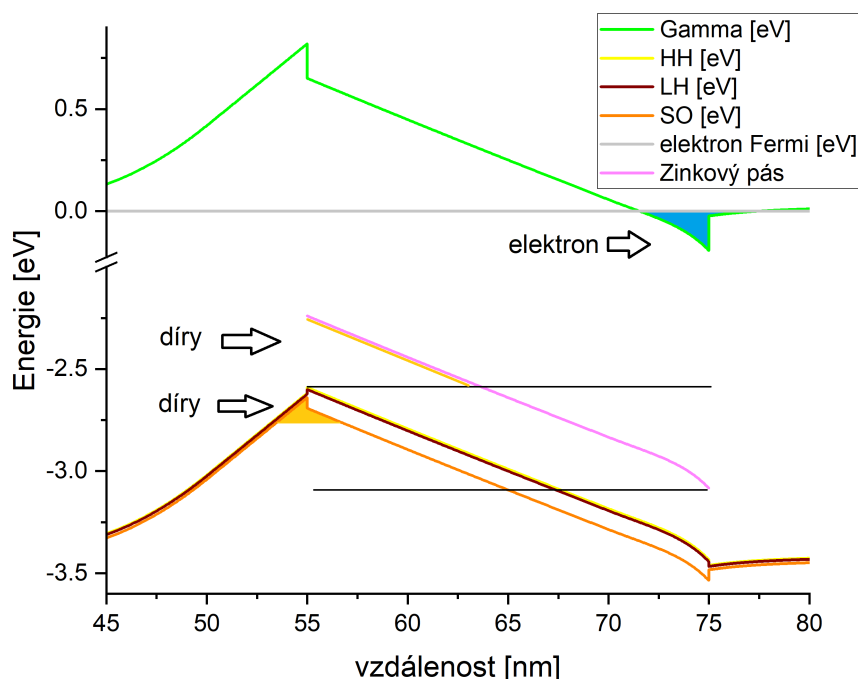
Obr. 8.5: Simulace mého návrhu vylepšené struktury s deseti kvantovými jamami.

### Zinek-absorbující vrstva InGaN

Na základě těchto úvah jsem navrhl strukturu na obrázku 8.5. Tato struktura se skládá z 15 nm InGaN vrstvy, přičemž posledních pět nm je dopováno křemíkem. Dále je dvacet nm GaN dopovaných křemíkem. 10 nm nedopovaného GaN. Poté následují dvě série kvantových jam se standardními parametry, šířka jámy je 1,5 nm šířka bariéry je 5,5 nm, série jsou oddělené separační vrstvou o 15 nm. Poté následuje 25 nm nedopovaného GaN a struktura je zakončena 5 nm GaN dopovaným křemíkem. Koncentrace india jsou všude v InGaN struktuře konstantní 4%, dopování křemíkem je všude  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Účelem 15 nm tlusté InGaN je absorbovat potenciální zinek na povrchu struktury a defekty. Zároveň pokud tato struktura bude obsahovat zinek, chceme, aby svítla co nejméně, zvláště v defektním pásu. Protože má defektní pás vysoký čas dosvitu, je potřeba ho co nejvíce potlačit. Nejsnazší cesta, jak potlačit luminiscenci defektního pásu, je připravit tlustší InGaN vrstvu, ve které dojde k separaci elektronů a děr, ale zároveň i k důležitému prostorovému oddělení elektronů od ionizovaných Zn akceptorových center, viz obrázek 8.6. Toho dosáhneme tím, že budeme dopovat GaN nad touto vrstvou. Díky tomu bude v této struktuře maximalizované pole, tudíž by mělo docházet k roztržení excitonů a následné separaci elektronů a děr. Tedy k celkovému potlačení luminiscence.

Ještě efektivněji bude potlačena defektní luminiscence na neionizovaných Zn akcep-



Obr. 8.6: Schéma migrace děr ze zinkového defekčního pásu. Pro větší názornost je délka struktury 20 nm.

torech, protože v horní části kvantové jámy, kde jsou lokalizované elektrony, výrazně ubude koncentrace neionizovaných akceptorových center - díry z nich budou odčerpány do energeticky výhodnější děrové hladiny ve spodní části InGa<sub>N</sub> vrstvy. Defektní luminiscence je takto efektivně potlačena, protože elektrony lokalizované v horní části vrstvy nemohou rekombinovat do ionizovaných Zn center. Podobný mechanismus, i když ne tak účinný, jsme pozorovali již dříve u kvantových jam s větší tloušťkou nebo s velkým náklonem, kterého bylo dosaženo různými způsoby, např. vhodným dopováním okolních vrstev nebo vyšší koncentrací In v kvantové jámě. Nevýhodou, která potenciálně vyplývá z inkorporace této "absorpční" vrstvy, je, že vytváří velkou potenciálovou jámu na díry, a menší kvantovou jámu na elektrony. Naštěstí jsou tyto jámy od sebe prostorově separované tloušťkou dané vrstvy, v tomto případě jde o 15 nm, tudíž by nemělo docházet k luminiscenci. Reálně hrozí, že potenciálová jáma ve valenčním pásu zachytí díry, které by jinak měly šanci doputovat do série kvantových jam. Tento problém by se mohl vyřešit přidáním větší separační vrstvy mezi zinek-zachytávající vrstvou a sérii kvantových jam.

