

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ім. В.Є. ЛАШКАРЬОВА

На правах рукопису

**Станчу Григорій Вікторович**

УДК 538.975; 539.23; 539.26

**ВИСОКОРОЗДІЛЬНА Х-ПРОМЕНЕВА ДИФРАКТОМЕТРІЯ GaN І  
ГРАДІЄНТНИХ AlGaN ПЛІВОК ТА НАНОДРОТІВ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

**ДИСЕРТАЦІЯ**

на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник  
член-кореспондент НАН України,  
доктор фізико-математичних наук,  
професор Кладько Василь Петрович

Київ – 2016

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ .....</b>	<b>4</b>
<b>ВСТУП.....</b>	<b>6</b>
<b>РОЗДІЛ I. НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ НІТРИДІВ</b>	
<b>ГРУПИ III .....</b>	<b>13</b>
1.1. Властивості та області застосування III-нітридних напівпровідників .....	13
1.2. Нанорозмірна електроніка та оптоелектроніка на основі нанодротів.....	17
1.3. III-нітридні напівпровідники із композиційним градієнтом .....	21
1.4. Мозаїчна модель кристалу .....	24
1.5. Методика досліджень .....	26
1.5.1. Основні положення кінематичної теорії дифракції X-променів.....	27
1.5.2. Сканування в оберненому просторі .....	31
1.5.3. Косо-симетричне $\omega$ сканування .....	39
<b>ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ I.....</b>	<b>42</b>
<b>РОЗДІЛ II. СТРУКТУРНІ ТА ДЕФОРМАЦІЙНІ ДОСЛІДЖЕННЯ</b>	
<b>ГЕТЕРОЕПІТАКСІЙНИХ ШАРІВ ГЕКСАГОНАЛЬНОЇ СИНГОНІЇ.....</b>	<b>43</b>
2.1. Вступ.....	43
2.2. Рентгенівські дифракційні дослідження шарів GaN на Si(111) та Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) підкладках .....	45
<b>ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ II .....</b>	<b>55</b>
<b>РОЗДІЛ III. НАНОДРОТИ GaN НА Si(111) ПІДКЛАДКАХ.....</b>	<b>57</b>
3.1. Вступ.....	57
3.3. ВРХД аналіз розподілу деформацій в нанодротах GaN вирощених на підкладках Si(111) .....	58
3.4. Кореляція між кристалографічною орієнтацією самоіндукованих нанодротів GaN і особливостями азотування підкладки Si(111).....	67
<b>ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ III.....</b>	<b>74</b>

**РОЗДІЛ IV. КОМПОЗИЦІЙНО-ГРАДІЄНТНІ  $Al_xGa_{1-x}N$** 

<b>ГЕТЕРОСТРУКТУРИ</b> .....	76
4.1. Вступ.....	76
4.2. Вимірювання товщинних профілів деформації/композиційного складу та морфологічні особливості формування градієнтних плівок $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ ...	77
4.3. Аналіз деформаційного стану градієнтних $Al_xGa_{1-x}N$ плівок і нанодротів з використанням асиметричних МОП .....	97
<b>ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ IV</b> .....	107
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	108
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	110

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

НД	нанодріт
НТ	нанотрубка
НГ	надгратка
ХДП	Х-променевий дифракційний профіль
МОП	мапа оберненого простору
СЕМ	скануюча електронна мікроскопія
АСМ	атомна силова мікроскопія
СРОР	спектроскопія резерфордівського оберненого розсіювання
ТЕМ	трансмісійна електронна мікроскопія
ВРТЕМ	високороздільна трансмісійна електронна мікроскопія
ССМ	скануючи силова мікроскопія
ГЕСМ	градієнтна електростатична силова мікроскопія
МПЕ	молекулярно-променева епітаксія
МПЕПА	молекулярно-променева епітаксія з плазмовою активацією
$L_{\parallel}$	латеральна когерентна довжина
$L_{\perp}$	вертикальна когерентна довжина
$\alpha_S$	усереднений нахил
$\alpha_E$	усереднений розворот
$N_S$	густина гвинтових дислокацій
$N_E$	густина крайових дислокацій
ГС	градієнтна структура
$a$	латеральний параметр ґратки
$a_S$	латеральний параметр ґратки підкладки
$a_F$	латеральний параметр ґратки плівки
$a_{\text{НД}}$	латеральний параметр ґратки нанодрота
$c$	вертикальний параметр ґратки
$c_F$	вертикальний параметр ґратки плівки

$c_{нд}$	вертикальний параметр ґратки нанодрота
$\varepsilon_{\parallel}$	горизонтальна деформація
$\varepsilon_{\perp}$	вертикальна деформація
$\langle \varepsilon_{\perp} \rangle$	флуктуація мікро-деформації
$\mathbf{b}_s$	вектор Бюргерса для дислокацій гвинтового типу
$\mathbf{b}_e$	вектор Бюргерса для дислокацій крайового типу
$\mathbf{b}_m$	вектор Бюргерса для дислокацій змішаного типу
$C_{ij}$	константи пружності
$\mathbf{q}$	вектор розсіяння
2DEG	двохвимірний електронний масив
LED	світлодіод
LD	лазерний діод
FET	польовий транзистор

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Унікальні функціональні властивості (Ga, Al)N напівпровідників стали основою для створення цілої низки високопотужних електронних та оптоелектронних пристроїв. Наявність сильних вбудованих полів спонтанної та п'єзоелектричної поляризації, високий поріг електричного поля пробою, висока дрейфова швидкість електронів та інше, обумовлюють широкі перспективи їх застосування в новітній нанoeлектроніці, так як вони дозволяють досягати в нанопристроях рекордних характеристик: робочих напруг ( $>100$  В), високих частот ( $>100$  ГГц), потужностей ( $>100$  Вт), ефективності (ККД  $>50\%$ ) та підвищених температур. Крім того, термічна, хімічна та радіаційна стійкість (Ga, Al)N, сприяють їх використанню для виготовлення пристроїв, які працюють в агресивних середовищах, а хороша теплопровідність дозволяє ефективно вирішувати питання їх охолодження. Велика ширина забороненої зони GaN (3.4 eV) та AlN (6.2 eV) робить їх привабливими для виготовлення високоефективних та високо-яскравих світловипромінюючих діодів (LED) та лазерних діодів (LD) в синьому та ультрафіолетовому (УФ) діапазонах випромінювання [1–5].

Окремо слід сказати про нанодропи (НД) GaN, широкий діапазон унікальних властивостей яких, поряд із різними методами вирощування, робить їх перспективними кандидатами для нанорозмірної оптоелектроніки. НД GaN використовуються у якості нанорозмірних ультрафіолетових фотодетекторів (довжина хвилі  $\leq 365$  нм), наногенераторів на основі п'єзоелектричного ефекту, біосенсорів, нанолазерів тощо [6, 7]. В свою чергу, інтеграція оптично-активних напівпровідників на кремнію (у зв'язку з його дешевизною та можливістю виготовлення Si підкладок великих розмірів), має вирішальне значення для генерації майбутньої електронно-обчислювальної техніки на фотонно-електронній платформі. Велика різниця періодів ґраток (Ga, Al)N та Si (що становить порядку 17% (GaN) і 19% (AlN)) та коефіцієнтів термічного розширення (порядку 54% (GaN) та 38% (AlN)) є причиною виникнення

деформацій в епітаксійних плівках та НД. Але, на противагу планарним тонким плівкам в яких механізм акомодатії кристалічної ґратки є переважно пластичним із утворенням дислокацій невідповідності, нанодропи є переважно бездислокаційними структурами в яких деформації пружно релаксують на бокових гранях НД [8–12].

Все більш широке практичне застосування для сучасних оптоелектронних пристроїв знаходить поляризаційне легування  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  сполук. Вже успішно виготовлені поляризаційно-індуковані *p-n* переходи та світлодіоди з використанням градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівок та НД в яких глибинний профіль компонентного складу є ключовим фактором у зміні властивостей цих структур. Але, навіть для  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  сполук із однаковим компонентним складом існує велика різниця між градієнтними плівками та НД. Різниця в деформаційних профілях завдяки вільним поверхням НД призводить до змін в густині поляризаційно-індукованих носіїв, завдяки різниці в п'єзоелектричних компонентах та деформаційно-зв'язаній густині дефектів [13–15].

Таким чином, розвиток швидких та надійних методів визначення глибинних профілів деформації та композиційного складу  $(\text{Ga},\text{Al})\text{N}$  структур є необхідною умовою для створення контрольованої нанотехнології. Одним із основних засобів неруйнівного структурного аналізу є дифракція X-променів. Методи високороздільної X-променевої дифрактометрії (ВРХД) забезпечують субмікронну роздільну здатність а також високу точність визначення параметрів досліджуваних структур.

Отже, вдосконалення методів та розробка нових моделей для опису та контролю структурно-деформаційного стану  $(\text{Ga},\text{Al})\text{N}$  структур є актуальною задачею для фізики напівпровідників та розвитку III-нітридних технологій.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота відповідає основним напрямкам наукової діяльності Інституту фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України і виконана у відповідності до тем:

- Державна цільова науково-технічна програма „Нанотехнології та наноматеріали” проект „Розроблення апаратури для високороздільної рентгенівської діагностики наноматеріалів, наноструктур та аморфних сплавів” (№ державної реєстрації 0110U006038) – (виконавець);
- Державна цільова науково-технічна програма „Нанотехнології та наноматеріали” проект „Створення методу та апаратури для рентгеноультраакустичної експресної багатопараметричної діагностики наносистем” (№ державної реєстрації 0110U004656) – (виконавець);
- Цільова комплексна програма фундаментальних досліджень „Нанофізика, наноматеріали та нанотехнології” (№ державної реєстрації 0103U006315) – (виконавець);
- Цільова програма ВФА НАН України „Фізичні механізми впливу деформацій і процесів релаксації на формування і характеристики напівпровідникових наноструктур із складною кристалічною ґраткою” (№ державної реєстрації 0111U002512) – (виконавець);
- Молодіжний грант НАН України №85/27 “Високороздільна X-променева діагностика одномірних та планарних наноструктур GaN на підкладках кремнію” (№ державної реєстрації 0113U004863) – (виконавець).

**Мета і завдання дослідження.** *Метою* дисертаційної роботи є комплексне дослідження структурної якості гетероепітаксійних плівок GaN на підкладках Si(111) та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001); встановлення фізичних механізмів релаксації деформацій в НД GaN та розподілу компонентного складу в градієнтних Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N плівках та НД, розробка моделей для опису впливу цих параметрів на дифракцію X-променів та можливості їх дослідження за допомогою ВРХД.

Для досягнення поставленої мети було визначено такі *завдання*:

1. Дослідити методами ВРХД вплив товщини буферних шарів на мозаїчність та деформаційний стан плівок GaN на підкладках Si(111) та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001).



2. Встановити зв'язок між температурою азотування поверхні Si підкладки та структурними параметрами НД GaN. Дослідити вплив температури азотування підкладки на кристалографічну орієнтацію НД GaN.
3. Розробити методику моделювання X-променевих дифракційних профілів (ХДП) для НД GaN. Створити теоретичні моделі для опису розподілів мікро- та макро-деформацій в НД GaN, вирощених на різних підкладках.
4. Провести комплексне дослідження структурних та фізичних властивостей градієнтних  $Al_xGa_{1-x}N$  структур.
5. Розробити методику розрахунку ХДП та двовимірних мап розподілу інтенсивності в оберненому просторі (МОП) для когерентних та частково релаксованих градієнтних  $Al_xGa_{1-x}N$  плівок та НД.

