

BADANIE POWIERZCHNI MONOKRYSTAŁÓW TLENKOWYCH, JEJ MODYFIKACJA POD KĄTEM ZASTOSOWANIA W EPITAKSJI CIENKICH WARSTW

Halina Sakowska¹⁾

W artykule przedstawiono wymagania jakie powinny spełniać materiały tlenkowe stosowane na podłoża pod warstwy epitaksjalne. Wymagania te dotyczą zarówno własności objętościowych jak i powierzchniowych kryształów, na których wystąpi epitaksjalny wzrost warstwy. Opisano cykl przygotowania kryształu od momentu cięcia na płytce do momentu uzyskania lustrzanej, czystej powierzchni podłoża. Omówiono stosowane metody badań powierzchni materiałów podłożowych, określające jakość strukturalną, morfologię powierzchni oraz stopień czystości chemicznej. Przedstawiono stosowane metody modyfikacji powierzchni zmierzające do uzyskania odpowiednio przygotowanego podłoża, dla którego rośnie prawdopodobieństwo uzyskania lepszej jakościowo cienkiej warstwy epitaksjalnej.

1. WSTĘP

Poszukiwania odpowiednich materiałów spełniających kryteria materiałów podłożowych pod epitaksję cienkiej warstwy trwają odkąd pojawiła się technika cienkowarstwowa. Uzyskanie wysokiej jakości takiej warstwy, tzn. posiadającej oczekiwane własności strukturalne decyduje o możliwości jej zastosowania w urządzeniach elektronicznych. Podłoża tlenkowe stosowane są głównie do epitaksji azotków III grupy (w tym przede wszystkim azotku galu - GaN) oraz do osadzania *wysokotemperaturowych warstw nadprzewodzących* – (HTSC). Jednak powszechne zastosowanie urządzeń elektronicznych opartych na wykorzystaniu monokrystalicznych warstw emitujących niebieskie światło lub nadprzewodzących będzie możliwe, jeżeli rozwiązany zostanie problem masowej produkcji odpowiednich podłoży.

Wobec trudności uzyskania dostatecznie tanich kryształów objętościowych GaN lub YBCO znalezienie odpowiedniego podłoża krystalicznego, na którym możliwy byłby epitaksjalny wzrost wymienionych związków, jest niezmiernie istotne. Zagadnienie doboru takiego podłoża jest ciągle aktualne.

¹⁾ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, 01-919 Warszawa, ul. Wólczyńska 133, e-mail: sakowska@sp.itme.edu.pl

Poszukiwania odpowiedniego podłoża pod epitaksję azotków III grupy, głównie GaN obejmują takie materiały jak: SiC, ZnO, Al₂O₃, NdGaO₃ (NGO), SrLaGaO₄ (SLG) [1], (La,Sr)(AlTa)O₃ (LSAT) [4]. Natomiast poszukiwania podłoży, które powinny zapewnić wzrost epitaksjalny wysokiej jakości warstw HTSC, skoncentrowały się przede wszystkim na materiałach tlenkowych o strukturze perowskitu [1-2]. W grupie tych materiałów przebadano ponad 20 różnych związków chemicznych, a znanych jest ponad 50 związków o ogólnym wzorze chemicznym ABCO₄.

Wśród związków o strukturze perowskitu na uwagę zasługują m.in. SrTiO₃, LaAlO₃, LaGaO₃ i NdGaO₃ [3]. Związki typu ABCO₄ o pseudo-perowskitowej strukturze to m.in. CaNdAlO₄ (CNA), SrLaAlO₄ (SLA), SrLaGaO₄ (SLG), SrPrGaO₄ (SPG), CaYAlO₄. Prowadzono również badania nad zastosowaniem roztworów stałych niektórych związków, np. SLA-SLG.

2. WYMAGANIA STAWIANE MATERIAŁOM PODŁOŻOWYM

Powierzchnia kryształu stanowiącego podłoże wpływa bezpośrednio na rozkład przestrzenny atomów tworzących sieć krystaliczną wzrastającej warstwy. Z punktu widzenia wzajemnego stosunku między podłożem i warstwą istotne są trzy czynniki decydujące o jakości warstwy [5]:

- charakter wiązań, typ struktury i symetrii sieci kryształu podłożowego w stosunku do analogicznych cech warstwy,
- orientacja krystalograficzna powierzchni kryształu podłożowego i wynikający z niej stopień wzajemnego niedopasowania do stałych sieciowych warstwy,
- jakość strukturalna powierzchni podłoża.

Oprócz wymienionych czynników, lista własności charakteryzujących materiał podłożowy zawiera wiele pozycji, które są wspólne dla różnych grup zastosowań cienkich warstw [1]. Należy tu wymienić:

- zbliżone wartości współczynników rozszerzalności cieplnej podłoża i warstwy,
- brak przejść fazowych i skłonności do tworzenia zbliźniaczeń,
- stabilność termiczna i chemiczna,
- wytrzymałość mechaniczna,
- wzajemna zależność temperatur topnienia podłoża i warstwy, określana jako:
$$T_{m \text{ wars.}} \leq 2/3 T_{m \text{ podł.}}$$
- porównywalne wartości stałej dielektrycznej podłoża i warstwy.

W tym aspekcie niebagatelne znaczenie ma również łatwość wytwarzania danego materiału podłożowego zwłaszcza w skali przemysłowej. Wiadomo, że dobrej jakości cienką warstwę można uzyskać przede wszystkim w przypadku homoepitaksji, tzn. układu o małym niedopasowaniu sieci. Jednak w grupie warstw o własnościach laserowych i HTSC istnieją jak dotąd technologiczne problemy z uzyskaniem podłoża do homoepitaksji. Dlatego większość poszukiwań koncentruje się na realizacji wzrostów

heteroepitaksjalnych, w których kryształ podłożowy charakteryzuje się innymi parametrami sieci niż kryształ warstwy. Z tego względu duży nacisk kładzie się na niedopasowanie sieciowe między warstwą a podłożem. Terminem tym określa się stopień zróżnicowania położenia w przestrzeni konfiguracyjnej, atomów sieci krystalicznych warstwy i podłoża w stanie, w którym są one w równowadze termodynamicznej. Zróżnicowanie to jest odbiciem odmienności cech strukturalnych obu sieci, tzn. ich typów symetrii i parametrów komórek elementarnych [5].

Realna struktura powierzchni podłoża odgrywa ważną rolę w początkowym stadium wzrostu warstwy, w którym powstają zarodki krystalizacji. W początkowym okresie zarodkowania rozwój warstwy może mieć głównie charakter dwuwymiarowy, tzn. realizuje się w płaszczyźnie podłoża, dlatego o wzajemnym niedopasowaniu dwu sieci decyduje rozkład atomów co najmniej w dwóch różnych kierunkach krystalograficznych w płaszczyźnie wzrostu. Jednak w większości publikacji opis niezgodności sieci charakteryzowany jest tylko jedną wartością współczynnika niedopasowania, zwłaszcza wtedy, kiedy niedopasowanie w danym kierunku jest wyraźnie wyższe niż w drugim [1].

Tworzenie się sieci krystalicznej warstwy polega na powstawaniu wiązań chemicznych pomiędzy atomami fazy krystalizującej, a atomami kryształu podłożowego. Z uwagi na to, istotne znaczenie dla procesu budowy sieci krystalicznej warstwy ma ilość nienasyconych wiązań chemicznych, znajdujących się na powierzchni kryształu podłożowego. Ilość ta zależy od orientacji krystalograficznej powierzchni i stanowi o ilości potencjalnych zarodków krystalizacji [5].