### Dotování křemíkem a povrchové stavy

Dalším úkolem je vyrovnání hladin v sérii kvantových jam. K tomu můžeme využít dopovanou vrstvu nad výše zmíněnou absorpční InGa<sub>N</sub> vrstvou. Pokud vhodně zvolíme tloušťku této vrstvy a její vzdálenost od první série kvantových jam, můžeme dopování křemíkem využít ke snížení energie spodní části kvantových jam. Tímto

můžeme nastavit spodní sérii kvantových jam tak, aby všechny kvantové jámy měly velmi podobnou hladinu energie jak ve vodivostním, tak i ve valenčním pásu. Druhou sérii kvantových jam můžeme optimalizovat pomocí správné kombinace délky separační vrstvy mezi sériemi kvantových jam a tloušťkou "capu" (povrchovou vrstvou GaN), protože povrchové stavy zvyšují hodnotu energie v obou pásech na rozhraní GaN-vzduch.

## 8.2 Porovnání simulací s experimentem

V rámci této části diskutujeme vlastnosti vyrobených vzorků v naší laboratoři. Protože naše epitaxní aparatura byla od začátku ledna 2022 až do 12. dubna mimo provoz kvůli různým závadám, nejdříve se rozbil hardware u Laytec Epicurve, následně se rozbilo topení. 12. dubna 2022 jsme po výměně topení opět začali vyrábět scintilační vzorky do této diplomové práce, kdy jsme vytvořili tři vzorky do série tlustých separačních vrstev. Bohužel hned 19. dubna došlo k další havárii topení při žíhání reaktoru, tudíž zbytek nasimulovaných struktur není možné do data odevzdání této práce vytvořit. Tedy i když navržených struktur je více, můžeme experimentální srovnání provést pouze u jednoho typu navržených struktur.

### 8.2.1 Série tlustých separačních vrstev

Byla vyrobena jedna série obsahující tři dvoupalcové vzorky s 15 kvantovými jámami. Cílem série bylo ověření simulací a optimalizace přípravy separačních vrstev pro struktury s tlustou aktivní oblastí, které jsou vyvíjeny pro detekci hluboce pronikajícího ionizujícího záření. V tlustých strukturách nastávají problémy se vzrůstající energií pnutí z InGaN kvantových jam a zároveň se vzrůstající velikostí V-pitů, které pak souvisle pokrývají povrch vzorku. Na základě simulací byly navrženy struktury s tlustými separačními vrstvami, které zvětšují tloušťku aktivní oblasti, ale také vhodně zvolenými technologickými podmínkami (růstem části separační vrstvy ve vodíkové atmosféře) je laděna optimální velikost V-pitů. Druhá struktura navíc obsahovala Si dopovanou vrstvu pro vyrovnání elektrického pole v této vrstvě a zesílení luminiscence kvantových jam. Sekundárním úkolem bylo ověřit, zda může být do separační vrstvy umístěna vrstva AlGaIn tak, abychom mohli kompenzovat vznikající energii pnutí ve struktuře způsobenou vrstvami InGaIn. Na základě simulací jsem navrhl AlGaIn vrstvu ve třetím vzorku. Všechny tři struktury jsou schématicky nakresleny v obrázku 8.7, kde je v popisku označení, které se používá k identifikaci ve výsledcích měření. Navržené struktury se od sebe liší pouze složením separačních vrstev. Poslední vzorek obsahuje dopování křemíkem a AlGaIn navrženou podle simulací 8.2, 8.3 tak, aby délka, po které narůstá koncentrace alumina, byla 20 nm. Hodnoty dopování křemíkem v druhé části, kdy koncentrace alumina klesá bylo zvoleno tak, aby výsledná koncentrace křemíku odpovídala hodnotě  $5 \times 10^{18} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$ , ale protože naše skupina nemá předchozí zkušenosti s dopováním AlGaIn křemíkem, je potřeba tuto hodnotu brát s velkou rezervou, protože v momentě psaní této práce nebyla provedena měření SIMS, která by koncentraci mohla ověřit.



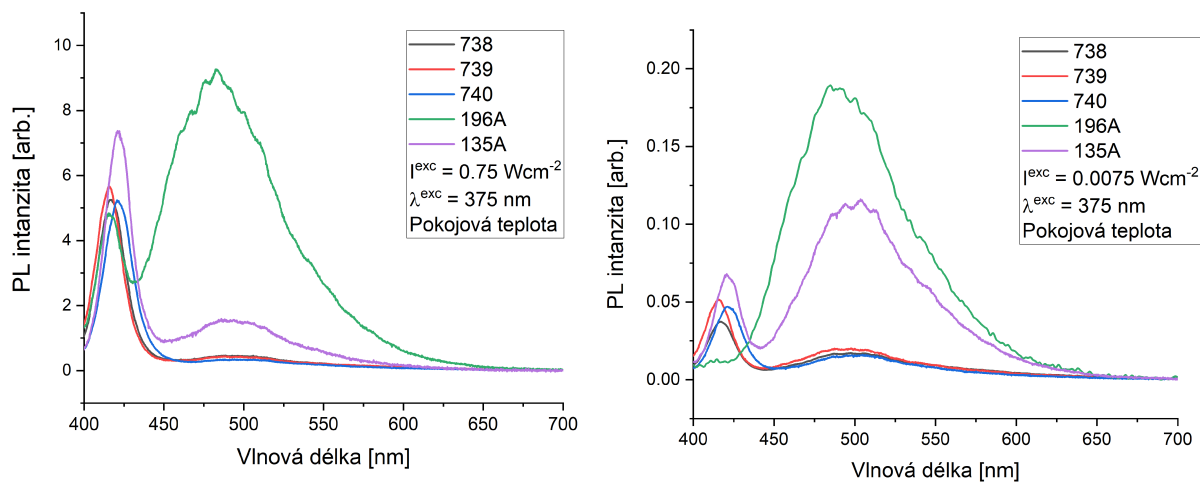
TEGa worm buffer - 60 nm	TEGa worm buffer - 60 nm	TEGa worm buffer - 60 nm
TEGa barrier N2 820°C - 10 nm	TEGa barrier N2 820°C - 10 nm	TEGa barrier N2 820°C - 10 nm
TEGa worm buffer - 60 nm	TEGa worm buffer - 60 nm	TEGa worm buffer - 60 nm
TEGa H2 900°C - 100 nm Flat surface restoration	TEGa H2 900°C - 60 nm Flat surface restoration	TEGa H2 900°C - 40 nm
TEGa N2 820°C - 20 nm	TEGa H2 900°C - 40 nm + Si dop.	TMAI N2 900°C - 30 nm gradovaný
	TEGa N2 820°C - 20 nm	TEGa H2 900°C - 40 nm + Si dop.
		TEGa N2 820°C - 20 nm
TEGa barrier N2 820°C - 20 nm	TEGa barrier N2 820°C - 20 nm	TEGa barrier N2 820°C - 20 nm