**Об'єкт дослідження** – гетероепітаксійні плівки GaN на підкладках Si(111) та  $Al_2O_3(0001)$ ; НД GaN на підкладках Si(111), градієнтні  $Al_xGa_{1-x}N/GaN$  структури.

**Предмет дослідження** – механізми релаксації деформацій в НД GaN та розподіл компонентного складу в градієнтних  $Al_xGa_{1-x}N$  плівках і НД, “мозаїчні параметри”, кристалографічна орієнтація НД, особливості дифракції X-променів в цих структурах.

**Методи дослідження:** ВРХД, скануюча електронна мікроскопія (SEM), атомна силова мікроскопія (АСМ), спектроскопія резерфордівського оберненого розсіювання (СРОР), трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ), теоретичне моделювання.

### **Наукова новизна одержаних результатів**

- встановлено механізм зменшення густини гвинтових та крайових дислокацій в епітаксійних плівках GaN, який пояснюється реакціями анігіляції дислокацій при збільшенні товщини AlN буферного шару. При цьому відбувається також покращення структурної якості GaN плівок.
- на основі кінематичної теорії дифракції X-променів розроблена теоретична модель для аналізу впливу мікро- та макро-деформацій в НД GaN на розширення симетричних (0002)  $2\theta/\omega$  ХДП. Теоретично і

експериментально встановлено, що деформація від інтерфейсу НД/підкладка зменшується експоненційно вздовж осі росту. Показано, що форма  $(0002) 2\theta/\omega$  ХДП визначається початковою деформацією на інтерфейсі НД/підкладка та глибиною релаксації деформації.

- *вперше* показано, що розміри (довжина і діаметр) НД дають значний внесок в ширину дифракційної кривої на її «хвостах», в той час як внесок від нахилів і деформацій в НД домінує на дифракційній кривій при кутах, близьких до точного положення Бреґга. Встановлено, що макродеформація приводить до кутового зсуву ХДП, в той час як мікродеформації є причиною симетричного та асиметричного розширення ХДП.
- *встановлено і вперше* дано пояснення впливу Si-N прошарку на азимутальну орієнтацію НД GaN відносно Si підкладки, яке полягає в наявності орієнтованих граней Si-N, які є рушійною силою для орієнтації в площині та анізотропії щільності НД на підкладці.
- *вперше побудована* модель для ефективного розрахунку товщинних профілів деформації та компонентного складу в когерентних та частково релаксованих градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  шарах та НД з експериментальних рентгенівських даних.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

- встановлена залежність структурних параметрів GaN плівок від товщини буферних шарів дозволить оптимізувати технологію росту, а також сприятиме створенню новітніх нанопристроїв на основі нітридів групи III з наперед заданими властивостями та необхідними параметрами для високотемпературної, -потужної, -частотної наноелектроніки.
- встановлений вплив температури азотування поверхні Si на деформаційний і структурний стан GaN НД та оптимізовано температурні режими для отримання високодосконалих кристалографічно орієнтованих наноструктур.
- розроблена методика визначення товщинних профілів розподілу дефор-

мації та компонентного складу в градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  структурах, яка дозволить калібрувати швидкість росту та компонентний склад даних структур.

**Особистий внесок здобувача.** Особистий внесок автора дисертації полягає в одержанні експериментальних результатів за допомогою X-променевої дифрактометрії. Також, автору дисертації належать математичні обрахунки в роботах [16–22] виконані з використанням особисто написаних комп’ютерних програм. Здобувач став співавтором глави в монографії [23], брав активну участь у постановці завдань, інтерпретації результатів, написанні наукових статей [24–26] та представленні результатів на конференціях. Тексти статей написані у співавторстві з іншими авторами.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на українських та міжнародних конференціях:

2016 MRS Spring Meeting & Exhibit, March 28 – April 1, 2016, Phoenix, Arizona, USA;

3rd International research and practice conference “NANOTECHNOLOGY and NANOMATERIALS NANO-2015”, August 26 – 29, 2015, Lviv, Ukraine;

2nd International research and practice “NANOTECHNOLOGY and NANOMATERIALS”, August 27 – 30, 2014, Lviv, Ukraine;

Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання 2014”, Квітень 2 – 4, 2014, Київ, Україна;

17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy - ICCGE-17, August 11 – 16, 2013, Warsaw, Poland;

International Conference Nanomaterials: Applications and Properties 2013 (NAP 2013), September 16 – 21, 2013, Alushta, Crimea, Ukraine;

VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, Вересень 30 – Жовтень 4, 2013, Чернівці, Україна;

Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання 2012”, Квітень 3 – 5, 2012, Київ, Україна.

**Публікації.** У дисертації узагальнені наукові результати 22 наукових праць, у тому числі 9 статей в міжнародних і вітчизняних провідних фахових журналах [16-20, 22, 24-26], однієї статті в збірнику наукових праць [21], однієї глави в монографії (у співавторстві) [23] та 11 тез доповідей на наукових конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, літературного огляду з теми дослідження (розділ 1), трьох оригінальних розділів, які присвячені основним результатам роботи та методикам дослідження і розрахунків, висновків та списку цитованої літератури з 135 найменувань. Дисертація викладена на 125 сторінках тексту, і містить 43 рисунків та 6 таблиць.

## РОЗДІЛ І. НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ НІТРИДІВ ГРУПИ ІІІ

### 1.1. Властивості та області застосування ІІІ-нітридних напівпровідників.

Напівпровідники групи ІІІ володіють унікальними властивостями (таблиця 1), які відрізняють їх від класичних напівпровідників таких як Si та GaAs (рис.1.1). До їхніх переваг відносять високу механічну, термічну та хімічну стійкість, які пов'язані із сильним зв'язком між атомами металу та азоту, високу мобільність та дрейфову швидкість електронів, що робить ці матеріали перспективними для загальної електроніки.

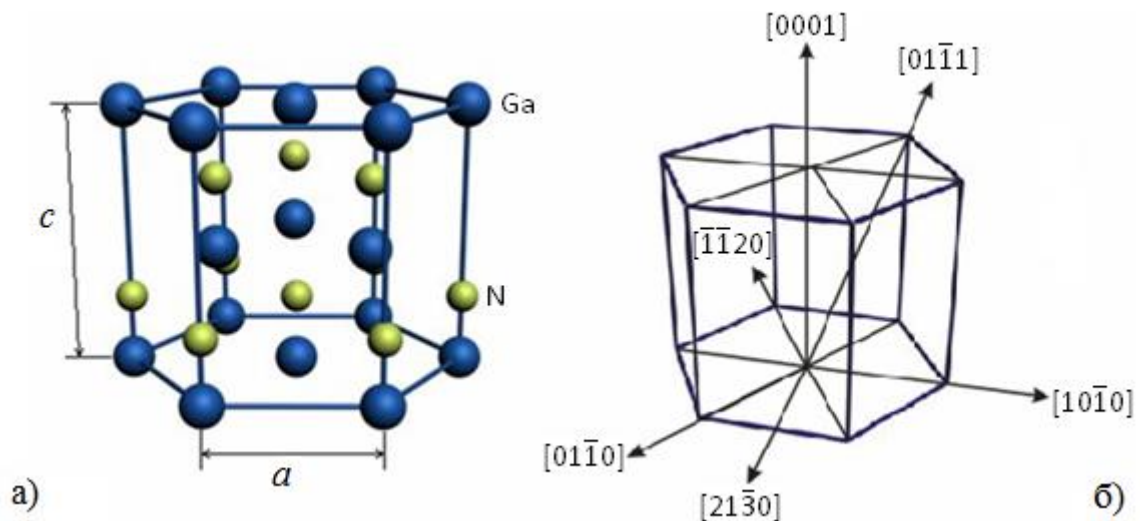


Рис. 1.1. а) елементарна комірка GaN гексагональної структури; б) деякі напрямки гексагональної ґратки та їх індекси.

Ще з 1960 та 1970 років, великі зусилля були спрямовані на ріст та характеризацію GaN, AlN та InN напівпровідників. Але, відсутність відповідних технологій не дозволяла вирощувати високоякісні матеріали. Крім того, недоступним на той час був також і матеріал для підкладок із прийнятними коефіцієнтами термічного розширення та параметрами ґратки. Незважаючи на ці труднощі, було досягнуто значного прогресу в отриманні нітридів групи ІІІ та вивченні їх властивостей [27].

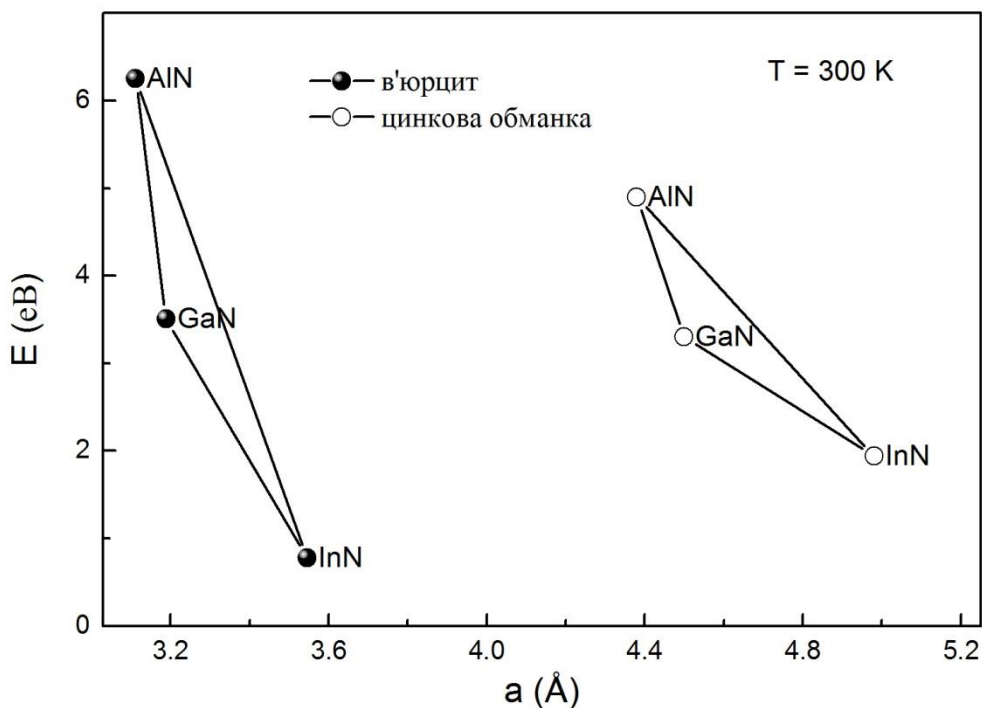


Рис. 1.2. Ширина забороненої зони як функція параметра ґратки для гексагональних та кубічних напівпровідників AlN, GaN та InN [28, 29].