2.1. Wymagania stawiane materiałom podłożowym

Powierzchnia podłoża przeznaczona pod nanoszenie cienkiej warstwy powinna charakteryzować się następującymi parametrami [6]:

- wysoką chemiczną czystością powierzchni,
- wysoką gładkością powierzchni,
- dobrą jakością strukturalną (niskim stopniem zdefektowania).

Uzyskanie czystej powierzchni jest istotnym etapem przygotowania powierzchni podłoża do wykonywania następnych operacji.

Zanieczyszczenia powierzchni mogą występować w postaci warstwy lub jako pojedyncze cząstki. Pod względem budowy chemicznej mogą być zarówno nieorganiczne jak i organiczne, a pod względem oddziaływań utrzymujących je na powierzchni płytki można wyróżnić adsorpcję fizyczną (oddziaływania van der Waalsa) i chemisorpcję (wiązania chemiczne) [7].

Zadaniem procesu mycia jest usunięcie wszelkich zanieczyszczeń występujących na powierzchni płytki podłożowej. W tym celu powierzchnię tę poddaje się procesom mycia w roztworach wodnych, w rozpuszczalnikach organicznych, w fazie gazowej (zarówno organicznej jak i nieorganicznej), jak również stosuje się różne fizyczne i termiczne metody usuwania zanieczyszczeń. Każda z wymienionych metod posiada

zalety i wady, dlatego często stosuje się łączenie różnych metod mycia. Fizyczne metody usuwania zanieczyszczeń, takie jak szcietkowanie, płukanie czy zastosowanie ultradźwięków nie są efektywne w przypadku występowania adsorpcji chemicznej, konieczne jest wówczas zastosowanie mycia chemicznego. W celu zwiększenia efektywności mycia stosuje się ultradźwięki (częstotliwość 10 – 100 kHz) oraz megadźwięki (częstotliwość 700 – 1000 kHz) [7].

Niezmiernie ważnym parametrem charakteryzującym jakość powierzchni materiału podłożowego jest gładkość. Chropowatość dobrze wypolerowanego podłoża nie przekracza kilku Å [3, 6, 10-13].

Gęstość defektów liniowych ujawniających się w postaci dyslokacji może być określana jako gęstość jamek trawienia (*etch pits density* - EPD), za pomocą mikroskopu z kontrastem Nomarskiego, scaningowego mikroskopu tunelowego (STM) lub topografii rentgenowskiej [8-9].

Dobry materiał podłożowy powinien odznaczać się niską wartością gęstości dyslokacji rzędu $10^3 - 10^4 /\text{cm}^2$.

3. PRZYGOTOWANIE KRYSZTAŁÓW PODŁOŻOWYCH DO NANOSZENIA CIENKICH WARSTW

Przygotowanie powierzchni podłoża pod epitaksję, po wycięciu odpowiednio zorientowanej płytki, obejmuje: szlifowanie w celu usunięcia warstwy uszkodzonej powstałej w czasie cięcia, usunięcia nierówności po cięciu i uzyskania odpowiedniej grubości, następnie polerowanie i mycie. Polerowanie jest operacją najważniejszą, prowadzącą do uzyskania gładkości zwierciadlanej. Taką gładkość powierzchni uzyskuje się zwykle metodą polerowania chemiczno-mechanicznego. Metoda polega na jednoczesnym mechanicznym i chemicznym działaniu na wyszlifowaną powierzchnię płytki.

W tym celu do zawiesiny polerskiej o ziarnistości nie przekraczającej zwykle ułamka mikrometra, dodaje się odpowiednią, ciekłą substancję chemiczną, która w procesie mechanicznego polerowania dodatkowo wygładza powierzchnię płytki przez powolne chemiczne trawienie jej nierówności [5].

W przypadku kryształów SLA, SLG i NGO polerowanie chemiczno-mechaniczne wykonuje się zawiesiną polerującą zakwaszoną do odpowiedniego pH (do polerowania SLA i SLG stosuje się medium polerskie o pH=3,2, a do polerowania NGO o pH=5). Podłoża z szafiru poleruje się w środowisku utleniającym w obecności podchlorynu sodowego.

W celu uzyskania czystej powierzchni stosuje się zarówno mycie chemiczne jak i mechaniczne. Mycie chemiczne odtłuszcza powierzchnię i usuwa zanieczyszczenia organiczne, wprowadzone w trakcie obróbki polerskiej, np. resztki wosku polerskiego. Uzyskuje się to dzięki zastosowaniu różnych rozpuszczalników organicznych, takich

jak: dichlorometan, aceton, alkohol izopropylowy. Następnym krokiem jest mycie w roztworach trawiących, takich jak: NH_4OH , kwasy nieorganiczne (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HF), a także w H_2O_2 i wodzie dejonizowanej. Zastosowanie wodorotlenku amonu ma na celu utlenienie warstwy związków organicznych oraz usunięcie niektórych jonów metali. Zastosowanie kwasów umożliwia usunięcie jonów metali alkalicznych oraz Al^{+3} , Fe^{+3} , i Mg^{+2} [7]. Czystą płytkę poddaje się kontroli pod mikroskopem optycznym, stosując na ogół powiększenia od kilkudziesięciu do kilkuset razy. Mycie mechaniczne usuwa duże cząstki, będące pozostałością po cięciu, szlifowaniu i polerowaniu. Wykonywane jest za pomocą urządzeń typu hydromyjka, stosujących mechaniczne mycie w wodnych roztworach detergentów. Innym rozwiązaniem jest myjka ciśnieniowa, w której stosuje się, bądź strumień wody dejonizowanej, bądź rozpuszczalnik organiczny pod zwiększonym ciśnieniem (do 4000 psi).

We współczesnych technologiach dąży się do tego, żeby już we wczesnych procesach technologicznych płytki podłożowe nie miały kontaktu ze szczególnie szkodliwymi materiałami (z punktu widzenia zanieczyszczenia powierzchni), np. w przypadku płytek krzemowych eliminuje się kontakt płytki z metalami już po procesie szlifowania. Mycie ich nigdy nie jest skuteczne w 100%.

4. METODY BADANIA POWIERZCHNI MATERIAŁÓW PODŁOŻOWYCH

Badając powierzchnię podłoża przeznaczonego do epitaksji cienkich warstw należy wziąć pod uwagę następujące zagadnienia:

- jakość strukturalną,
- morfologię powierzchni,
- stopień czystości określający poziom zanieczyszczeń, uwzględniający obecność obcych pierwiastków,
- czystość składu chemicznego (zanieczyszczenia pierwiastkami śladowymi).

Do charakteryzacji monokryształów wykorzystuje się głównie techniki elektronekowe (pkt. 1 i 2) i rentgenowskie (pkt. 3). W przypadku monokryształów badanie ich jest głównie skoncentrowane na badaniu odchyień od doskonałości krystalograficznej.

Do kontroli jakości strukturalnej powierzchni wykorzystywane są następujące techniki dyfrakcyjne:

1. dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów - (*LEED*)
2. dyfrakcja wysokoenergetycznych elektronów odbitych *Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)*,
3. dwuwymiarowa wysokorozdzielcza dyfraktometria.

Zarówno metody dyfrakcji elektronów nisko- jak i wysokoenergetycznych są szeroko stosowane do badania struktury wielu substancji krystalicznych. W obu tych metodach elektrony penetrują 2 - 5 warstw atomowych w głąb badanego podłoża, w

zależności od energii elektronów. W metodzie *LEED* energia stosowanej wiązki elektronów wynosi od 20 eV do 500eV, a w metodzie *RHEED* od 10 keV do 100 keV.