Obr. 8.7: Schéma vyrobených struktur s různými tlustými separačními vrstvami. Čísla vzorků jsou zleva: 738, 739, 740.

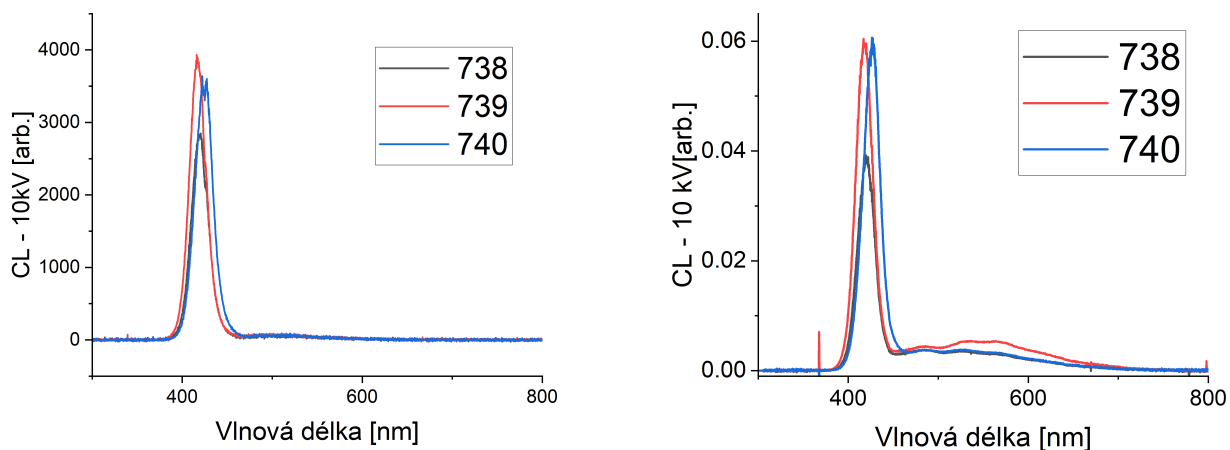
Výsledky měření fotoluminiscenční spektroskopie těchto vzorků jsou na grafech 8.8 pro  $\lambda^{exc} = 375$  nm. Kromě těchto vzorků jsme nechali změřit i dva starší vzorky. Konkrétně jde o vzorky 135 a 196. Oba vzorky mají 20 kvantových jam. Vzorek 196 má navíc 100 nm tlusté separační vrstvy. Nejsilnější luminiscenci vykazuje vzorek 135, ale jen proto, že obsahuje o pětici kvantových jam více. Vzorek 196 s tlustou separační vrstvou má slabou luminiscenci, obzvláště při nízkých excitacích, kdy luminiscenci vykazuje pouze defektní pás. Defektní pás starších vzorků je výrazně silnější, než u nových. Pokud porovnáme jen vzorky 738-740, jsou vidět následující poznatky. Na fotoluminiscenci při 375 nanometrech vykazuje nejsilnější luminiscenci z QW vzorek 739, zároveň má i nejsilnější luminiscenci defektního pásu. Vzorek obsahující AlGaN kompenzační vrstvu má o něco slabší luminiscenci. Rozdíl ale není větší, než jsou běžné výchyly intenzity u stejných receptů v různých iteracích. Zajímavý je červený posun luminiscence kvantových jam o cca 5-10 nm ve vzorku 740. To může být známka toho, že dochází ke kompenzaci energie pnutí, protože červený posun je běžně asociován s pnutím ve struktuře [60].

Měření katodoluminiscence opět ukazuje větší vlnovou délku u vzorku 740. Při nízké excitaci vykazuje vzorek 740 stejnou intenzitu jako vzorek 739, vzorek 738 má intenzitu luminiscence nejslabší. Zároveň vzorek 740 má na katodoluminiscenci nejslabší defektní pás. Fotoluminiscence při  $\lambda^{exc} = 325$  nm je na obrázcích . V tomto měření má vzorek 740 nejslabší luminiscenci, srovnatelnou se vzorkem 738. Vlivem může být existence nezářivých rekombinačních center, vznikajících v AlGaN vrstvě. Tyto stavy nemohla měření při  $\lambda^{exc} = 375$  nm odhalit, protože budí excitované stavy jen v kvantových jamách. I přesto může být ve výsledku tato vrstva užitečná, pokud nám umožní vytvořit tlustou strukturu, kde si jednotlivé série udrží stálou intenzitu luminiscence.