Гексагональні III-нітридні структури формують неперервну прямозонну систему сплавів, із шириною забороненої зони в діапазоні від 6.2 eV для AlN до 3.4 eV для GaN та 1.9 eV для InN [1, 28, 29], охоплюючи неперервний спектр довжин хвиль від видимих до ультрафіолетових (рис.1.2). Це робить III-нітридні структури привабливими для таких оптоелектронних застосувань як LEDs, LDs та детекторів, активних в зеленій, синій або УФ області довжин хвиль [2]. Перший LED на основі p-n переходу був продемонстрований в [30] в 1989 році. В 1996 році, Накамура та інші [4] повідомили про перший LDs на основі GaN гетероструктур, а згодом і про генерацію неперервного випромінювання при кімнатній температурі.

Фактично, розвиток УФ LEDs на основі AlGaIn постійно прогресує. Найкоротша емісійна довжина хвилі 210 нм була досягнута для LEDs з активним шаром AlN. Червоні, жовті та зелені LEDs існують вже достатньо давно, ще до розвитку III-нітридних технологій. Тим не менш, виготовлення повнокольорових дисплеїв на їх основі не було можливим із за недосконалих синіх та зелених LEDs, які не покривали необхідний хвильовий спектр [31].

Порівняно із звичайними УФ джерелами, такі як ртутні лампи, УФ LEDs мають ряд переваг. Вони є надзвичайно міцними, компактними, безпечними для довкілля та демонструють тривалий термін служби. УФ LEDs не потребують додаткового часу для нагріву та можуть бути включені та виключені в межах декількох наносекунд. Ці унікальні властивості є ключовими компонентами для проектування нових пристроїв, які не можуть бути реалізовані за допомогою звичайних УФ джерел. Наприклад, можливість швидкого включення та виключення УФ LEDs дає змогу покращувати чутливість вимірювальних систем на їх основі. УФ LEDs функціонують при невеликих напругах постійного струму, а отже можуть отримати живлення від батарей та сонячних елементів [32].

Завдяки своїй енергоефективності, стабільності, компактності, порівняно із УФ газовими лазерами та твердо тільними лазерами що використовуються на даний час, УФ LDs привернули увагу для широкого спектра застосувань, включаючи хімічний аналіз та обробку матеріалів [33].

Окрім використання GaN для виготовлення оптичних пристроїв, значні зусилля спрямовані також на розробку електронних пристроїв, таких як вимикачі живлення, високочастотні підсилювачі та напівпровідникові інтегральні схеми НВЧ діапазону. Вони основані на п'єзоелектричних властивостях III-нітридів, які обумовлюють виникнення двохвимірного електронного газу (2DEG) на інтерфейсі між GaN та AlGaIn шарами. Завдяки генерації п'єзоелектричних зарядів, концентрація носіїв в таких структурах може досягати значень більше ніж  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  [34]. Більше того, так як отримання цих носіїв не потребує легування домішковими атомами, їх рухливість є набагато більшою ніж в традиційних напівпровідниках. Разом із високим полем пробою та хорошою термічною провідністю, III-нітридні системи є ідеальними кандидатами для створення транзисторних пристроїв.

Таблиця 1.			
Параметри деяких актуальних III-V нітридних напівпровідникових матеріалів при $T = 300 \text{ K}$ [2].			
Матеріал	Параметр ґратки	Теплопровідність	Коефіцієнти термічного розширення
GaN	$a = 3.189 \text{ \AA}$	1.3 Вт/(см · К)	$5.59 \times 10^{-6} / \text{K}$
	$c = 5.185 \text{ \AA}$		$3.17 \times 10^{-6} / \text{K}$
AlN	$a = 3.112 \text{ \AA}$	2.0 Вт/(см · К)	$4.2 \times 10^{-6} / \text{K}$
	$c = 4.982 \text{ \AA}$		$5.3 \times 10^{-6} / \text{K}$
6H SiC	$a = 3.08 \text{ \AA}$	4.9 Вт/(см · К)	$4.2 \times 10^{-6} / \text{K}$
	$c = 15.12 \text{ \AA}$		$4.68 \times 10^{-6} / \text{K}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a = 4.758 \text{ \AA}$	0.5 Вт/(см · К)	$7.5 \times 10^{-6} / \text{K}$
	$c = 12.99 \text{ \AA}$		$8.5 \times 10^{-6} / \text{K}$
ZnO	$a = 3.252 \text{ \AA}$		$2.9 \times 10^{-6} / \text{K}$
	$c = 5.213 \text{ \AA}$		$4.75 \times 10^{-6} / \text{K}$
Si	$a = 5.4301 \text{ \AA}$	1.5 Вт/(см · К)	$3.59 \times 10^{-6} / \text{K}$
GaAs	$a = 5.6533 \text{ \AA}$	0.5 Вт/(см · К)	$6 \times 10^{-6} / \text{K}$
3C-SiC	$a = 4.36 \text{ \AA}$	4.9 Вт/(см · К)	
MgO	$a = 4.216 \text{ \AA}$		$10.5 \times 10^{-6} / \text{K}$

Теперішній рівень прогресу в розвитку комерційних пристроїв на основі GaN, а саме LEDs, LDs та УФ детекторів, є прямим результатом отримання високоякісних плівок GaN, AlGaN та InGaN, а також GaN із  $p$  типом провідності [2].

Дві важливі властивості III-нітридних напівпровідників, а саме велика ширина забороненої зони, порівняно із Ge, Si та GaAs, а також високі поля пробою, є надважливими для стабільної роботи електронних пристроїв в області високих температур та потужностей. Малий ковалентний радіус атомів



N (0.7 Å) є причиною зменшення постійних ґратки та збільшення енергії зв'язку (2.28 eV для AlN, 2.2 eV для GaN, 1.93 eV для InN) [35]. Це означає, що прилади на основі GaN можуть функціонувати при меншому охолодженні що дозволяє зменшити вартість пов'язану із дизайном складних структур, призначених для виведення тепла. Критичне електричне поле пробою оцінене  $>4$  МВ/см для GaN [3], у порівнянні з 0.2 та 0.4 МВ/см для Si та GaAs, відповідно [2].

Важливою особливістю III-V нітридних напівпровідників є технологія на основі гетероструктур яку вони підтримають. В даній системі можуть бути реалізовані квантові ями, селективно-леговані гетероінтерфейси, структури з гетеропереходами, які надають доступ до нових спектральних областей для оптичних пристроїв та нових режимів роботи для електронних пристроїв [2].

## **1.2. Нанорозмірна електроніка та оптоелектроніка на основі нанодротів.**

Разом із величезним прогресом в області III-нітридних напівпровідників, продуктивність пристроїв на їх основі була обмежена присутністю великої густини дефектів в активних шарах. Для того щоб в повній мірі використати потенціал III-нітридів, значні зусилля присвячені дослідженню структур у вигляді нанодротів.

Нанодроти на основі нітридів групи III активно досліджуються як найбільш перспективний матеріал для електронних та оптоелектронних пристроїв, починаючи від нанорозмірних пристроїв пам'яті та комп'ютерів, до детекторів із молекулярною чутливістю та нових фотонних систем [8]. НД почали досліджувати ще з 1950 років, тобто через декілька років після винайдення електронного мікроскопа. Тим не менш, тільки зовсім недавно, з вдосконаленням методів діагностики, стало можливим дослідити їхні властивості більш детально та отримати більш ефективний контроль над процесом росту [36].

Зменшення розмірів кристалічних частинок приводить до значного збільшення площі їх поверхні по відношенню до об'єму. В свою чергу,

збільшення кількості ненасичених поверхневих атомів відносно атомів в об'ємі матеріалу, приводить до підвищеної реактивності пристроїв на їх основі. Каталітичні властивості таких наноструктур є більш виражені по відношенню до об'ємного матеріалу. Цей ефект є важливим в технологіях, де велику роль грають реактивність та площа поверхні. До них можна віднести: сенсори, каталізатори, сонячні батареї та елементи.

Густина лінійних дефектів в нанодротах є набагато меншою порівняно із густиною дефектів в об'ємному матеріалі. Як результат, одновимірні наноструктури часто характеризуються значенням механічної міцності яка наближається до теоретичної межі для досконалих кристалів. Теоретично та експериментально було доведено, що модуль Юнга зменшується із збільшенням межі міцності при зменшенні діаметру нанодротів.

Розмірність грає ключову роль для визначення фізичних властивостей матеріалів, завдяки різним способам взаємодії електронів в трьохвимірних, двохвимірних та одновимірних структурах. Загально відомо, що квантова локалізація електронів в потенціальній ямі може забезпечити контроль електричних, оптичних, магнітних та термоелектричних властивостей напівпровідникових матеріалів [9]. На нанорівні, розмірність також впливає на такі властивості матеріалу як температура плавлення, ширина забороненої зони та опір. Як результат, електричні та оптичні властивості нанорозмірних матеріалів визначаються не тільки компонентним складом, але також можуть задаватись геометрією зразка. Прикладом цього є залежність кольору свічення квантових точок від розміру. Разом з тим, зменшення розмірів, приводить також до збільшення продуктивності, збільшення числа компонентів на мікросхемах, збільшення швидкодії, зменшення ціни та зменшення споживання електроенергії.

Нанодроти можуть функціонувати як активний пристрій і як з'єднуючий елемент, а отже володіють потенціалом виконувати одночасно дві найбільш критичні функції в будь якій інтегрованій наносистемі [8].

Одновимірні системи є найменшими структурами, які можуть бути використані для ефективного транспорту електронів та оптичних збуджень. Також, прогнозована та контрольована провідність є критичною для функціонування та інтеграції нанорозмірних пристроїв [10].

На сьогоднішній день, дослідницькі зусилля були сфокусовані на електричні властивості вуглецевих нанотрубок. Ці дослідження показали цікаві фундаментальні особливості, такі як когерентні стани вздовж сотень нанометрів [37], балістичну провідність при кімнатних температурах [38], а також великий потенціал для таких пристроїв як польові транзистори [11, 12]. Тим не менш, існують суттєві обмеження для нанотрубок. По-перше, ріст вуглецевих нанотрубок із заданим типом провідності є недоступним, так як тип провідності залежить від їх діаметру. По-друге, контрольоване легування напівпровідникових нанотрубок є також недоступним, в той час як ці параметри є важливими для приладобудування. Напівпровідникові НД, тим не менш, можуть подолати обмеження, які характерні для вуглецевих нанотрубок. Ці НД залишаються напівпровідниками незалежно від діаметру [39].

Нанодроти є практично бездислокаційними структурами [6]. Як результат, вони мають високоефективні електричні, оптичні та механічні властивості, які дозволяють застосовувати НД для широкого діапазону напівпровідникових пристроїв (рис. 1.3). Ключовим фактором успіху напівпровідникових нанодротів є ріст матеріалів з відтворюваними електронними властивостями, а саме контрольоване включення легуючих домішок р- та n-типу [40].

Можливість включення домішок р- та n-типу було раніше продемонстровано для Si [39, 41] та InP [42] НД, що відкрило нові можливості для дослідження наноприладних концептів. Наприклад, Si НД р- та n-типу були використані для р-n діодів та біполярних транзисторів [39, 41], тоді як InP НД р- та n-типу були використані для створення LED для ближнього інфрачервоного діапазону [42].