Podstawą metody *LEED* jest elastyczne rozpraszanie wiązki elektronów padających na badany kryształ. Rozpraszane na próbce elektrony tworzą na fluoryzującym ekranie obraz interferencyjny składający się ze zbioru punktów świetlnych. Uzyskany obraz powstaje głównie w wyniku dyfrakcji promieniowania na płaszczyznach wewnątrzkrystalicznych. Periodyczne rozmieszczenie atomów na powierzchni próbki zapewnia powstawanie określonego, charakterystycznego obrazu interferencyjnego, przy zachowaniu stałej energii elektronów padających (czyli stałej długości fali). W przypadku pojawienia się na powierzchni kryształu podłożowego krystalizującej warstwy epitaksjalnej na obrazie dyfrakcyjnym pojawiają się dodatkowe plamki. Metoda ta pozwala więc na określenie elementów symetrii uporządkowania atomów na powierzchni próbki. Wykorzystując tę metodę można również wykonywać bardziej ilościowe charakterystyki badanego kryształu, np. określić symetrię dwuwymiarowej sieci oraz parametry komórki elementarnej [13].

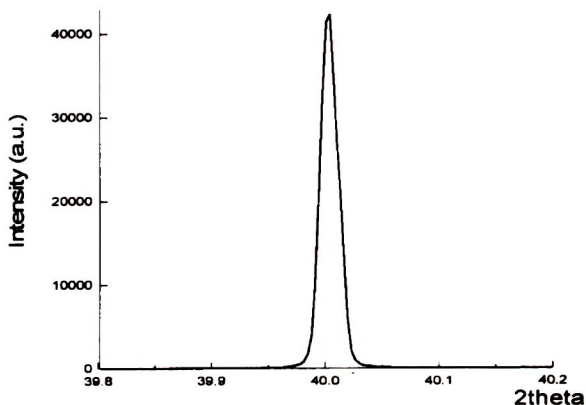
W metodzie *RHEED* kąt padania elektronów na powierzchnię próbki wynosi 3° - 5° . Rozpraszane pod analogicznym kątem elektrony są obserwowane na ekranie fluorescencyjnym. Metoda ta umożliwia obserwację *in situ* wzrostu cienkich warstw nanoszonych np. metodą epitaksji z wiązek molekularnych (*Molecular Beam Epitaxy - MBE*).

Stosując dwuwymiarową wysokorozdzielczą dyfraktometrię można zmierzyć integralne parametry kryształu decydujące o jego jakości strukturalnej, jak np., szerokość połówkową krzywej odbicia (rocking curve) oraz sporządzić dwuwymiarową mapę intensywności promieniowania. Głębokość wnikania promieniowania w tej metodzie jest uzależniona od wyboru refleksu (symetryczny, asymetryczny) i wynosi do kilku μm dla promieniowania $\text{CuK}\alpha$.

Porównując parametry uzyskane doświadczalnie z teoretyczną szerokością połówkową *Full Width at the Half Maximum (FWHM)* obliczoną z dynamicznej teorii dyfrakcji można ocenić parametry strukturalne danego kryształu [14-15]. Na Rys.1 przedstawiono krzywą odbić kryształu (111) LSAT. Badania wykonano stosując trójkrystaliczny dyfraktometr rentgenowski i promieniowanie $\text{CuK}\alpha$. Szerokość połówkowa badanej krzywej *FWHM* wynosi $34''$.

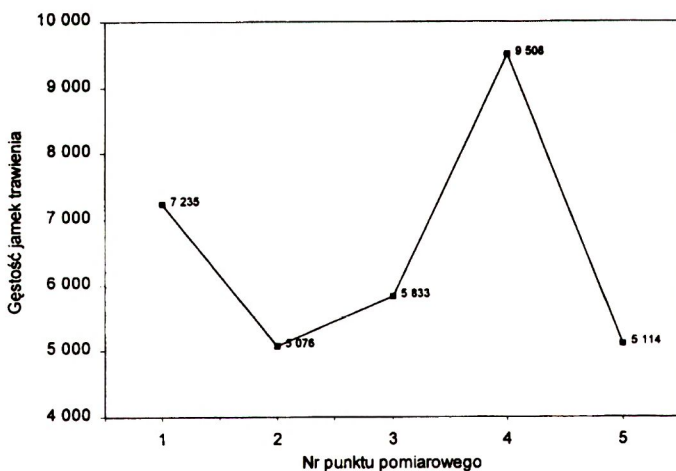
Prostą metodą pozwalającą stwierdzić obecność niektórych defektów struktury jest metoda trawienia powierzchni płytki podłożowej ujawniająca dyslokacje. Dyslokacje, czyli defekty liniowe są szczególnym przypadkiem defektów struktury. Defekty liniowe dzielą się na krawędziowe i śrubowe, a każda rzeczywista dyslokacja jest na ogół ich kombinacją. W bezpośrednim sąsiedztwie dyslokacji odkształcenia sieci są bardzo znaczne, podczas gdy w odległości zaledwie kilku promieni atomowych od linii dyslokacji odkształcenie jest tak niewielkie, że kryształ można uważać za lokalnie idealny. Obszar w bezpośrednim sąsiedztwie linii dyslokacji odznacza się bardzo silnymi naprężeniami [16]. Jeżeli dyslokacja sięga powierzchni kryształu naprężony obszar

łatwo ulega trawieniu a efektem są widoczne pod mikroskopem wytrawione jamki. Gęstość jamek trawienia (*EPD*), czyli ilość jamek przypadająca na 1 cm² powierzchni jest miarą zdefektowania struktury w obszarze przypowierzchniowym. Rozkład gęstości jamek trawienia dla pytki (011) NdGaO₃, trawionej w stopionym KOH, w temp.310°C przedstawiono na Rys.2.



Rys.1. Krzywa odbić kryształu (111) LSAT otrzymana przy użyciu trójkryształowego dyfraktometru rentgenowskiego; promieniowanie CuK α . Szerokość połówkowa *FWHM* = 34".

Fig.1. The rocking curve of (111) LSAT measured using the triple crystal X-ray diffractometry; CuK α radiation. Full width at the half maximum, *FWHM* = 34".



Rys.2. Gęstość jamek trawienia *EPD* płytki (011) NdGaO₃ uzyskana przy użyciu programu do liczenia f-my Clemex. Wartość średnia *EPD* wynosi 6,6 x 10³ cm⁻².

Fig.2. Etch pits density *EPD* of (011) NdGaO₃ wafer received by counting the *EPD* using the Clemex programme. Average value of *EPD* is 6.6 x 10³ cm⁻².

Na Rys.3 przedstawiono obraz mikroskopowy jamek trawienia powierzchni (0001) szafiru po trawienie w stopionym KOH.



Rys.3. Mikroskopowy obraz jamek trawienia płytki (0001) szafiru. Wartość średnia EPD wynosi $6,1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$.

Fig.3. Etch pits pattern of (0001)sapphire wafer . Average value of EPD is $6.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$.

Morfologię powierzchni bada się wykorzystując techniki:

- mikroskopu sił atomowych – *Atomic Force Microscopy (AFM)*,
- reflektometrii rentgenowskiej,
- tunelowego mikroskopu scanningowego – *Scanning Tunneling Microscopy (STM)*,

Doskonałym narzędziem pozwalającym na określenie wartości chropowatości powierzchni jest mikroskop *AFM* [17].