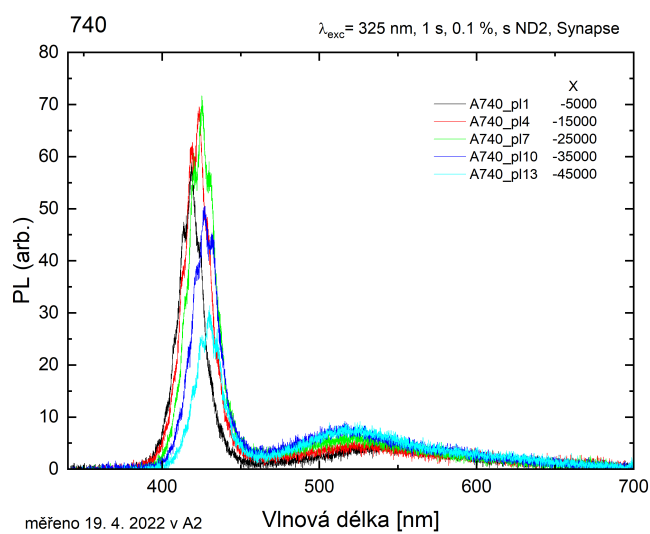
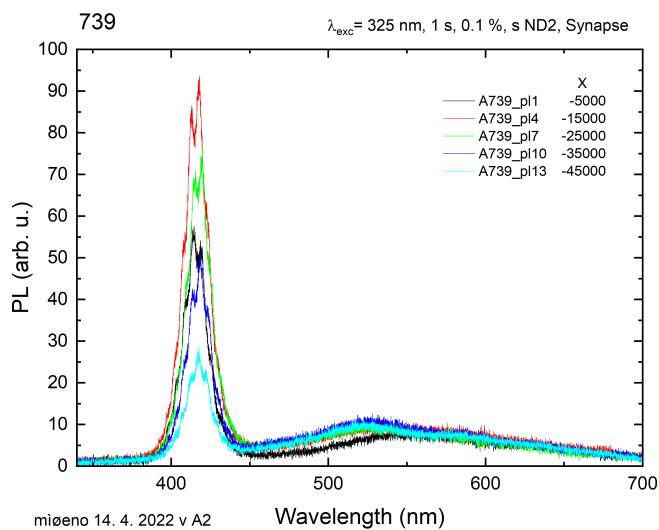
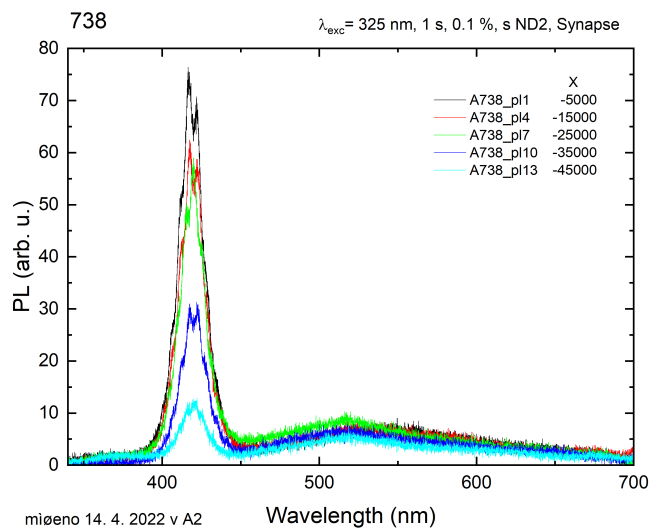
Vzorky obecně trpí na prostorovou nehomogenitu, protože ještě nebyly pořádně vyladěny teplotní zóny reaktoru.



Obr. 8.8: Výsledky měření fotoluminiscence s excitací  $\lambda = 375 \text{ nm}$  vzorků ze série tlustých separačních vrstev.



Obr. 8.9: Výsledky měření katodoluminiscence na levém obrázku jde o měření při vysoké intenzitě a vpravo o nízké intenzitě excitace.



Obr. 8.10: Data měření fotoluminiscence při excitaci  $\lambda = 325 \text{ nm}$ . Jednotlivé křivky odpovídají různým místům na vzorku na vzorku. Čísla x odpovídají poloze napříč vzorkem v mikronech.

## 9. Závěr

V diplomové práci jsem se zabýval velmi širokým tématem přípravy, modelování a experimentální charakterizace scintilačních heterostruktur založených na principu luminiscence z kvantových jam nitridu inditého/gallitého v matici nitridu gallitého připravené na saffírovém substrátu. Tato struktura měla být vyrobena metodou organokovové epitaxe z plynné fáze. Úkolem bylo takovou heterostrukturu navrhnout, připravit a charakterizovat, zároveň ale provést celkovou rešerši tématu.

V rámci práce se podařilo spojit experimentální data z dob minulých a propojit je s teoretickými daty ze simulací, které jsem vytvořil v nextnano. To vedlo k novým poznatkům a hypotézám o fyzikálních principech v našich vzorcích. Důležitou hypotézou, která čeká na experimentální ověření je vliv dotování křemíkem. Ze simulací a dostupné literatury vyplývá, že dotování křemíkem vede k naklánění vodivostního a valenčního pásu celé pětice kvantových jam, které v nejhorším případě vede k tunelování elektronů a děr skrze bariéry a k jejich následné separaci. V ideálním případě můžeme využít dotování křemíkem ke kompenzaci nativně se vyskytujícího náklonu pásové struktury v oblasti kvantových jam a tento jev potlačit.