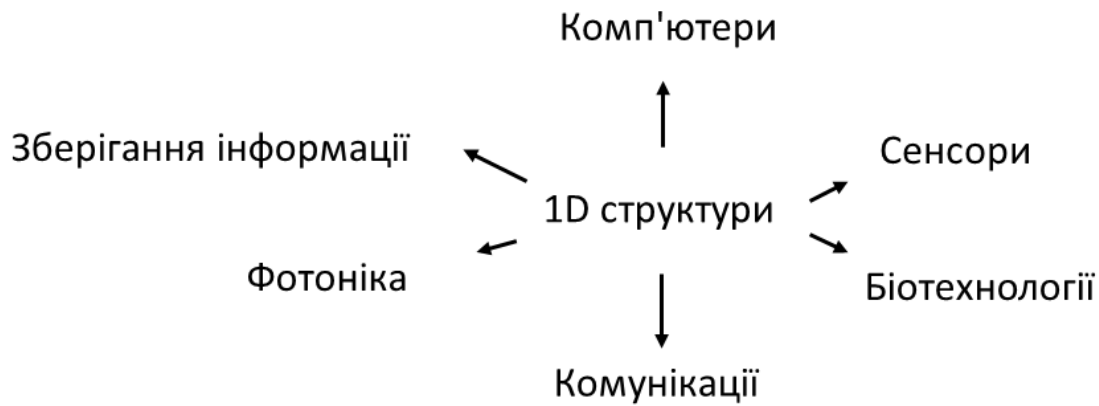


Рис. 1.3. Сфери застосування одновимірних (1D) структур.

Ефективне транспортування носіїв заряду завдяки геометрії НД, сприяють їх використанню для фотоелектричних приладів, а саме сонячних елементів [43]. Фотоелементи на основі НД мають потенційні переваги над традиційними планарними плівками, що пов'язані із оптичними, електричними, деформаційними ефектами, а також новим механізмом розподілу зарядів [44].

Леговані НД є ключовим елементом для таких оптоелектронних пристроїв як польові транзистори (FETs). Показано, що продуктивність FETs на основі GaN НД легованих Si та Ge, порівняна із продуктивністю FETs на основі планарних структур [45].

Планарні напівпровідники можуть бути основою для хімічних та біологічних сенсорів, але їхня чутливість та потенціал для інтеграції є обмеженим [46]. Фізичні властивості що обмежують сенсорні пристрої виготовлені на основі планарних напівпровідників можуть бути подолані за рахунок використання нанорозмірних FETs [11]. По-перше, прив'язка до поверхні НД або нанотрубки (НТ) може приводити до збіднення або накопичення носіїв в об'ємі структури (у порівнянні із приповерхневою областю в планарних пристроїв) та збільшити чутливість аж до окремої молекули. По-друге, маленькі розміри НД та НТ передбачають створення щільних масивів наносенсорів [42]. Газові сенсори на основі FETs НТ були показані в [47]. Розвиток прогресивних біологічних сенсорів може значно вплинути на такі області як геноміка та біомедична діагностика. У зв'язку з цим, нанорозмірні

сенсори на основі НД, НТ та інших наноматеріалів отримали значну увагу [48]. Виявлення біологічних та хімічних сполук займає центральне місце в багатьох областях науки та охорони здоров'я, починаючи від діагностики хвороб до винайдення нових молекулярних препаратів. Отже, розвиток нових пристроїв що дозволяють прямий, чутливий та швидкий аналіз даних сполук може вплинути на розвиток науки в багатьох аспектах [7].

Контроль таких властивостей одновимірних структур як морфологія, склад, розмір, є надзвичайно важливими, так як вони визначають фізичні властивості кінцевих матеріалів. Більше того, взаємозв'язок між ростом матеріалів та їхньої фундаментальної характеристикації дозволить наперед робити раціональні прогнозування властивостей нових нанорозмірних структур [8].

Отже, як було коротко показано, ІІІ-нітридні нанодоти стали перспективними кандидатами для отримання високоефективних оптоелектронних пристроїв для широкого спектрального діапазону, від дальнього УФ до ближнього інфрачервоного випромінювання. Серед інших, НД знайдуть своє застосування для розумного освітлення, повнокольорових дисплеїв, обробки квантової інформації, дезінфекції та очищенні води та багато іншого.

### **1.3. ІІІ-нітридні напівпровідники із композиційним градієнтом.**

Переважає більшість електронних пристроїв оснований на напівпровідниках в яких контроль провідності здійснюється за допомогою домішок. Тому, домішкове легування можна розглядати як основу для всієї напівпровідникової технології. Хоча впродовж декількох десятиліть даний спосіб контролю провідності показав себе достатньо ефективним, існують дві важливі проблеми пов'язані із домішковим легуванням.

По перше, пошук нових застосувань для напівпровідникових матеріалів (наприклад для виготовлення LEDs та високопотужних пристроїв) та збільшення продуктивності пристроїв на їх основі, привело до масового використання широкозонних напівпровідників. Разом з тим, донор-акцепторна

енергія іонізації широкозонних напівпровідників є достатньо великою. Це в свою чергу ускладнює процес легування таких матеріалів за допомогою домішок.

Друга перешкода пов'язана із розмірами напівпровідникових пристроїв. Як тільки їхні критичні розміри будуть порівняні із середньою відстанню між домішками, невпорядковане розташування домішок буде мати негативний вплив на продуктивність та надійність пристроїв.

Тим не менш, обидва ці недоліки можуть бути усунені за допомогою поляризаційної інженерії. Поляризаційне легування у поєднанні із домішковим може усунути проблему термічної активації домішок, активуючи їх за допомогою поляризаційно-індукованого електричного поля. Також, поляризаційне легування (без додавання домішок) усуває ефект невпорядкованої флуктуації домішок [49]. Отже, недоліки легування напівпровідників за допомогою домішок стали рушійною силою для детального дослідження їхнього поляризаційного легування.

Завдяки сильному іонному Ga-N зв'язку, цей матеріал володіє сильним п'єзоелектричним поляризаційним компонентом. Крім того, стійкою фазою сімейства III-V-нітридних напівпровідників є в'юрцитна структура із неідеальним  $c/a$  відношенням. Більше того, деформаційно-індукована п'єзоелектрична компонента в нітридах є найвищою серед усіх III-V напівпровідників. Все це разом є причиною сильної спонтанної поляризації, відсутньої в кубічних полярних кристалах [13–15].

Отримання р-типу провідності для таких широкозонних напівпровідників як GaN та AlN завжди була складною технічною задачею. Це запобігало їхньому застосуванню для оптоелектронних пристроїв, так як вони залежать від інжекції носіїв заряду (дірок та електронів) та їх рекомбінації. Як правило, провідність напівпровідників контролюється введенням домішкових атомів, а саме донорних, для отримання n типу провідності, та акцепторних для р типу провідності. Тим не менш, багато факторів впливають на інтенсивність легування. Висока концентрація дірок обмежена також такими ускладненнями

як, низька розчинність Mg в GaN, тенденція Mg накопичуватися на поверхнях, формування дефектів пірамідальної форми, високий тиск газу Mg при низьких температурах, низький коефіцієнт прилипання Mg до GaN, ненавмисне легування воднем і киснем, значна компенсація акцепторів Mg при високій концентраціях легуючого матеріалу та значна залежність інкорпорації від режиму росту або відношення III-V. Як результат, все це приводить до великої резистивності та низької мобільності в пристроях на основі на GaN p типу [50]. Для GaN напівпровідників, висока енергія активації акцепторної домішки грає дуже негативну роль при отриманні p типу провідності. Енергія активації акцепторної домішки Mg (найбільш часто використовуваної для GaN) складає ~200 меВ, що в кілька разів більша за енергію активації при кімнатній температурі. Енергія активації акцепторів зростає із збільшенням ширини забороненої зони, досягаючи ~630 меВ для AlN. Така висока енергія активації призводить до іонізації тільки ~1% акцепторних атомів при кімнатній температурі [51]. Для прикладу, енергія активації донорної домішки Si складає ~15 меВ для GaN та ~282 меВ для AlN [52]. Отже, термічна активація позитивних носіїв заряду (дірок) в легованих широкозонних напівпровідників є дуже неефективним при кімнатних температурах та стає ще більш проблематичним з ростом ширини забороненої зони. Як результат, інжекція дірок є серйозною перешкодою для світло випромінюючих пристроїв в УФ та дальньому УФ діапазоні. Також, висока резистивність веде до надмірного нагріву AlGaIn шарів p-типу для концентрації Al  $\geq 20\%$  [13].

На сьогоднішній день, GaN p типу є доступним із вдосконаленням технології росту, тоді як реалізація високоякісного p типу провідності для AlGaIn із високим вмістом Al є більш складним [53]. Використання  $Al_xGa_{1-x}N$  плівок із градієнтом концентрації дозволило успішно отримати поляризаційно-індуковані p-n переходи та LEDs [13, 18, 54]. Цей фундаментально новий тип p-n переходу що дозволив LEDs в дальньому УФ діапазоні, був показаний також для градієнтних  $Al_xGa_{1-x}N$  самоіндукованих НД без використання домішкового легування [55, 56]. Натомість, покращення електричних властивостей є

результатом градування композиції  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  сплавів вздовж осі  $c$  кристалічної ґратки, тобто варіюючи величину внутрішньої поляризації в кристалах в'юрцитної структури. Це ефективно створює некомпенсоване поле просторового заряду яке нейтралізоване вільними зарядами протилежного знаку. Ці вільні заряди стають вільними електронами та дірками які визначають структуру пристрою.

#### **1.4. Мозаїчна модель кристалу.**

При перевищенні критичної товщини гетероепітаксійної плівки, вбудована енергія деформації вивільняється шляхом утворенням одновірних дефектів – дислокацій. В загальному, розрізняють два типи дислокацій, а саме: крайові – з вектором Бюргера перпендикулярним до дислокації, та гвинтові – з вектором Бюргера паралельним до дислокації. Дислокації мають тенденцію розташовуватися в найбільш стабільні можливі конфігурації. Наприклад, для мінімізації енергії деформації крайові дислокації мають тенденцію групуватися в агломерації які називають границею зерен. Такий тип двовимірного дефекту можна розглядати як границю між двома кристалітами які є розвернуті один відносно одного. Аналогічним чином дислокації гвинтового типу призводять до нахилу кристалітів [57].

Фактично, гетероепітаксійні тонкі плівки складаються із великого числа незалежних кристалічних областей які є майже але не зовсім паралельні між собою. Кожна з областей складається із кристалічного блоку маленьких розмірів, з паралельними кристалічними площинами. Такий композитний кристал прийнято називати мозаїчним, як було введено Евальдом (рис. 1.4).



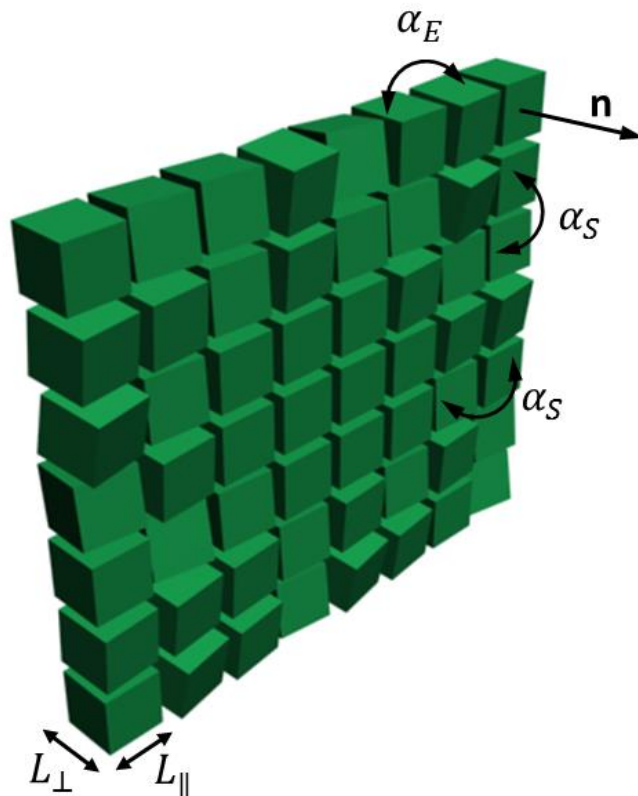


Рис. 1.4. Ілюстрація мозаїчної структури гетероепітаксійної плівки.