Mikroskop sił atomowych wyposażony jest w sondę zakończoną igłą wykonaną z odpowiednio twardego materiału (np. z azotku krzemu SiN, o średnicy $\phi = 40 - 50 \text{ nm}$) zamontowaną na elastycznym wsporniku. Igła powoli skanuje badaną próbkę zbliżając się bardzo blisko do jej powierzchni (na odległość kilku Å). Oddziaływania pomiędzy atomami powierzchni badanej a atomami igły powodują odchylenie igły, które jest mierzone w czasie analizy. Wielkość tego odchylenia zależy od odległości między atomami próbki badanej i sondy oraz od ich wzajemnych oddziaływań międzyatomowych (siły Coulomba). Odchylenie igły może być rejestrowane na wiele sposobów. Najbardziej powszechne jest wykorzystanie przetwornika piezoelektrycznego i układu sprzężenia zwrotnego, które wywołuje różnicę potencjałów proporcjonalną do wychylenia

igły. Ten sygnał jest wykorzystywany do odwzorowywania topografii powierzchni analizowanej próbki z rozdzielczością rzędu nanometrów.

Mikroskop sił atomowych pozwala analizować szeroki zakres materiałów, takich jak: półprzewodniki, materiały przewodzące prąd elektryczny, izolatory, materiały o wysokiej rezystywności oraz próbki biologiczne. Przygotowanie próbki do badań nie wymaga specjalnych działań, poza myciem i przyklejeniem do metalowej podkładki, która jest następnie mocowana próżniowo do stolika mikroskopu.

Główne możliwości zastosowania mikroskopu sił atomowych to:

- odwzorowanie powierzchni poprzez skanowanie powierzchni próbki badanej z lateralną rozdzielczością rzędu 1 nm, wykorzystywane do określania chropowatości, wielkości ziaren oraz cech charakterystycznych powierzchni, takich jak: jamki, defekty powierzchni i zanieczyszczenia,
 - uzyskanie trójwymiarowego profilu analizowanej powierzchni z rozdzielczością w pionie do 0,1 Å. Dzięki komputerowej obróbce danych trójwymiarowy obraz może być obracany, powiększany oraz wyświetlany z różnej wysokości i pod różnymi kątami. Maksymalny obszar analizowanej powierzchni wynosi 12 μm x 12 μm, a minimalny 1 μm x 1 μm. Dzięki komputerowej obróbce danych można uzyskać informacje dotyczące chropowatości powierzchni [26]:
- R_a - średnia chropowatość powierzchni,

$$R_a = 1/L \int_0^L f(x) dx, \quad (1)$$

gdzie: L - długość odcinka pomiarowego

- R_{RMS} - średnie odchylenie standardowe wartości mierzonej wzdłuż osi Z ,

$$R_{RMS} = \sqrt{1/N \sum_{i=1}^N z_i^2}, \quad (2)$$

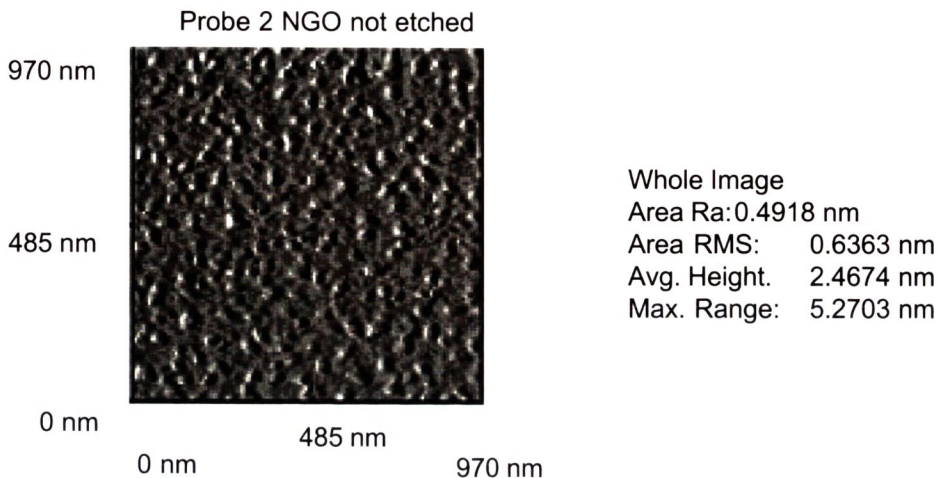
gdzie: N - liczba punktów pomiarowych wzdłuż linii pomiarowej,

z_i - odległość punktu pomiarowego w kierunku prostopadłym do "linii centralnej" L ,
 L - "linia centralna" krzywej chropowatości charakteryzująca tym, że pola powierzchni nad i pod tą prostą (ograniczone krzywą chropowatości) są sobie równe,

- R_{max} - różnicę wysokości najwyższego i najniższego punktu przekroju powierzchni,
- R_z - 10 punktowa średnia chropowatość z 5 najwyższych i 5 najniższych punktów profilu powierzchni analizowanej.

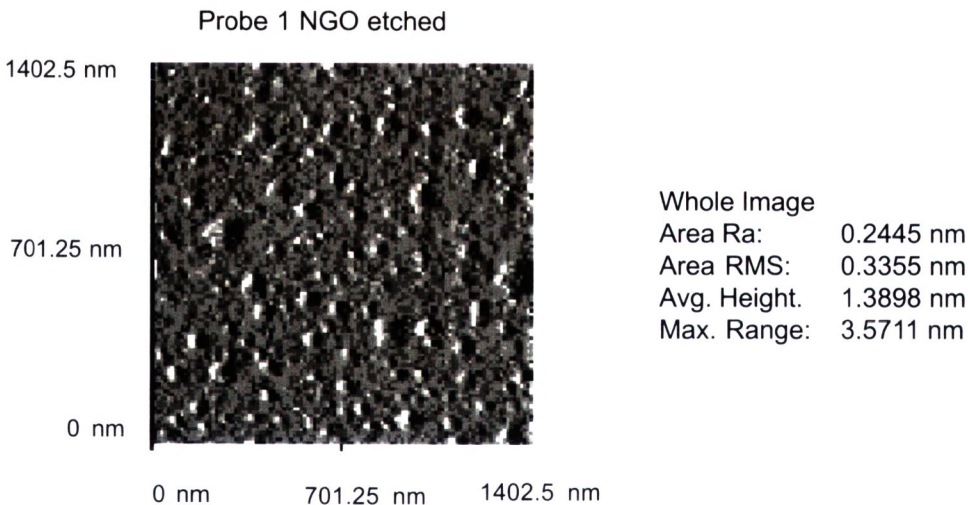
Stosując mikroskop *AFM* można więc z dużą dokładnością zmierzyć chropowatość powierzchni. W literaturze często podawane są dane charakteryzujące gładkość powierzchni uzyskane dzięki zastosowaniu mikroskopu sił atomowych: R_{RMS} , R_{max} i R_a

[3,6,8,11-12,18-19,26]. Na Rys.4 przedstawiono pomiar chropowatości powierzchni próbki (101) NdGaO₃. Rys.4a przedstawia powierzchnię płytki nie trawionej, a Rys.4b trawionej w stężonym H₃PO₄. Średnia chropowatość powierzchni przed trawieniem $R_a = 0,4918$ nm, a po trawieniu zmniejszyła się do wartości $R_a = 0,2445$ nm.



Rys.4a. Obraz nie trawionej powierzchni płytki (101) NdGaO₃ uzyskany z mikroskopu sił atomowych AFM (970 x 970 nm).

Fig.4a. AFM image (970 x 970 nm) of not etched surface of (101) NdGaO₃ wafer.



Rys.4b. Obraz trawionej powierzchni płytki (101) NdGaO₃ uzyskany z mikroskopu sił atomowych AFM (1402 x 1402 nm).

Fig.4b. AFM image (1402 x 1402 nm) of the etched surface of (101) NdGaO₃ wafer.