S tím souvisí i zakomponování tlusté InGaN vrstvy před samotným růstem kvantových jam. Při správném dopování křemíkem (na horní straně vrstvy) můžeme vychytat mnoho růstových defektů, které se zabudovávají pouze do InGaN a využít separaci nosičů náboje k utlumení luminiscence s dlouhým časem dosvitu.

Pokusil jsem se optimalizovat složení kvantových jam za účelem maximalizace překryvu děrové a elektronové vlnové funkce, čímž by došlo k zesílení intenzity luminiscence z kvantové jámy. Protože v kvantové jámě je silné polarizační pole (vodivostního a valenčního pás je v kvantové jámě nakloněn), dochází v ní k separaci nosičů náboje a menšímu překryvu vlnových funkcí. Pomocí simulací jsem navrhl způsob, jak gradovat koncentraci india, abychom vyrovnali náklon hrany vodivostního pásu. Zároveň by tato gradace neměla být příliš technologicky obtížná.

Dalším tématem řešeným v diplomové práci je příprava scintilačních struktur vhodných pro záchyt ionizujícího záření s velkou penetrační hloubkou. Při výrobě tlustých struktur vznikají problémy s rostoucí energií pnutí a s rostoucí velikostí V-pitů, připravili jsme v týmu speciální tlustou separační vrstvu, která kombinuje růstové parametry tak, aby v každé pětici kvantových jam byly V-pity s velikostí korelující s největší intenzitou luminiscence. Zároveň jsem nasimuloval i optimální AlGaIn vrstvu jako součást separační vrstvy, která bude kompenzovat i energii pnutí. Tyto navržené vzorky byly vytvořeny pomocí MOVPE. Struktura s AlGaIn má kvalitní luminiscenci z kvantových jam.

Kvůli poruše epitaxní aparatury nemohly být připraveny ostatní navržené vzorky.

# Literatura

- [1] J. Nord, K. Albe, P. Erhart, and K. Nordlund, “Modelling of compound semiconductors: analytical bond-order potential for gallium, nitrogen and gallium nitride,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, pp. 5649–5662, aug 2003.
- [2] V. Kumar and D. R. Roy, “Structure, bonding, stability, electronic, thermodynamic and thermoelectric properties of six different phases of indium nitride,” *Journal of Materials Science*, vol. 53, no. 11, p. 8302–8313, 2018.
- [3] Y. Sugahara, *Aluminum Nitride*, pp. 1–5. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2021.
- [4] A. Syed Khaja, *Diffusion Soldering for High-temperature Packaging of Power Electronics*. PhD thesis, 01 2018.
- [5] H. Morkoç, *Nitride Semiconductor Devices: Fundamentals and Applications*. Wiley - VCH, 04 2013.
- [6] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, “High-power GaN p-n junction blue-light-emitting diodes,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 30, pp. L1998–L2001, dec 1991.
- [7] S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, “High-power ingan/gan double-heterostructure violet light emitting diodes,” *Applied Physics Letters*, vol. 62, no. 19, p. 2390–2392, 1993.
- [8] M. Frentrup, L. Y. Lee, S.-L. Sahonta, M. Kappers, F. Massabuau, P. Gupta, R. Oliver, C. Humphreys, and D. Wallis, “X-ray diffraction analysis of cubic zincblende iii-nitrides,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 50, p. 433002, 11 2017.
- [9] S. State, *GaN Wurtzite polyhedra*. Apr 2008.
- [10] Y.-K. Kuo, W.-W. Lin, and J. Lin, “Band-gap bowing parameter of the  $\text{In}_{x}\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  derived from theoretical simulation,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. Part 1, No. 5A, p. 3157–3158, 2001.
- [11] S. R. Lee, A. F. Wright, M. H. Crawford, G. A. Petersen, J. Han, and R. M. Biefeld, “The band-gap bowing of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys,” *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 22, p. 3344–3346, 1999.
- [12] E. F. Schubert, *Light-emitting diodes*. E. Fred Schubert, 2018.

- [13] T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano, and I. Akasaki, “Quantum-confined stark effect due to piezoelectric fields in GaInN strained quantum wells,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 36, pp. L382–L385, apr 1997.
- [14] O. Mayrock, H.-J. Wünsche, and F. Henneberger, “Polarization charge screening and indium surface segregation in (in,ga)n/gan single and multiple quantum wells,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 16870–16880, Dec 2000.
- [15] I. Obodovskiy, “Chapter 12 - luminescence,” in *Radiation* (I. Obodovskiy, ed.), pp. 207–220, Elsevier, 2019.
- [16] S. Hari, “What is the difference between cathodoluminescence and photoluminescence?,” Mar 2021.
- [17] W. Y. Liang, “Excitons,” *Physics Education*, vol. 5, pp. 226–228, jul 1970.
- [18] G. Burns, “13 - optical properties of crystals,” in *Solid State Physics* (G. Burns, ed.), pp. 447–527, Academic Press, 1985.
- [19] K. Reimann, M. Steube, D. Fröhlich, and S. Clarke, “Exciton binding energies and band gaps in gan bulk crystals,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 189-190, pp. 652–655, 1998.
- [20] S. Sanguinetti, M. Guzzi, and M. Gurioli, “6 - accessing structural and electronic properties of semiconductor nanostructures via photoluminescence,” in *Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures* (C. Lamberti, ed.), pp. 175–208, Amsterdam: Elsevier, 2008.
- [21] P. Ramvall, S. Tanaka, S. Nomura, P. Riblet, and Y. Aoyagi, “Observation of confinement-dependent exciton binding energy of gan quantum dots,” *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 8, p. 1104–1106, 1998.
- [22] I. M. Watson, “Metal organic vapour phase epitaxy of aln, gan, inn and their alloys: A key chemical technology for advanced device applications,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 257, no. 13, pp. 2120–2141, 2013. Chemistry and Applications of Metal Nitrides.
- [23] G. Blasse, “Scintillator materials,” *Chemistry of Materials*, vol. 6, no. 9, pp. 1465–1475, 1994.
- [24] U. Kramar, *X-Ray Fluorescence Spectrometers*, p. 695–706. 2017.
- [25] J. D. Bourland, “Chapter 6 - radiation oncology physics,” in *Clinical Radiation Oncology (Fourth Edition)* (L. L. Gunderson and J. E. Tepper, eds.), pp. 93–147.e3, Philadelphia: Elsevier, fourth edition ed., 2016.
- [26] “Scintillator market: Global industry trends, share, size, growth, opportunity and forecast 2022-2027.”
- [27] M. Nikl, “Wide band gap scintillation materials: Progress in the technology and material understanding,” *physica status solidi (a)*, vol. 178, no. 2, pp. 595–620, 2000.