Так як мозаїчні блоки когерентно розсіюють X-промені, їхні розміри прийнято називати латеральними ( $L_{\parallel}$ ) та вертикальними ( $L_{\perp}$ ) когерентними довжинами, тоді як усереднені нахили та азимутальні розвороти блоків мозаїки один відносно одного називають tilt ( $\alpha_S$ ) та twist ( $\alpha_E$ ) відповідно [58, 59].

Відбиття від різних мозаїчних блоків є оптично незалежними, у тому розумінні, що між ними не існує закономірних фазових співвідношень. Тому, повну інтенсивність, розсіяну кристалом, можна інтерпретувати як суму інтенсивностей, розсіяних кожним мозаїчним блоком. В реальних кристалах, таких кристалічних блоків ймовірно не існує, а утворення дислокацій можливе із-за викривлення кристалічних площин, або інших причин. Тим не менше, картина розсіяння X-променів буде подібною до картини розсіяння від мозаїчних кристалів [60].

В оберненому просторі, розширення вузлів оберненої ґратки для нескінченного кристалу являє собою дельта функцію. Присутність структурних дефектів (таких як мікро-деформації, обмежені розміри, нахили та повороти

окремих кристалічних блоків) в епітаксійних плівках призводить до ефекту розширення ХДП, а також до пониження їх інтенсивності.

Аналіз ширини на половині висоти максимуму інтенсивності ( $\beta$ ) для ХДП є найбільш поширеним експериментальним дифракційним методом визначення структурних параметрів наноматеріалів.

### **1.5. Методика досліджень.**

*ВРХД обладнання.* Зразки були досліджені за допомогою ВРХД на дифрактометрі PANalytical X'Pert Pro MRD XL, оснащений X-променевою трубкою (лінійний вертикальний фокус) потужністю 1.6 кВт з  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  - випромінюванням ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ), симетричним  $4 \times \text{Ge}(220)$  монохроматором та прорізним  $3 \times \text{Ge}(220)$  аналізатором (рис. 1.5).

Завдяки високій роздільній здатності та широкому діапазону довжин хвиль, дифракція X-променів є чутливим методом для аналізу тонких плівок товщиною від кількох атомних площин до десятків мікрометрів. Дифракційні методи є недеструктивними, а отже, не потребують попередньої підготовки зразків. Аналіз може бути проведений для цілого спектру матеріалів, від досконалих монокристалів до аморфних матеріалів. Вибір методології аналізу матеріалів залежить від їх структурної форми.

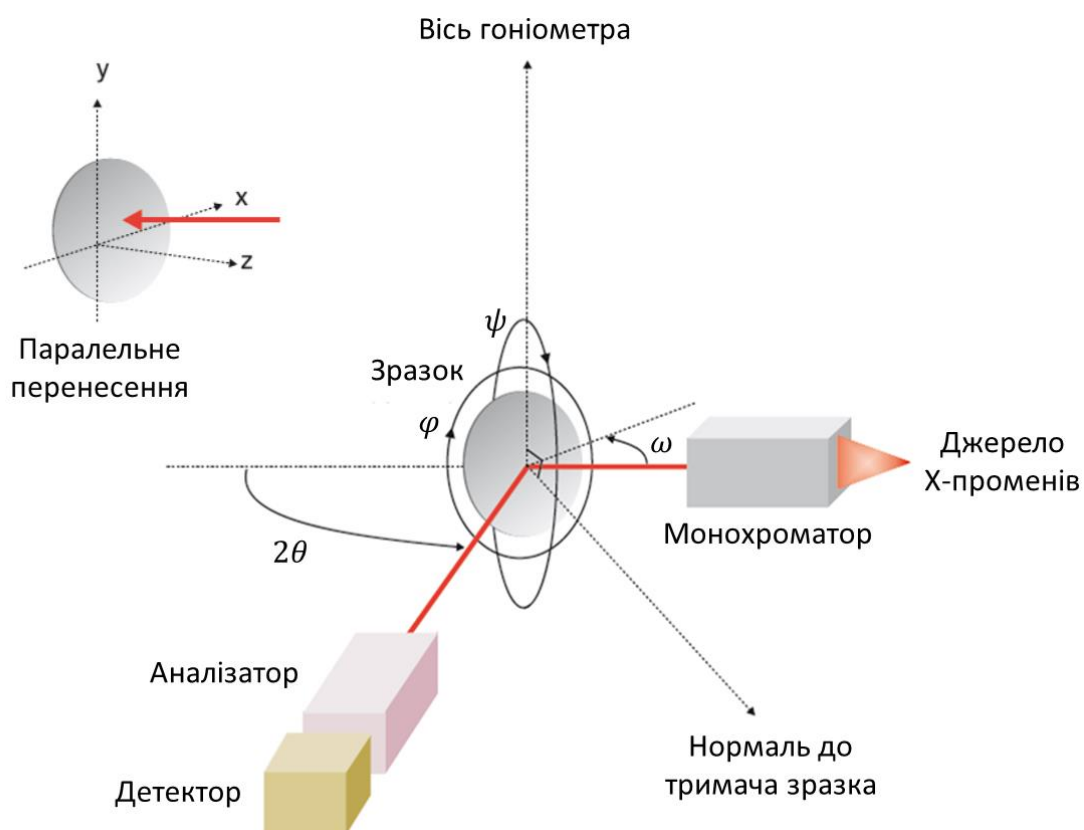


Рис. 1.5. Ілюстрація ключових компонентів дифрактометра [61].

ВРХД використовується починаючи приблизно з 1980 року в метрології напівпровідників. Інформацію отриману із дифракційних картин застосовують для визначення хімічного складу та однорідності епітаксійних шарів, їхньої товщини, вбудованої деформацій та релаксації, кристалічної досконалості.

### 1.5.1. Основні положення кінематичної теорії дифракції X-променів.

Суть кінематичної теорії дифракції X-променів полягає в наступних припущеннях: (i) первинний пучок X-променів проходить через кристал зі швидкістю світла, що еквівалентно нехтуванню взаємодією між падаючою та розсіяною хвилями (фактично, припускається що показник заломлення кристалу для X-променів дорівнює одиниці); (ii) розсіяний фотон проходить через кристал без повторного розсіяння; (iii) нехтується поглинанням як падаючого так і розсіяного випромінювання, що також ідеально підходить для опису розсіяння від дефектних та мозаїчних кристалів [60].

Всі досліджувані зразки в даній роботі можна описати в рамках мозаїчної моделі кристалу, тому будемо обмежуватись обговоренням тільки кінематичної теорії дифракції X-променів.

Так як падаючи на кристал X-промені розсіюються електронами атомів, то інтенсивність розсіяння залежить від числа електронів в атомі. Розсіювальну здатність атома називають фактором атомного розсіяння  $f_a$ .

$$f_a(q) = \int \rho(r)e^{iqr} dr \quad (1.1)$$

де  $\rho(r)$  це просторова електронна густина та  $\mathbf{q}$  це вектор розсіяння.

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} \quad (1.2)$$

$$|\mathbf{q}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (1.3)$$

де  $\lambda$  це довжина хвилі X-випромінювання;  $\mathbf{k}$  та  $\mathbf{k}'$  це хвильові вектори падаючої та розсіяної хвилі ( $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = 2\pi/\lambda$ ) та  $\theta$  це кут розсіяння.

Співвідношення для фактора атомного розсіяння виведене із квантово-механічних розрахунків електронної густини навколо атома, та задається (апроксимовано) наступним чином [62]:

$$f_a\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left[-b_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right] + c \quad (1.4)$$

де  $a_i$ ,  $b_i$  та  $c$  це коефіцієнти Кроммер-Манна, різні для різних атомів [63].

Для отримання інтенсивності розсіяння елементарною коміркою, необхідно врахувати розсіяння кожним атомом в комірці. Так як атоми в елементарній комірці знаходяться в різних положеннях, то існує різниця фаз між хвилями розсіяними кожним атомом (рис. 1.6). Різниця фаз між хвилями розсіяними двома атомами залежить від відносного положення атомів в елементарній комірці та напрямку розсіяння:

$$\Delta\varphi = \mathbf{q}\mathbf{r}_s \quad (1.5)$$

Тоді, структурний фактор елементарної комірки задається добре відомим співвідношенням

$$F_{cell}(q) = \sum_s f_a(q) e^{iqr_s} \quad (1.6)$$

де сума береться по всім атомам  $s$  елементарної комірки.

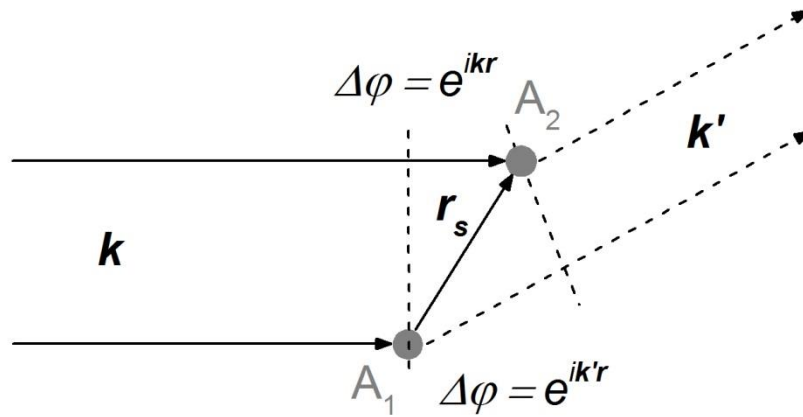


Рис. 1.6. Ілюстрація розсіяння на двох атомах ґратки.

В межах кінематичної теорії дифракції Х-променів, амплітуда розсіяння кристалом задається формулою (1.7):

$$A_{cr}(q) = F_{cell}(q) \sum_n e^{iqR_n} \quad (1.7)$$

де

$$R_n = ua_1 + va_2 + wa_3 \quad (1.8)$$

це вектор прямої ґратки;  $a_1, a_2, a_3$  це базисні вектори та  $u, v, w$  – цілі числа.

*Поняття оберненої ґратки.* Особливо корисним методом ілюстрації структури кристалів є обернена ґратка, яка поєднує в собі інформацію як про міжплощинні відстані так і про їхні кути. Обернена ґратка володіє такими ж самими елементами симетрії як і реальна ґратка кристалу. Тому, визначивши властивості оберненої ґратки можна легко отримати ті ж самі властивості і для реальної ґратки. Вектор оберненої ґратки визначається як:

$$H = hb_1 + kb_2 + lb_3 \quad (1.9)$$

де  $h, k, l$  це індекси Міллера для сімейства атомних площин в кристалі.