Reflektometria rentgenowska służy do charakteryzacji powierzchni ciał stałych i kryształów litych, m. in. do określania chropowatości powierzchni oraz do wyznaczania gęstości warstwy przypowierzchniowej oraz do badania cienkich warstw i struktur warstwowych, do wyznaczania grubości i gęstości cienkich warstw. Mała głębokość wnikania promieniowania rentgenowskiego (od 20 Å do ~ 60 Å) sprawia, że metodę tę zalicza się do metod charakteryzacji powierzchni. Wykorzystuje się tu zjawisko całkowitego zewnętrznego odbicia promieni X od badanej powierzchni, czyli reflektometrię przy bardzo małym kącie padania wiązki, zwanym kątem poślizgu. Należy tu zaznaczyć, że kątem padania nazywany jest kąt pomiędzy płaszczyzną styczną do powierzchni badanej w punkcie padania wiązki, a kierunkiem wiązki padającej (inaczej niż w optyce, gdzie kątem padania jest kąt pomiędzy normalną do powierzchni a wiązką padającą). Analiza zarejestrowanych krzywych spadku intensywności promieniowania w funkcji kąta padania pozwala na wyznaczenie gęstości materiału w warstwie przypowierzchniowej i chropowatości powierzchni badanego materiału, dzięki zastosowaniu symulacji komputerowej. Należy pamiętać, że uzyskane informacje pochodzą z głębokości uzależnionej od głębokości wnikania promieniowania rentgenowskiego i tak dla promieniowania Cu K α dla NdGaO₃ głębokość ta wynosi ~40 Å. Reflektometria rentgenowska daje uśrednione wartości wielkości opisujących chropowatość powierzchni [14].

Istnieje wiele metod umożliwiających określenie składu chemicznego powierzchni ciała stałego (w tym pierwiastków stanowiących zanieczyszczenia) lub jego pierwszych, najbardziej zewnętrznych warstw. Posługując się odpowiednimi wzorcami można uzyskać ilościowe informacje o pierwiastkach występujących na powierzchni. Do metod tych należą między innymi:

- spektroskopia elektronów Augera - *Auger Electron Spectroscopy (AES)*,
- spektrometria rozpraszania Rutherforda - *Rutherford Backscattering (RBS)*,
- spektroskopia masowa jonów wtórnych - *Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS)*,
- spektroskopia fotoemisyjna promieniowania X - *X-ray Photoemission Spectroscopy (XPS)*.

Spektroskopia AES jest najbardziej rozpowszechnioną metodą badania składu i czystości materiału podłożowego. W metodzie tej wykorzystuje się proces Augera, tzn. padający z zewnątrz elektron wyzwala w pierwiastku na powierzchni próbki badanej elektron znajdujący się na jednym z najniższych poziomów. W procesie relaksacji następuje przejście elektronu z poziomu wyższego o energii E_2 na niższy o energii E_1 i emisja kwantu promieniowania w wyniku przejścia $E_2 - E_1$. Energia $E_2 - E_1$ może się pojawić w postaci fotonu charakterystycznego promieniowania X lub emisji elektronu z poziomu o energii E_3 , z zewnętrznej powłoki elektronowej. Wyemitowany elektron nosi nazwę elektronu Augera, a jego energia kinetyczna jest ściśle określona i wynosi:

$$E_k = E_1 - E_2 - E_3 \quad (3)$$

gdzie: E_k - energia kinetyczna elektronu Augera,

E_1 - energia elektronu usuniętego z najniższego poziomu energetycznego,

E_2 - energia elektronu, który w procesie relaksacji przechodzi na niższy poziom E_1 ,

E_3 - energia elektronu zajmującego zewnętrzny poziom energetyczny.

Identyfikacja pierwiastków dokonywana jest na podstawie analizy energii emitowanych z powierzchni płytki elektronów Augera. Energia padającej wiązki elektronów wynosi 1500 eV do 3000 eV.

Bardziej szczegółowe informacje można uzyskać z energii przyporządkowanej określonym wiązaniom chemicznym, czyli uzyskuje się nie tylko informacje dotyczące występujących pierwiastków, ale również dotyczące wiązań chemicznych. Głębokość analizowanego obszaru ograniczona jest głębokością wnikania padającej wiązki elektronów i wynosi około 5 nm (od 1 do 10 warstw atomowych). Wielkość powierzchni analizowanego obszaru jest rzędu 1 cm², a poziom wykrywalności - rzędu 10¹³ atomów/cm². Metoda pozwala na wykonywanie analizy ilościowej i jakościowej wszystkich pierwiastków z wyjątkiem wodoru [7-8]. Należy tu zaznaczyć, że istotną trudność w metodzie AES leży w interpretacji widm. Jest to konsekwencją faktu, że wyznaczona energia jest różnicą trzech poziomów energetycznych.

Metoda rozpraszania wstecznego Rutherforda (RBS) polega na bombardowaniu badanej powierzchni płytki podłożowej wiązką jonów (najczęściej jonów He⁺), o energii 0,1 - 3,0 MeV, w celu analizy powierzchni i obszaru przypowierzchniowego do głębokości kilku μm. Jony te po zderzeniu się z atomami znajdującymi się na powierzchni płytki badanej ulegają elastycznemu rozproszeniu. Rozproszenie to jest efektem różnego rodzaju zderzeń, w wyniku których jony bombardujące tracą określoną ilość energii, w zależności od tego, czy zderzenie nastąpiło z elektronem powłoki walencyjnej, elektronem powłoki wewnętrznej czy z jądrem atomu. Analiza składu dokonywana jest na podstawie analizy widma energii rozproszonych wstecznie jonów. Głębokość analizowanego obszaru uwarunkowana jest głębokością wnikania jonów padających i waha się w granicach 0,5 - 2,0 μm, wielkość analizowanej powierzchni jest rzędu kilkunastu mm², zakres wykrywalności 10¹³ atomów/cm² [7-8]. Zakres wykrywalności zmienia się od 10¹¹ do 10¹⁵ atomów/cm², odpowiednio dla ciężkich i lekkich pierwiastków, w zależności od struktury i składu badanej próbki. Jedną z możliwości zastosowania techniki RBS są badania różnych fizykochemicznych procesów zachodzących na powierzchni ciał stałych.

Inną metodą pozwalającą na określenie śladowych zanieczyszczeń na powierzchni płytki podłożowej i w cenniejszej przypowierzchniowej warstwie jest spektroskopia masowa jonów wtórnych - *Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS)*. Metoda ta jest stosowana do wykrywania śladowych ilości pierwiastków, stanowiących zanieczyszczenia powierzchni badanej. Podstawowymi zjawiskami, które wykorzystuje się w tej metodzie są rozpylanie jonowe i wtórna emisja jonowa, występujące podczas bombardowania powierzchni materiału badanego strumieniem jonów. Najczęściej jonami bombardującymi są jony

gazów szlachetnych: He⁺, Ar⁺, Xe⁺, jony takie jak O₂⁺ lub N₂⁺ lub jony Cs⁺. Zjawisko rozpraszania jonowego występuje po przekroczeniu pewnej energii progowej (30 eV–80 eV), a energia jonów rozpylonych jest mniejsza niż 20 eV. Głębokość analizowanego obszaru określana jest czasem analizy i prędkością rozpylania, np. 1nm /5min lub 5 nm/10 sec. Poziom detekcji jonów jest rzędu 10¹³ - 10¹⁴ atomów/cm³ [7-8, 20]. Zaletą tej metody jest możliwość detekcji jonów złożonych z grup atomów oraz rejestracja wodoru i jego związków [13].