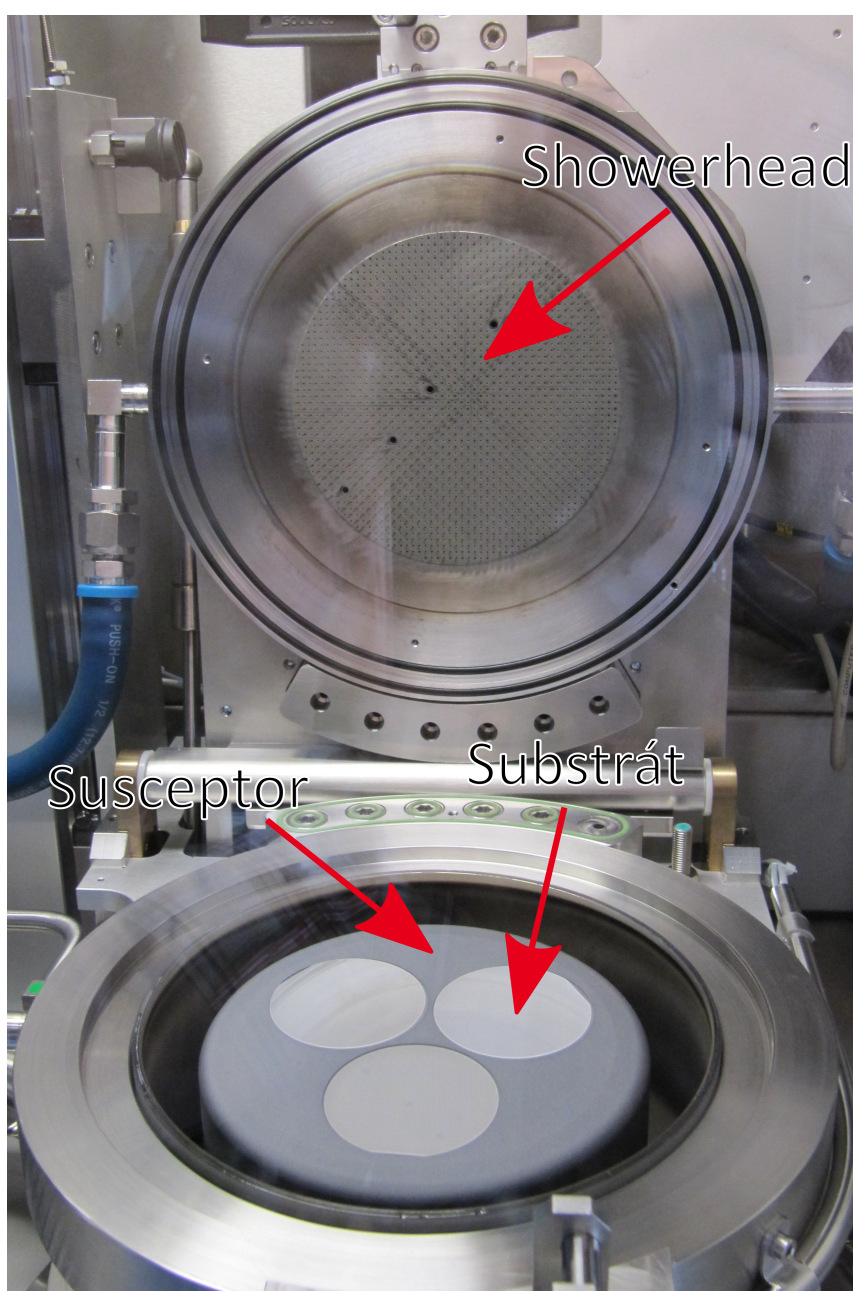
- [28] R. Williams and K. Song, "The self-trapped exciton," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 51, no. 7, pp. 679–716, 1990.
- [29] C. Dorenbos, P. Van Eijk, *Proceedings of the international conference on inorganic scintillators and their applications, Delft, The Netherlands, 28 August - September 1, 1995: SCINT 95*. Berlin, Germany: Delft University Press, 1996.
- [30] A. Hospodková, F. Hájek, J. Pangrác, M. Slavická Zíková, T. Hubáček, K. Kuldová, J. Oswald, T. Vaněk, A. Vetushka, J. Čížek, M. Liedke, M. Butterling, and A. Wagner, "A secret luminescence killer in deepest qws of ingan/gan multiple quantum well structures," *Journal of Crystal Growth*, vol. 536, p. 125579, 2020.
- [31] S. Irvine and P. Capper, *Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE): Growth, Materials Properties, and Applications*. John Wiley & Sons, 2019.
- [32] "Dockweiler chemicals gmbh." <https://dockchemicals.com/solutions/product-finder/>. Accessed:2022/4/16.
- [33] "Nouryon." <https://www.nouryon.com/>. Accessed:2022/4/16.
- [34] Z. C. Feng, *III-Nitride Semiconductor Materials*. PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 2006.
- [35] H. Schlichting and K. Gersten, *Boundary-Layer Theory*. Springer Berlin Heidelberg, 2017.
- [36] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, "The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line gan," *Applied Physics Letters*, vol. 15, no. 10, p. 327–329, 1969.
- [37] W. M. Yim and R. J. Paff, "Thermal expansion of aln, sapphire, and silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 45, no. 3, p. 1456–1457, 1974.
- [38] W. A. Melton and J. I. Pankove, "Gan growth on sapphire," *Journal of Crystal Growth*, vol. 178, no. 1-2, p. 168–173, 1997.
- [39] I.-H. Kim, H.-S. Park, Y.-J. Park, and T. Kim, "Formation of v-shaped pits in ingan/gan multiquantum wells and bulk ingan films," *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 12, p. 1634–1636, 1998.
- [40] T. Hubáček, A. Hospodková, K. Kuldová, J. Oswald, J. Pangrác, V. Jarý, F. Dominec, M. Slavická Zíková, F. Hájek, E. Hulcius, and et al., "Advancement toward ultra-thick and bright ingan/gan structures with a high number of qws," *CrystEngComm*, vol. 21, no. 2, p. 356–362, 2019.
- [41] Q. Liu, D. Han, L. Shang, X. Hao, Y. Hou, S. Zhang, B. Cao, B. Han, H. Shan, Y. Yang, S. Ma, and B. Xu, "Effect of v-shaped pits on optical properties of gan-based green light-emitting diodes," *Optical Materials*, vol. 107, p. 110129, 09 2020.
- [42] S. Zhou, X. Liu, H. Yan, Y. Gao, H. Xu, J. Zhao, Z. Quan, C. Gui, and S. Liu, "The effect of nanometre-scale v-pits on electronic and optical properties and