Реальна та обернена ґратки пов'язані між собою формулами (1.10-1.12):

$$b_1 = \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \quad (1.10)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (1.11)$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (1.12)$$

Довжина вектора оберненої ґратки задається наступним співвідношенням:

$$|\mathbf{H}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (1.13)$$

де  $d_{hkl}$  це міжплощинна відстань для двох сусідніх кристалічних площин. Для гексагональної ґратки із постійними ґратки  $a$  та  $c$ ,  $d_{hkl}$  задається як:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{4h^2 + hk + l^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (1.14)$$

Обернена ґратка будується так само, як і пряма: базисна елементарна комірка розмножується за допомогою трансляції в усі напрями на базисні вектори  $\mathbf{b}_i$ , помножені на довільні цілі числа [61, 64]. В оберненому трьохмірному просторі, кристал та його орієнтація представлені точками (вузли), кожна з яких представляє набір паралельних, рівновіддалених кристалографічних площин  $(hkl)$ , одна з яких проходить через початок координат, а наступна перетинає кристалографічні осі в  $a_1/h$ ,  $a_2/k$  та  $a_3/l$ .

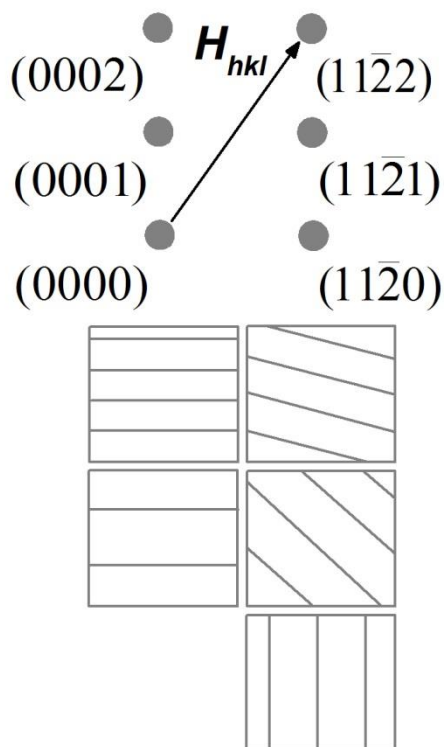


Рис. 1.7. Приклад побудови двовимірної оберненої ґратки для кількох груп кристалографічних площин [61].

Вектор оберненої ґратки  $\mathbf{H}_{hkl}$ , проведений із початку координат оберненої простору до довільного вузла  $(hkl)$  є перпендикулярним до відповідного сімейства кристалографічних площин (рис. 1.7).

### 1.5.2. Сканування в оберненому просторі.

Для вивчення відхилення від ідеальної кристалічної структури за допомогою ВРХД вимірюють положення та ширину ХДП реєструючи розсіяну інтенсивність обертаючи зразок навколо одного з кутів Ейлера або змінюючи положення детектора, тим самим варіюючи довжину та напрямок вектора дифракції (рис. 1.8).

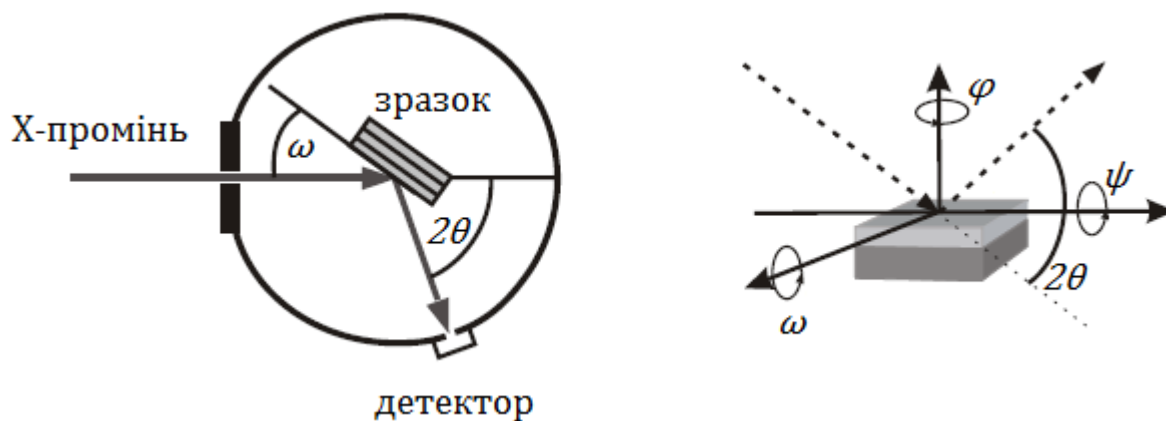


Рис. 1.8. Ілюстрація Ейлерових кутів а також кутів  $\omega$  та  $2\theta$  [57].

*Симетричне  $\omega$  сканування.* При  $\omega$  скануванні обертається лише зразок, тоді як джерело випромінювання та детектор залишаються нерухомими (рис. 1.9). Тому, дифракційні профілі отримані таким чином ще називають кривими гойдання [64].

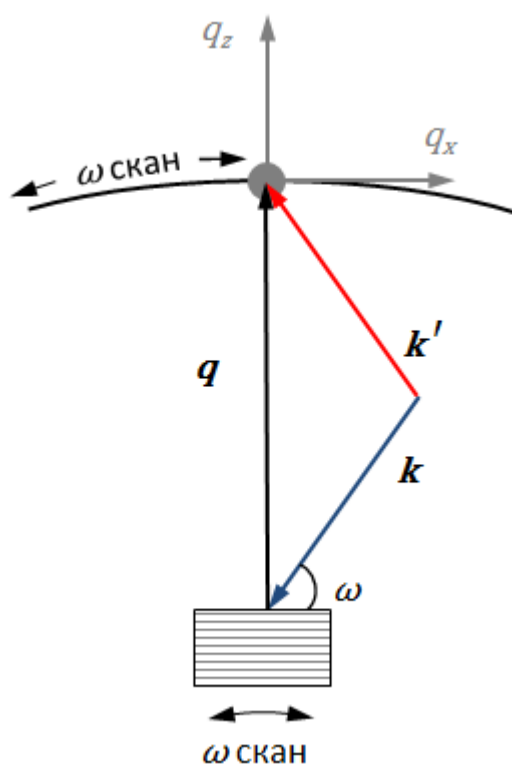


Рис. 1.9. Схематичне зображення геометрії  $\omega$  сканування. Чорними стрілками вказано напрямок сканування.

Розширення  $\omega$  ХДП є наслідком неоднорідного розподілу як нахилів блоків мозаїки так і їх латеральних розмірів. Це є справедливим як для симетричної так і для асиметричної компланарної геометрії дифракції, при якій



падаючі та дифраговані промені лежать в площині дифракції. Тому, типовою задачею яку вирішують за допомогою  $\omega$  сканування є дослідження латеральних розмірів та нахилів кристалічних блоків [59]. Вплив розмірного та орієнтаційного ефектів зручно пояснити на прикладі оберненого простору (рис. 1.10).

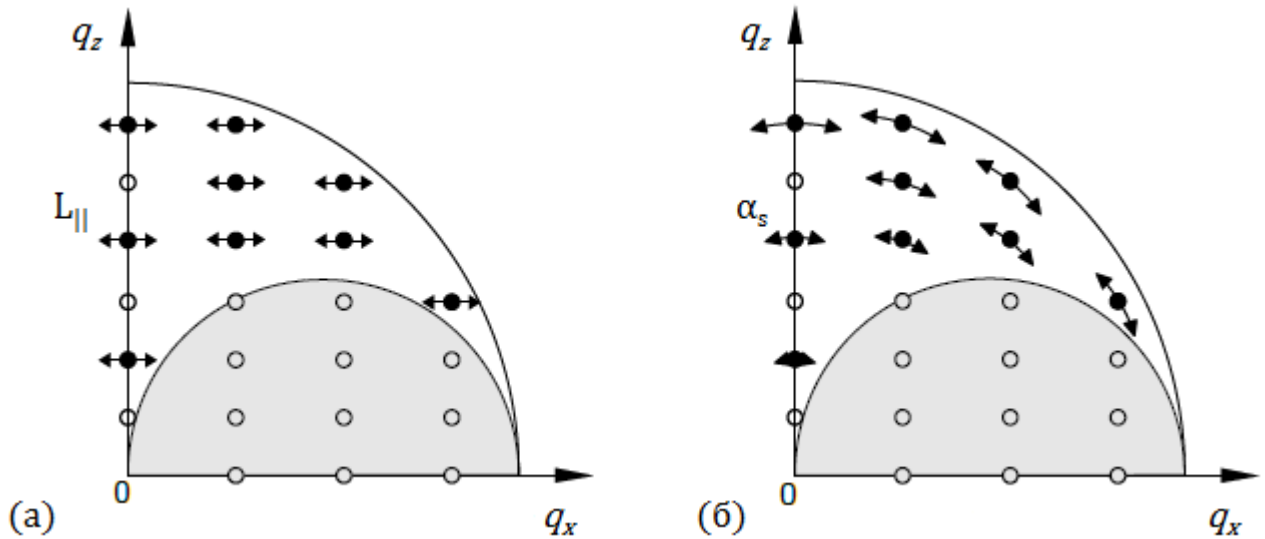


Рис. 1.10. Розширення вузлів оберненої ґратки для мозаїчного кристалу. (а) Скінченна когерентна довжина  $L_{\parallel}$  є причиною розширення вузлів вздовж осі  $q_x$ . (б) розкид нахилів кристалітів є причиною їхнього розширення вздовж кругової траєкторії  $\omega$  скану [57].

Для випадку симетричної геометрії дифракції, як  $L_{\parallel}$  так і  $\alpha_s$  розширюють вузол оберненої ґратки перпендикулярно осі  $q_z$ . Суперпозиція обох ефектів є причиною лінійної залежності розширення ХДП від порядку відбиття, та використовується для розділення обох величин. Метод був запропонований Вільямсоном-Холлом [65], та широко використовується для оцінки структурних параметрів мозаїчних наноматеріалів [58, 66, 67].

Отже, враховуючи що обидва параметри  $\alpha_s$  та  $L_{\parallel}$  які сприяють розширенню  $\omega$  ХДП є незалежними один від одного, а також що розподіл нахилів блоків мозаїки задається функцією Псевдо-Войта, величину  $\beta$  можна представити у вигляді:

$$\beta^n = \beta_L^n + \beta_\alpha^n \quad (1.15)$$

де  $\beta_L$  та  $\beta_\alpha$  це ширина на половині максимуму інтенсвності симетричного  $\omega$  ХДП пов'язана із латеральними розмірами та нахилами мозаїчних блоків [58].

$$\beta_L = \frac{0.9\lambda}{L_{\parallel} \sin(\theta)} \quad (1.16)$$

$$\beta_{\alpha} = \alpha_s \quad (1.17)$$

Підставляючи (1.16) та (1.17) в (1.15) отримуємо:

$$\beta^n = \left( \frac{0.9\lambda}{L_{\parallel} \sin(\theta)} \right)^n + \alpha_s^n \quad (1.18)$$

або, домноживши на  $\left( \frac{\sin(\theta)}{\lambda} \right)^n$ :

$$\beta^n \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^n = \left( \frac{0.9}{2L_{\parallel}} \right)^n + \alpha_s^n \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^n \quad (1.19)$$

де  $n = 1 + (1 - f)^2$ ,  $f$  це частка Лоренца в розподілі Псевдо-Войта [68].