Do ilościowej i jakościowej analizy zanieczyszczeń materiałów podłożowych stosowana jest również *spektroskopia fotoemisyjna promieniowania X (XPS)*. Metoda spektroskopii fotoemisyjnej promieniowania X oparta jest na wykorzystaniu efektu fotoelektrycznego. W zjawisku tym foton promieniowania rentgenowskiego, padając na analizowaną próbkę, oddaje całą swą energię elektronowi znajdującemu się na jednym z wewnętrznych poziomów energetycznych atomu wchodzącego w skład badanej próbki. Energia podającego fotonu oddawana jest w dwu procesach. Część jej zostaje zużyta na usunięcie elektronu z odpowiedniego poziomu energetycznego (praca wyjścia E_w), część zaś na nadanie mu odpowiedniej energii kinetycznej (E_k).

Energia kinetyczna emitowanego elektronu wyraża się wzorem:

$$E_k = h\nu - E_w, \quad (4)$$

gdzie: E_k - energia kinetyczna emitowanego elektronu,

E_w - praca wyjścia (energia wiązania) elektronu z orbitalu atomowego, z którego pochodził elektron,

$h\nu$ - energia padającego fotonu.

Mierząc energię kinetyczną emitowanych elektronów i znając energię wiązania elektronu określającą pracę wyjścia można w sposób jednoznaczny zidentyfikować pierwiastek, z którego pochodziły elektrony.

Analiza widma energii emitowanych elektronów jest podstawą analizy jakościowej a analiza natężenia energii elektronów, podstawą analizy ilościowej pierwiastków wchodzących w skład badanej próbki.

Dane dotyczące możliwości analitycznych metody:

- energia niemonochromatycznej wiązki Al K α – 1486,6 eV,
- zakres analizowanych pierwiastków – wszystkie oprócz H i He,
- czułość – 0,01% atomowego,
- wielkość analizowanej powierzchni – $\phi = 30 \mu\text{m}$,
- głębokość wnikania wiązki promieniowania – (10 - 30) Å.

Kolejną metodą pozwalającą na ilościową i jakościową, nieniszczącą analizę badanej próbki jest mikroanaliza rentgenowska zwana również mikrosondą elektronową *EPMA (Electron Probe Micro Analyser)*. Zasada pomiaru oparta jest na bombardowaniu analizowanej próbki zogniskowaną wiązką elektronów o energii 5 – 30 keV i rejestrowaniu widma promieniowania rentgenowskiego emitowanego na skutek wzbudzenia

pierwiastków wchodzących w skład badanej próbki. Ponieważ długości fal promieniowania rentgenowskiego są charakterystyczne dla poszczególnych pierwiastków skład analizowanej próbki może być w łatwy sposób zidentyfikowany za pomocą spektrometru. Nowoczesne mikroanalizatory rentgenowskie określają zawartość analizowanych pierwiastków, położonych w układzie okresowym pomiędzy berylem a uranem, z dokładnością do ppm. Wyposażone są również w kompletny zestaw narzędzi mikroskopowych pozwalających na kontrolę obrazu przy powiększeniu od 40 x do 400 000 x.

Głębokość wnikania wiązki elektronów w warstwę przypowierzchniową badanej próbki opisana jest następującym wzorem:

$$x_{(\mu m)} = 0,1 E_0^{1,5} / \rho \quad (5)$$

gdzie: E_0 - energia wiązki elektronów [keV],

ρ - gęstość badanej próbki [g/cm³].

W praktyce stosując wiązkę elektronów o energii np. 15 keV głębokość wnikania wiązki wynosi dla szafiru ~1,46 μ m a dla NdGaO₃ ~0,768 μ m.

W Tab. 1 przedstawiono porównanie technik analitycznych stosowanych w celu ilościowego i jakościowego oznaczenia śladowych zanieczyszczeń występujących na płytkach podłożowych.

Tabela 1. Porównanie metod analitycznych stosowanych do określania składu chemicznego (i zanieczyszczeń) płytek podłożowych.

Table 1. Comparison of analytical methods used to determinate chemical composition (and impurities) of substrates.

Technika analityczna	Wiązka padająca /natężenie [eV]	Wiązka analizowana	Głębokość wnikania [nm]	Powierzchnia analizowana [cm ²]	Poziom detekcji [atom/cm ²]
AES	Elektrony 3-20 keV	elektrony	0,5-5	1 min. ϕ = 50nm	10 ¹³
RBS	Jony MeV	jony	1000	10 ⁻² cm ²	10 ¹⁰ - 10 ¹³
SIMS	Jony 10 keV	jony	5-50	10 ⁻⁴ cm ²	10 ⁹ - 10 ¹¹
XPS	promien. X 1-2 keV	fotoelekt.	1-3	1 min. ϕ = 30 μ m	0,01% at.
EPMA	Elektrony 5-30 keV	promien. X	kilka – 1000	6 ⁻⁶ cm ²	ppm

5. METODY MODYFIKACJI POWIERZCHNI MATERIAŁÓW PODŁOŻOWYCH

Dążąc do osiągnięcia wysokiej jakości cienkiej, heteroepitaksjalnej warstwy osadzonej na wybranym podłożu, próbuje się stosować różne działania mające na celu poprawienie parametrów strukturalnych osadzonej warstwy. Wśród metod modyfikacji powierzchni (w tym opracowaniu ograniczono się do modyfikacji powierzchni polewanej) można wyróżnić:

- trawienie chemiczne,
- trawienie plazmowe bądź jonowe,
- wygrzewanie w wysokiej temperaturze.

Trawienie chemiczne materiałów podłożowych, mające na celu uzyskanie czystej, wolnej od popoilerskich pozostałości zanieczyszczeń, jest w literaturze rzadko opisywane [21]. Celem trawienia jest również usunięcie uszkodzonej w czasie polerowania warstwy przypowierzchniowej materiału i odsłonięcie na powierzchni podłoża płaskich tarasów. Tarasy te są ograniczone stopniami o wysokości równej grubości jednej lub czasami dwóch monowarstw atomowych. Pojawienie się na powierzchni kryształu podłożowego stopni związanych z tarasami wytwarza na jego powierzchni dodatkową liczbę nienasyconych wiązań chemicznych gotowych do przyłączenia atomów warstwy osadzonej. Obecność tych stopni wpływa w istotny sposób na przebieg procesu krystalizacji warstwy [5]. Dlatego ważne jest odsłonięcie tych stopni na powierzchni płytki podłożowej np. poprzez wytrawienie jej w odpowiednio dobranym roztworze trawiącym.

Trawienie powierzchni szafiru w mieszaninie $H_2SO_4:H_3PO_4 = 3:1$, w temp. $120^\circ C$, w czasie 2 min opisano, jako etap poprzedzający tworzenie warstwy buforowej AlN [18]. Norma SEMI dotycząca warunków, jakie powinno spełniać monokrysztaliczne podłoże szafirowe nakazuje kontrolować polerowaną powierzchnię szafiru stosując mikroskop z kontrastem Nomarskiego, po uprzednim wytrawieniu jej w KOH, temp. $310^\circ C$, przez 1–3 min [23].

Badania własne trawienia NGO wykazały, że 1–3 min trawienie powierzchni polewanej w 2% H_3PO_4 , w temp. 60° poprawia gładkość powierzchni, w stosunku do powierzchni nie trawionej oraz uwidacznia tarasy powierzchni [10].

W Tab. 2 przedstawiono wyniki gładkości powierzchni (101) $NdGaO_3$ uzyskane z mikroskopu AFM.

Najmniejsze wartości R_a , RMS i R_{max} uzyskano dla próbki trawionej w 2% H_3PO_4 , co świadczy o najlepszej gładkości powierzchni tej próbki.