- efficiency droop of gan-based green light-emitting diodes,” *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, 2018.
- [43] T. Hubáček, A. Hospodková, J. Oswald, K. Kuldová, J. Pangrác, M. Zíková, F. Hájek, F. Dominec, N. Florini, P. Komninou, G. Ledoux, and C. Dujardin, “Strong suppression of in desorption from ingan qw by improved technology of upper ingan/gan qw interface,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 507, pp. 310–315, 2019.
- [44] S. Nakamura, “Gan growth using gan buffer layer,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 30, no. Part 2, No. 10A, p. L1705–L1707, 1991.
- [45] T. Hubáček, A. Hospodková, J. Oswald, K. Kuldová, and J. Pangrác, “Improvement of luminescence properties of gan buffer layer for fast nitride scintillator structures,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 464, pp. 221–225, 2017. Proceedings of the 18th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy.
- [46] F. Dominec, A. Hospodková, T. Hubáček, M. Zíková, J. Pangrác, K. Kuldová, A. Vetushka, and E. Hulcius, “Influence of gan buffer layer under ingan/-gan mqws on luminescent properties,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 507, p. 246–250, 2019.
- [47] Y. Chen, C. Haller, W. Liu, S. Y. Karpov, J.-F. Carlin, and N. Grandjean, “Gan buffer growth temperature and efficiency of ingan/gan quantum wells: The critical role of nitrogen vacancies at the gan surface,” *Applied Physics Letters*, vol. 118, no. 11, p. 111102, 2021.
- [48] N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki, and A. Katsui, “Photoluminescence of ingan films grown at high temperature by metalorganic vapor phase epitaxy,” *Applied Physics Letters*, vol. 59, no. 18, p. 2251–2253, 1991.
- [49] H. P. D. Schenk, P. De Mierry, M. Laügt, F. Omnès, M. Leroux, B. Beaumont, and P. Gibart, “Indium incorporation above 800°C during metalorganic vapor phase epitaxy of ingan,” *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 17, p. 2587–2589, 1999.
- [50] M. J. Deen and P. K. Basu, *Silicon photonics: fundamentals and devices (Appendix A: k.p method)*, vol. 44. John Wiley & Sons, 2012.
- [51] B. A. Assaf, “Introduction to k.p theory.” <https://badihassaf.files.wordpress.com/2018/10/lecture-15.pdf>. accessed = 21/4/22.
- [52] S. Birner, *The Multi-Band k.p Hamiltonian for Heterostructures: Parameters and Applications*, vol. 94, pp. 193–244. 06 2014.
- [53] S. Nakamura, “Zn-doped ingan growth and ingan/algan double-heterostructure blue-light-emitting diodes,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 145, no. 1-4, p. 911–917, 1994.
- [54] D. O. Demchenko and M. A. Reshchikov, “Blue luminescence and zn acceptor in gan,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 11, 2013.