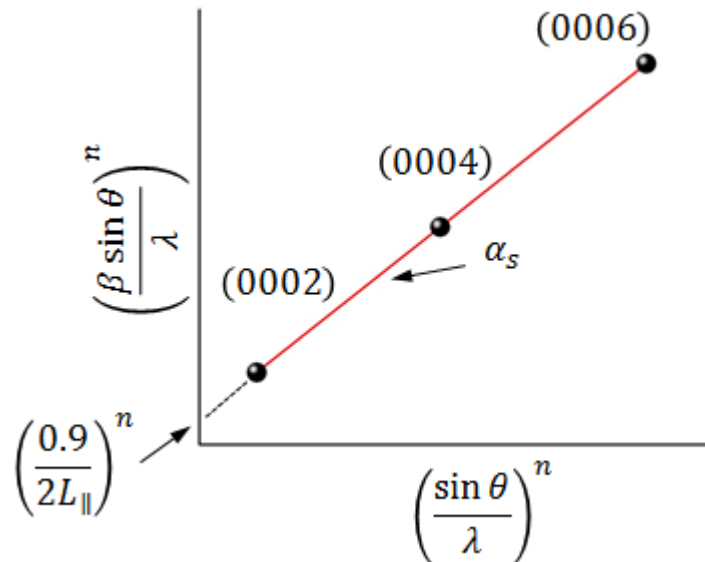


Рис. 1.11. Схематичне зображення побудови Віяльмсона-Холла для знаходження параметрів  $\alpha_s$  та  $L_{\parallel}$ .

Побудова графічної залежності  $\beta^n (\sin \theta / \lambda)^n$  від  $(\sin \theta / \lambda)^n$  для кількох симетричних  $(000l)$   $\omega$  ХДП ( $l = 2, 4, 6$ ) та його апроксимація за допомогою формули (1.19), дозволяє легко отримати величини  $\alpha_s$  та  $L_{\parallel}$ . Перетин лінійної апроксимації з віссю  $y$  пропорційний величині  $y_0 = \left( \frac{0.9}{2L_{\parallel}} \right)^n$ , тоді як значення  $\alpha_s$  знаходять із нахилу прямої лінії ( $\alpha_s^n =$  нахил прямої) (рис. 1.11).

Симетричне  $\omega/2\theta$  сканування. Задачу яку вирішують за допомогою  $\omega/2\theta$  сканування це дослідження вертикальних розмірів та середньої флуктуації мікро-деформації в кристалічних блоках.

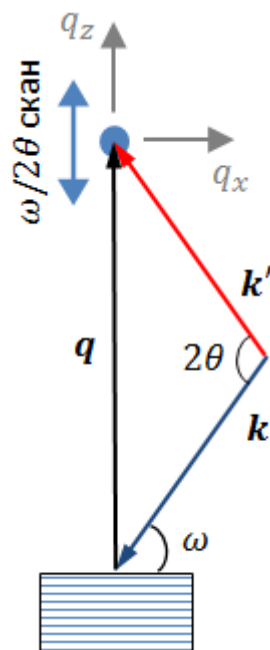


Рис. 1.12. Схематичне зображення геометрії  $\omega/2\theta$  сканування. Синьою стрілкою вказано напрямок сканування.

При  $\omega/2\theta$  скануванні зміна кута падіння  $\omega$  супроводжується в два рази більшою зміною кута між падаючим променем і напрямом, у якому спостерігається дифракція – так званий кут  $2\theta$ . Тобто, при фіксованому джерелі, детектор рухається з у два рази більшою кутовою швидкістю ніж зразок. В оберненому просторі таке сканування описує пряму, яка у симетричному випадку збігається з нормаллю до поверхні [64] (рис. 1.12).

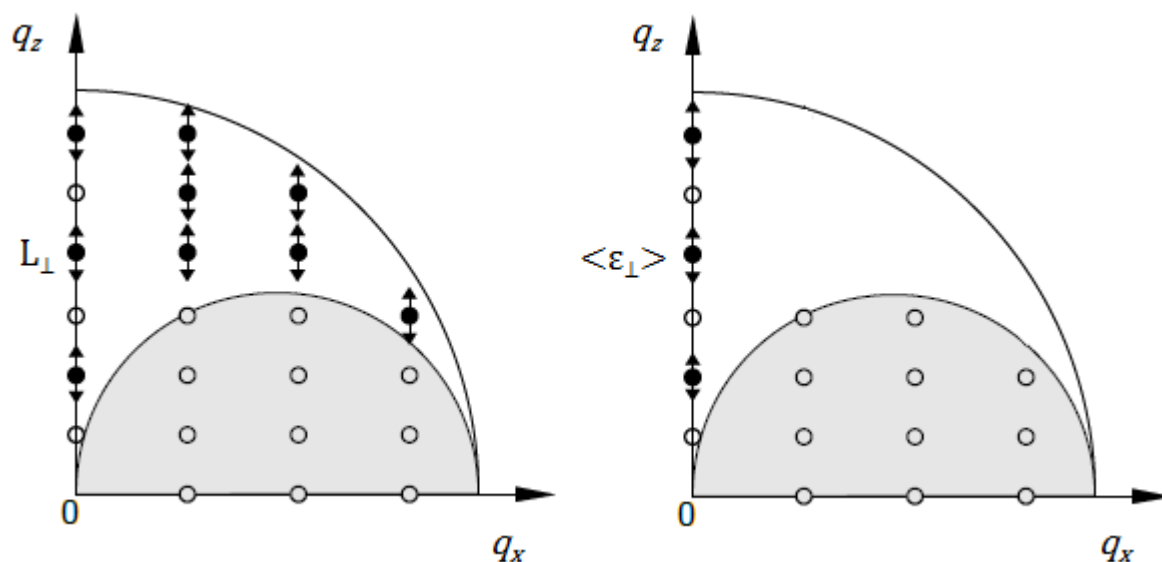


Рис. 1.13. Розширення ХДП вузлів для мозаїчного кристалу. Скінченна когерентна довжина  $L_{\perp}$  (а) та флуктуація мікро-деформації  $\langle \epsilon_{\perp} \rangle$  (б) є причинами розширення вузлів оберненої ґратки вздовж осі  $q_z$  [57].

На рис. 1.13 схематично показано, що вклад флуктуації мікро-деформації  $\langle \epsilon_{\perp} \rangle$  в розширення симетричних вузлів обереного простору залежить від порядку відбиття тоді як вклад  $L_{\perp}$ , не залежить від нього. Більше того, у симетричному випадку,  $L_{\perp}$  та  $\langle \epsilon_{\perp} \rangle$  розширюють вузол обереної ґратки вздовж нормалі до поверхні, тому напівширина симетричних  $\omega/2\theta$  ХДП складається із суперпозиції  $L_{\perp}$  та  $\langle \epsilon_{\perp} \rangle$ .

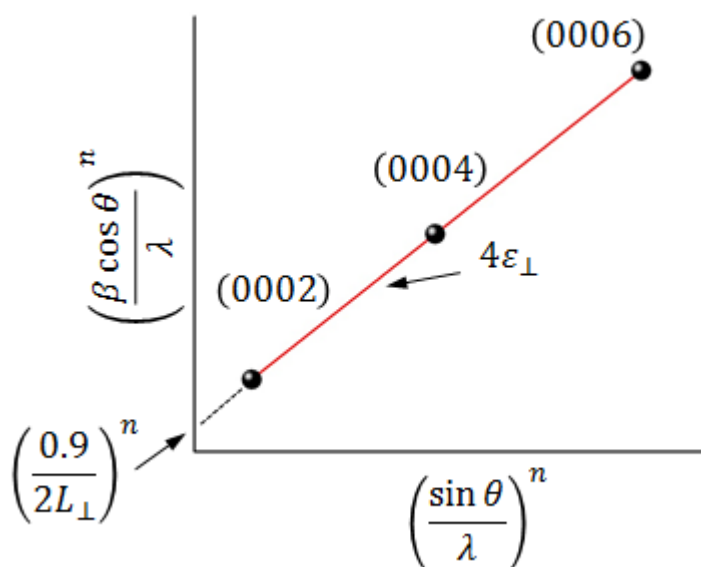


Рис. 1.14. Схематичне зображення побудови Віяльмсона-Холла для знаходження параметрів  $\langle \epsilon_{\perp} \rangle$  та  $L_{\perp}$ .

Для відокремлення параметрів  $\langle \varepsilon_{\perp} \rangle$  та  $L_{\perp}$  графічно будують експериментальну залежність  $\beta^n (\cos \theta / \lambda)^n$  від  $(\sin \theta / \lambda)^n$  для кількох (000l)  $\omega/2\theta$  ХДП, лінійну підгонку якої здійснюють за формулою (1.22) (рис. 1.14). Тут,  $\beta$  це ширина на половині максимуму інтенсивності симетричних  $\omega/2\theta$  ХДП.

Ширина на половині максимуму інтенсивності симетричного  $\omega/2\theta$  ХДП із за обмежених вертикальних розмірів мозаїчних блоків задається наступним співвідношенням [6]:

$$\beta_L = \frac{0.9\lambda}{L_{\perp} \cos(\theta)} \quad (1.20)$$

Формула (1.21) пов'язує величину  $\beta_{\varepsilon}$  із параметром  $\varepsilon_{\perp}$ :

$$\beta_{\varepsilon} = 4\langle \varepsilon_{\perp} \rangle \tan(\theta) \quad (1.21)$$

де  $\beta_{\varepsilon}$  це вклад  $\langle \varepsilon_{\perp} \rangle$  в сумарну  $\beta$ .

або, домноживши на  $\left(\frac{\cos(\theta)}{\lambda}\right)^n$ :

$$\beta^n \left(\frac{\cos \theta}{\lambda}\right)^n = \left(\frac{0.9}{2L_{\perp}}\right)^n + (4\langle \varepsilon_{\perp} \rangle)^n \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^n \quad (1.22)$$

Отже, для визначення параметрів  $L_{\perp}$  та  $\langle \varepsilon_{\perp} \rangle$  для мозаїчних плівок за допомогою побудови Вільямсона-Холла, необхідно виміряти декілька  $\omega/2\theta$  ХДП, а зокрема, декілька порядків одного і того ж відбиття. Альтернативний метод базується на кількісній оцінці мікроструктурних дефектів на основі вимірювання та підгонці тільки одного ХДП. Метод був описаний зокрема в [69] та [70], та вимагає додаткових гіпотез. В цілому, Лоренцеву та Гаусівську компоненту форми ХДП асоціюють із конкретним  $L_{\perp}$  та  $\langle \varepsilon_{\perp} \rangle$  вкладом. Прийнято, що Лоренцева компонента профілю є наслідком розмірного ефекту, тоді як Гаусівська компонента обумовлена мікро-деформацією. Фактично, вплив  $L_{\perp}$  та  $\langle \varepsilon_{\perp} \rangle$  на форму ХДП є більш складним та строго залежить від форми розподілів цих величин [71].

*Асиметричні МОП.* В асиметричній геометрії дифракції, параметри  $\alpha_S$  та  $L_{\parallel}$  розширюють вузол оберненої ґратки в різних напрямках. Так як  $\alpha_S$

розширює вузол оберненої ґратки перпендикулярно до вектора дифракції а параметр  $L_{\parallel}$  паралельно осі  $q_x$ , то їхній вклад в сумарне розширення залежить від кута нахилу кристалографічної площини відносно поверхні зразка (рис. 1.15). Тому,  $\alpha_S$  та  $L_{\parallel}$  можуть бути відокремлені використовуючи асиметричну МОП [72].