Nie trawioną próbkę (101) $NdGaO_3$ poddano również badaniom na mikroskondzie rentgenowskiej. Badania ukierunkowane były na zidentyfikowanie pierwiastków stanowiących zanieczyszczenia w warstwie powierzchniowej, a szczególnie na obecność: Si, S, Ca oraz lantanowców. W analizowanej próbce nie wykryto obecności tych pierwiastków.

Tabela 2. Wartości parametrów gładkości powierzchni próbek (101) NdGaO₃ uzyskanych z mikroskopu *AFM*.

Table 2. Values of surface roughness parameters of (101) NdGaO₃ samples obtained using atomic force microscope *AFM*.

Probka	R _a [nm]	RMS [nm]	R _{max} [nm]
nie trawiona	0,090	-	0,668
trawiona w 20% H ₃ PO ₄	0,097	0,122	0,740
trawiona w 2% H ₃ PO ₄	0,075	0,087	0,524

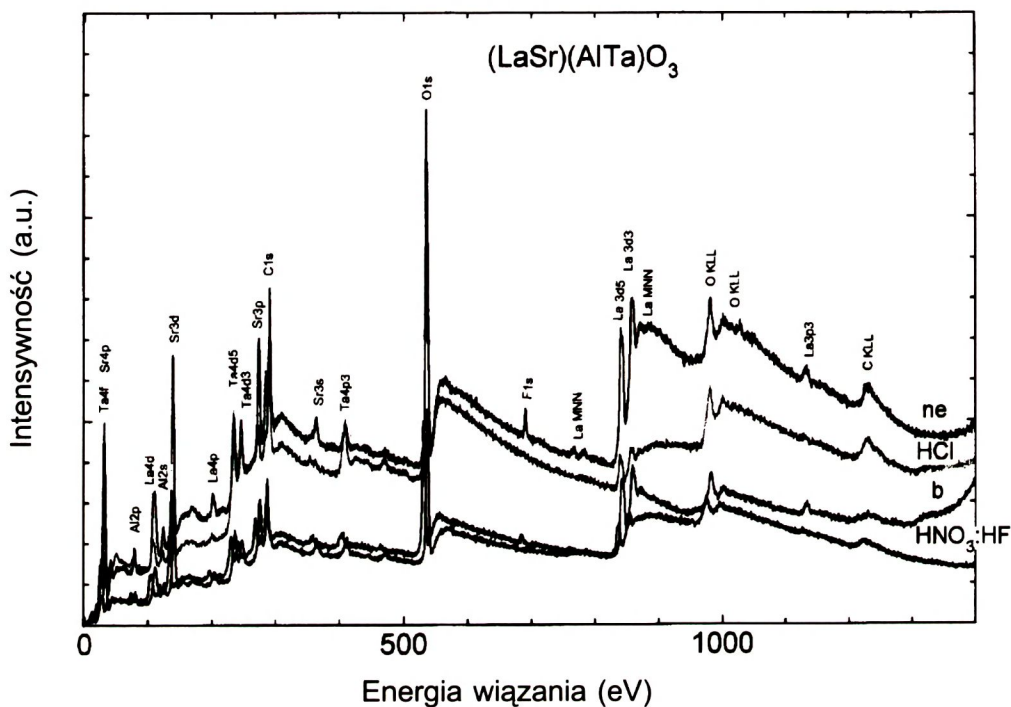
Odwołując się do mikroskopowych badań *AFM* polerowanej powierzchni kwarcu poddanej trawieniu, stwierdzono, że powierzchnia ta aż do głębokości 30 nm wykazuje obszar heterogeniczny, głównie bezpostaciowy z możliwością występowania niewielkich wysp krystalicznego kwarcu, co może powodować naprężenia i dyslokacje, chociaż gładkość powierzchni była zadawalająca do zastosowań w urządzeniach z akustyczną falą powierzchniową *AFP* [24]. Jest to przykład istnienia uszkodzonej i zdefektowanej powierzchni po procesie szlifowania i polerowania podłoża, którą należy usunąć za pomocą trawienia chemicznego.

Wpływ trawienia na czystość powierzchni badano na przykładzie próbki (111) LSAT, stosując *metodę spektroskopii fotoemisyjnej XPS*. Badano płytkę nie trawioną, złamaną w wysokiej próżni, trawioną w HCl:H₂O = 1:1 oraz w HNO₃:HF = 2:1. Uzyskane widma analizowanych próbek przedstawiono na Rys.5.

W analizowanych próbkach stwierdzono obecność C i F stanowiących zanieczyszczenia próbek. Obecność piku C 1s we wszystkich próbkach a więc i w przełomie świadczy o tym, że jest to węgiel wbudowany w sieć związku LSAT. Przyczyną pojawienia się C wewnątrz kryształu jest prawdopodobnie niecałkowity rozkład termiczny SrTiO₃, który jest jednym z składników wyjściowych stosowanych do otrzymywania LSAT-u. Obecność piku F 1s zaobserwowano w dwóch próbkach i jest to zanieczyszczenie powierzchniowe, ponieważ nie występuje on w przełomie próbki. Porównując widma czterech analizowanych próbek można stwierdzić, że trawienie zarówno w jednym jak i w drugim trawiaczu "poprawia" powierzchnię próbki, przy czym trawienie w HNO₃:HF zbliża stan powierzchni do stanu powierzchni przełomu otrzymanego w próżni. Intensywność elektronów opuszczających bardziej uporządkowany obszar (przełom) jest mniejsza niż intensywność elektronów opuszczających bardziej zdefektowany obszar próbki (próbka nie trawiona). Związane jest to z większą pracą wyjścia z obszaru uporządkowanego.

Oprócz trawienia chemicznego "mokrego", polegającego na chemicznym oddziaływaniu powierzchni badanej próbki z odczynnikami chemicznymi (głównie w środowisku wodnym), pod ciśnieniem atmosferycznym, często w podwyższonej temperaturze,

stosuje się również trawienie "suche", plazmowe bądź jonowe. Zasada oczyszczania powierzchni przez zastosowanie trawienia jonowego polega na bombardowaniu jej za pomocą dodatnio naładowanych jonów gazu szlachetnego, przeważnie argonu, o energii pomiędzy 500 eV a 5 keV. W wyniku oddziaływania jonów o wysokiej energii z atomami znajdującymi się na powierzchni i w obszarze przypowierzchniowym atomy te zostają wybite i usunięte z powierzchni analizowanej próbki [25].



Rys.5. Widma XPS próbek (111) LSAT: ne - nie trawiona, b - przełom (otrzymany w próżni), HCl - trawiona w HCl:H₂O = 1:1, HNO₃:HF - trawiona w HNO₃:HF = 2:1.

Fig.5. The XPS spectra of (111) LSAT samples: ne - not etched, b - broken in vacuum, HCl - etched in HCl:H₂O = 1:1, HNO₃:HF - etched in HNO₃:HF = 2:1.

Do sposobów prowadzących do otrzymania czystej powierzchni można również zaliczyć metodę wygrzewania próbki w odpowiednio wysokiej temperaturze, na ogół kilkaset stopni Celsjusza niższej niż temperatura topnienia materiału. Problemem staje się utrzymanie "czystości" podczas studzenia do temperatury pokojowej, ponieważ w czasie studzenia następuje szybka segregacja zanieczyszczeń na powierzchni. Najczęstszymi zanieczyszczeniami zdolnymi do segregacji i akumulacji na powierzchni są: siarka, tlen i węgiel a także azot i fosfor [25].

W toku dalszych badań wskazane byłoby zbadanie wpływu wygrzewania płytek podłożowych, w wysokich temperaturach i ewentualnie w kontrolowanej atmosferze, na jakość i czystość powierzchni.