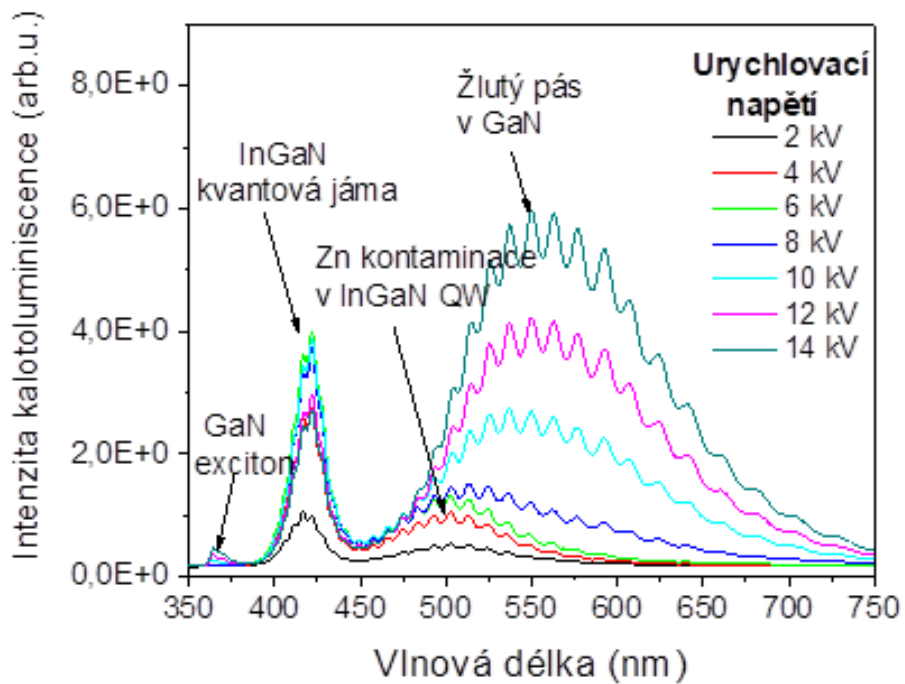


- [55] G. Weng, Y. Liu, S. Chen, T. Ito, X. Hu, C. Zhao, J. Liu, J. Chu, and H. Akiyama, “Quantitative study of electron tunneling dynamics in asymmetric coupled ingan/gan quantum wells,” *Appl. Opt.*, vol. 59, pp. 6231–6236, Jul 2020.
- [56] M. Grodzicki, K. Moszak, D. Hommel, and G. Bell, “Bistable fermi level pinning and surface photovoltage in gan,” *Applied Surface Science*, vol. 533, p. 147416, 2020.
- [57] O. Brandt, V. M. Kaganer, J. Lähnemann, T. Flissikowski, C. Pfüller, K. K. Sabelfeld, A. E. Kireeva, C. Chèze, R. Calarco, H. T. Grahn, and U. Jahn, “Carrier diffusion in gan – a cathodoluminescence study. ii: Ambipolar vs. exciton diffusion,” 2020.
- [58] T. Langer, H. Jönen, A. Kruse, H. Bremers, U. Rossow, and A. Hangleiter, “Strain-induced defects as nonradiative recombination centers in green-emitting gainn/gan quantum well structures,” *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 2, p. 022108, 2013.
- [59] C. Haller, J.-F. Carlin, G. Jacopin, D. Martin, R. Butté, and N. Grandjean, “Burying non-radiative defects in ingan underlayer to increase ingan/gan quantum well efficiency,” *Applied Physics Letters*, vol. 111, no. 26, p. 262101, 2017.
- [60] N. A. Shapiro, Y. Kim, H. Feick, E. R. Weber, P. Perlin, J. W. Yang, I. Akasaki, and H. Amano, “Dependence of the luminescence energy in ingan quantum-well structures on applied biaxial strain,” *Physical Review B*, vol. 62, no. 24, p. R16318–R16321, 2000.

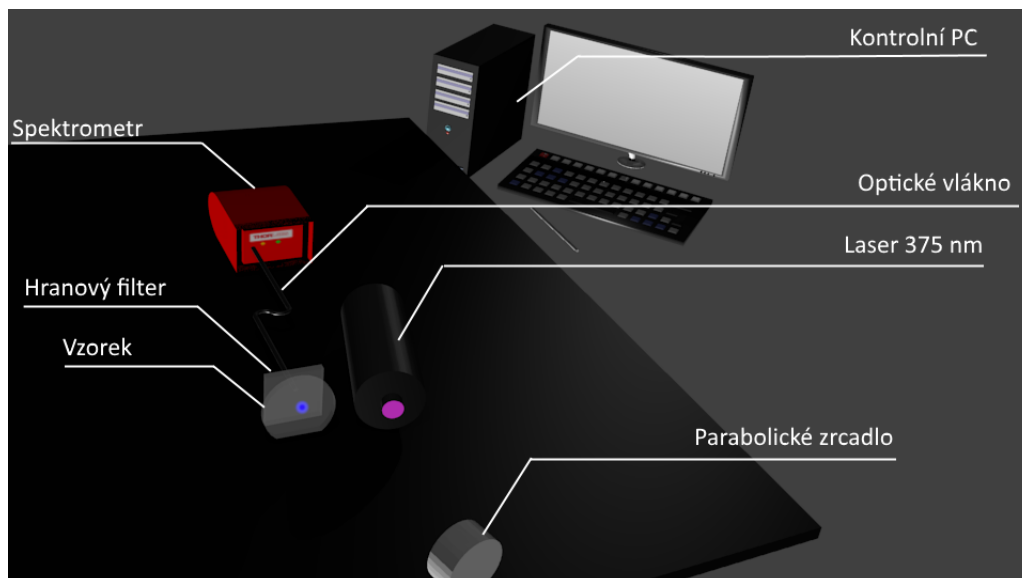
## 10. Příloha



Obr. 10.1: fotografie otevřeného reaktoru



Obr. 10.2: Závislost katodoluminiscence vzorku na urychlovacím napětí elektronů.



Obr. 10.3: Schéma experimentálního uspořádání pro měření při excitační vlnové délce 375 nm



Obr. 10.4: Fotografie zařízení Labram, luminiscenční a ramanovský spektrometr.