6. PODSUMOWANIE

W celu dokładnego zbadania powierzchni materiału tlenkowego przeznaczonego pod nanoszenie cienkich warstw można zaproponować zastosowanie następujących metod badawczych:

1. Badanie gęstości dyslokacji (gęstości jamek trawienia) - (ITME).
2. Dwuwymiarową, wysokorozdzielczą dyfraktometrię rentgenowską - wyznaczenie dwuwymiarowej mapy rozkładu promieniowania – (ITME),
3. Reflektometrię rentgenowską – określanie chropowatości materiału i zmian gęstości w warstwie przypowierzchniowej - (Institut für Ionenstahlphysik und Materialforschung – Forschungszentrum Ruppertsberg),
4. *AFM* – mikroskop sił atomowych – badanie morfologii powierzchni, stopni atomowych, gładkości powierzchni (Uniwersytet Warszawski, Wydział Fizyki i Wydział Chemii),
5. Spektroskopię Elektronów Augera – ilościowe i jakościowe określenie zanieczyszczeń powierzchni z możliwością wskazania występujących wiązań chemicznych – (Uniwersytet Śląski w Katowicach, Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa),
6. Spektroskopię fotoemisyjną promieni X (*XPS*) - ilościowe i jakościowe określenie zanieczyszczeń powierzchni z możliwością wskazania występujących wiązań chemicznych - (Uniwersytet Śląski w Katowicach, Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa),
7. Spektroskopię masowa jonów wtórnych (*SIMS* - identyfikacja zanieczyszczeń powierzchni pierwiastkami śladowymi) - (Instytut Fizyki PAN, Warszawa),
8. Metodę rozpraszania wstecznego Rutherforda (*RBS*) - identyfikacja zanieczyszczeń powierzchni pierwiastkami śladowymi (Uniwersytet Warszawski, Wydział Fizyki).
9. Mikroanalizę rentgenowską - ilościowa i jakościowa analiza zanieczyszczeń powierzchni - (Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii).

Dziękuję prof. dr hab. inż. Tadeuszowi Łukasiewiczowi i mgr Władysławowi Hofmannowi za wiele cennych uwag w trakcie realizacji tego artykułu.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Pajączkowska A., Gloubokov A.: Synthesis, growth and characterisation of $ABCO_4$ crystals. *Progress Crystal Growth and Charact.* 36, 1998, 123-162
- [2] Phillips J. M., Siegal M. P., van Dover R. B., Tiefel T. H., Marshall J.H., Brandle C.D., Berkstresser G.: Comparison of YBCO thin films grown on various perovskite substrate by co-evaporation. *J. Mater. Res.* 7, 10, 1992, 2650-2657
- [3] Yoon Y.S., Kang W. N., Yom S.S.: Substrate and thickness dependence of surface morphology and roughness of superconducting YBCO thin films. *Proceedings of the 6th International Symposium on Superconductivity (ISS'93), Hiroshima 1993*
- [4] Shimamura K. et al.: Growth and characterisation of $(La,Sr)(AlTa)O_3$ single crystals as substrates for GaN epitaxial growth. *J Crystal Growth.* 194, 1998, 209-213
- [5] Sangwal K.: *Wzrost kryształów. Częstochowa :WSP 1990, 566 s.*
- [6] Kubota N., Sasai H., Shiohara Y.: BSCCO thin films on YAG substrate prepared by MOCVD. *Proceedings of the 6th International Symposium on Superconductivity (ISS'93), Hiroshima 1993*
- [7] *Handbook of semiconductor wafer cleaning technology.* Ed. by W. Kern. Noyes Publications, U.S.A., 1993
- [8] Bauer E. G., Dadson B.W. et al.: Fundamental issues in heteroepitaxy. *J. Mater. Res.* 5, 4, 1990, 8522-894
- [9] Pawlak D.: *Badanie własności strukturalnych i jakości kryształów NGO.* Warszawa: ITME 1996. Prace własne
- [10] Sakowska H., Hofman W.: *Ocena wpływu obróbki polerowanych podłoży NGO na gładkość powierzchni.* Warszawa: ITME 1998. Prace własne
- [11] Heinlein C., Grepstad J.K.: Preconditioning of c-plane sapphire for GaN molecular beam epitaxy by electron cyclotron resonance plasma nitridation. *J. Appl. Phys.* 83, 1998, 6023-6027
- [12] Haumdani F. et al.: Microstructure and optical properties of epitaxial GaN on ZnO (0001) grown by reactive molecular beam epitaxy. *J. Appl. Phys.* 83, 2, 1998
- [13] Oleś A.: *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego.* Warszawa: WNT 1998
- [14] Mazur K., Sass J., Giersz W.: X-ray diffraction investigations of $NdGaO_3$ single crystals. *Acta Phys. Polonica A.* 92, 1997
- [15] Pajączkowska A., Domagała J., Gloubokov A., Jabłoński R., Kłos A.: Crystal growth and defects in $SrLaAlO_4$ and $SrLaGaO_4$. *Cryst. Res. Technol.* 31, 1996
- [16] Wert Ch. A., Thomson R.M.: *Fizyka ciała stałego.* Warszawa: PWN 1974, 530
- [17] Informacja internetowa www.nrel.gov/measurements/afm
- [18] Amano H. et al.: Effects of the buffer layer in metalloorganic vapour phase epitaxy of GaN on sapphire substrate. *Thin solid Films* 163, 1998, 415-420
- [19] Heinlein C., Grepstad J.K.: Preconditioning of c-plane sapphire for GaN epitaxy by radio frequency plasma nitridation. *J. Appl. Phys.* 71, 1997, 341-343

- [20] Jakiela R.: Implantacja krzemu do arsenku galu. Praca magisterska, 1999
- [21] Sangwal K.: Travlenie kristallov. Moskva, 1990
- [22] El-Kady Y.L.: Etching of SrLaAlO₄ single crystals. Indian J. Phys.69A ,3, 1995, 345-349
- [23] Norma SEMI M3-1296: Specifications for polished monocrystalline sapphire substrates. 1996
- [24] Noge S. et al.: Study of the microscopic surface structure of a quartz substrate. Jpn. J. Appl. Phys. 36, 1997, 3081-3086
- [25] Briggs D., Seah M.P.: Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. John Wiley & Sons, 1984
- [26] Bennet J.M. and Mattsson L.: Introduction to surface roughness and scattering. Optical Society of America, Washington, D.C., 1999, 130

INVESTIGATION OF SURFACE OF OXIDE SINGLE CRYSTALS AND POSSIBILITIES OF SURFACE MODIFICATION FOR THIN FILMS APPLICATIONS

Summary

The requirements for epitaxial layer substrates are reported in the paper. These requirements involve both bulk single crystals and surface features of substrates on which the epitaxial growth will be proceeded. The method of substrate fabrication starting from cutting of crystal into a wafers and finishing in cleaning of polished surface is described. The examination methods of structural perfection of surface e.g.: low energy electron diffraction (*LEED*), reflection high energy electron diffraction (*RHEED*) and two dimensional high resolution diffractometry are also presented. The principle of work and measurement possibilities of atomic force microscope (*AFM*) and X-ray reflectometry as a satisfactory tools for investigation of surface morphology are emphasised. The identification methods of chemical composition of surface and subsurface layers e. g.: Auger electron spectroscopy (*AES*), Rutherford Backscattering spectroscopy (*RBS*), secondary ion mass spectroscopy (*SIMS*) and X-ray photoemission spectroscopy (*XPS*) are characterized. The modification methods of surface quality aimed at obtaining good substrates for growth of high quality epitaxial layers are reported.