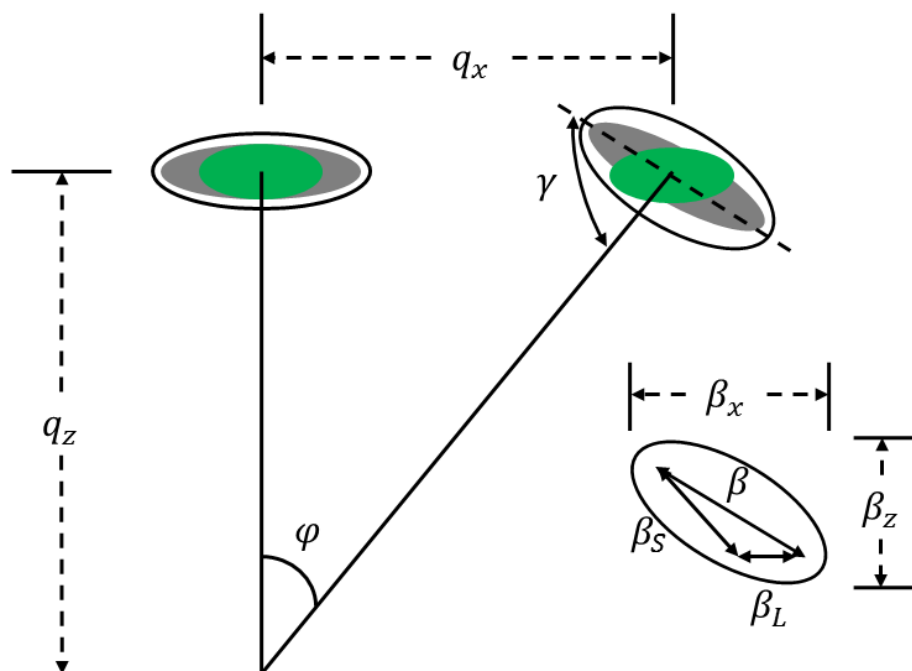


Рис. 1.15. Вплив мозаїчних параметрів на розширення вузлів оберненої ґратки. Сірим та зеленим еліпсами позначено окремо вплив нахилів та розмірів мозаїчних блоків на уширення вузлів оберненої ґратки. Чорним еліпсом зображеноа суперпозиція обох ефектів.

На рис. 1.15, схематично зображено вклад  $L_{\parallel}$  та  $\alpha_S$  в сумарне розширення вузла оберненої ґратки. Ширини на половині висоти максимуму інтенсивності для МОП охарактеризовані двома параметрами  $\beta_x$  та  $\beta_z$ . Величини  $L_{\parallel}$  та  $\alpha_S$  знайдені із співвідношень (1.23) - (1.30).

$$\frac{\beta_S}{\beta_L} = - \frac{\cos(\gamma)}{\cos(\varphi + \gamma)} \quad (1.23)$$

де  $\beta_S$  та  $\beta_L$  це розширення МОП перпендикулярно вектору дифракції та паралельно осі  $q_x$  відповідно.

Із геометрії рис. 1.15

$$\frac{\beta}{\beta_S} = - \frac{\sin(\gamma)}{\cos(\gamma)} \quad (1.24)$$

або в одиницях оберненого простору:

$$\beta = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_z^2} \quad (1.25)$$

Кути  $\varphi$  та  $\gamma$  можна подати у вигляді (1.26) та (1.27).

$$\varphi = \frac{1}{\tan\left(\frac{q_x}{q_z}\right)} \quad (1.26)$$

$$\gamma = \frac{1}{\tan\left(\frac{\beta_x}{\beta_z}\right)} \quad (1.27)$$

$$\frac{\beta_S}{\beta_L} = -\frac{\cos(\gamma)}{\cos(\varphi + \gamma)} \quad (1.28)$$

Латеральна когерентна довжина обернено латеральному розширенню асиметричної МОП:

$$L_{\parallel} = \frac{1}{\beta_L} \quad (1.29)$$

Усереднений нахил кристалічних блоків (в радіанах) зв'язаний із розширенням  $\beta_S$  формулою (1.30).

$$\alpha_S = \frac{\beta_S}{\sqrt{q_x^2 + q_z^2}} \quad (1.30)$$

### 1.5.3. Косо-симетричне $\omega$ сканування.

Насамперед, потрібно відмітити що азимутальна розорієнтація блоків мозаїки викликана крайовими дислокаціями, тому параметр  $\alpha_E$  (усереднена азимутальна розорієнтація) не може бути оцінений із симетричних  $\omega$  ХДП. Для його оцінки використовують так зване сканування в площині (in-plane) або екстраполяційний метод та косо-симетричне (некомпланарне)  $\omega$  сканування. Вимірювання в площині може бути реалізоване в трьох геометріях дифракції, а саме трансмісійній, ковзній (GID) та крайовій (edge). В трансмісійній геометрії, падаючий промінь проходить через всю товщину зразка, в тому числі і через підкладку. Але, завдяки поглинанню розсіяних хвиль підкладкою даний метод малоцікавий для дослідження тонких епітаксійних плівок. В ковзній геометрії,

паралельний пучок X-променів падає на поверхню зразка під кутом близького до критичного. Зразок обертають навколо нормалі до поверхні поки деяка перпендикулярна до поверхні кристалографічна площина не задовольняє умові Брегга. В крайовій геометрії дифракції, падаючий та дифрагований промені лежать в площині перпендикулярної до крайової поверхні зразка. Крайова площина повинна бути гладкою для уникнення розсіяння від інших кристалічних площин. Експериментальні вимірювання азимутальної орієнтації в ковзній та крайовій геометріях було показано в [73, 74] для GaN плівок. Величина  $\alpha_E$  знайдена із даних геометрій дифракції добре узгоджується із результатами, отриманих з ВРХД, вимірювань [59].

Для гетероепітаксійних плівок із мозаїчною будовою, основними параметрами що впливають на напівширину некопланарних  $\omega$  ХДП є  $\alpha_E$  та  $\alpha_S$ , тоді як варіацією інших факторів можна знехтувати. Некопланарні відбиття можуть бути доступними виводячи нормаль до поверхні з площини дифракції (рис. 1.16).

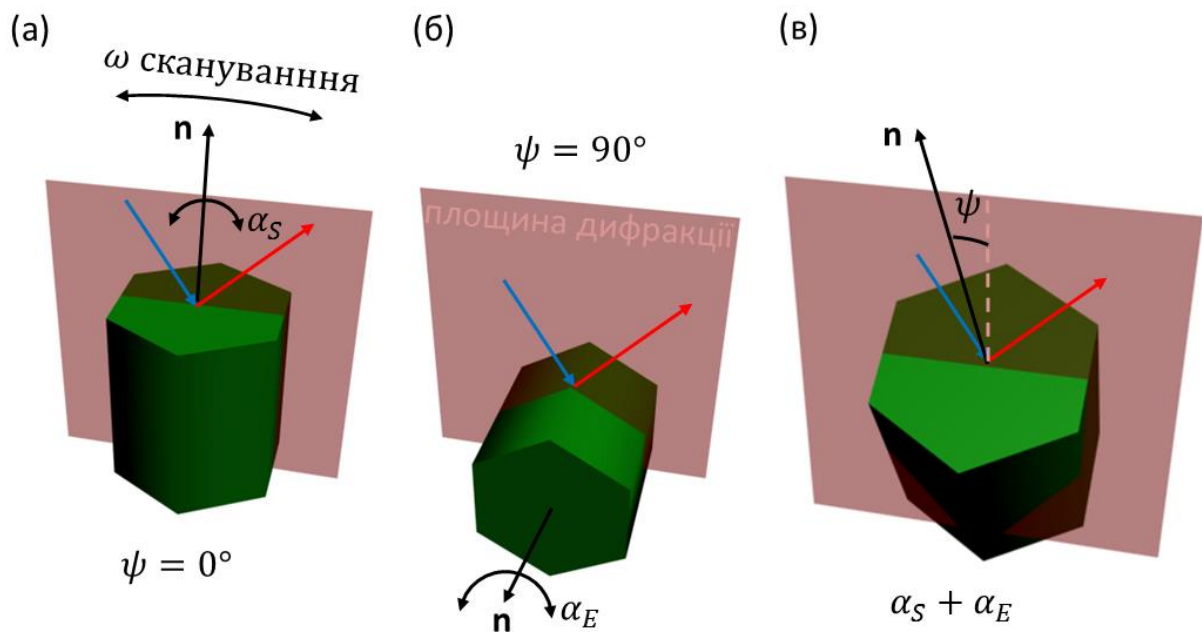


Рис. 1.16. Ілюстрація переходу від компланарної (а) до некопланарної геометрії дефракції (б, в).

Вклад  $\alpha_E$  та  $\alpha_S$  в сумарну  $\beta$  залежить від кута нахилу ( $\psi$ ) вектора дифракції для площини ( $hkil$ ) відносно нормалі до поверхні, причому  $\beta = \alpha_S$



та  $\beta = \alpha_E$  при  $\psi = 0^\circ$  та  $\psi = 90^\circ$ , відповідно. В [68], вперше запропоновано будувати експериментальну залежність  $\beta(\psi)$  для декількох некомпланарних  $\omega$  ХДП (при  $h$  або  $k \neq 0$  та  $\psi \rightarrow 90^\circ$ ), та екстраполювати  $\beta(\psi)$  до  $\psi = 90^\circ$  підбором параметрів  $\alpha_E$  та  $\alpha_S$ .

Припускаючи що розподіли для  $\alpha_E$  та  $\alpha_S$  є незалежними, результуючий розподіл можна подати у вигляді згортки кутових компонент  $\alpha_E$  та  $\alpha_S$ . В [68] чисельно показано, що сумарна півширина на половині максимуму інтенсивності добре описується згортокою двох функцій Псевдо-Войта:

$$\beta(\psi) = \{[\beta_0^E(\psi)]^n + [\beta_0^S(\psi)]^n\}^{1/n} \quad (1.31)$$

де  $\beta_0^E(\psi)$  та  $\beta_0^S(\psi)$  це напівширини на половині максимумів інтенсивності для кутових розподілів  $\alpha_E$  та  $\alpha_S$ ;  $n$  це константа що варіює між 1 та 2 та залежить від значення параметру  $f$ . Потрібно відмітити, що як результуюча так і початкові функції Псевдо-Войта, мають однакове значення  $f$ .

$$n = 1 + (1 - f)^2 \quad (1.32)$$

$$\beta_0^E(\psi) = \cos^{-1}[\sin^2(\psi)\cos(\alpha_E) + \cos^2(\psi)] \quad (1.33)$$

$$\beta_0^S(\psi) = \cos^{-1}[\cos^2(\psi)\cos(\alpha_S) + \sin^2(\psi)] \quad (1.34)$$

Постулюючи вище незалежність розподілів для  $\alpha_E$  та  $\alpha_S$ , було неявно передбачено, що окремі кристалічні блоки можуть бути нахилені та розвернені відносно нормалі до поверхні, не впливаючи один на одного. Але це не є обов'язковим, так як спосіб при якому розворот кристалічного блоку є пристосований кристалографічно, може обмежити або підсилити кристалографічний нахил відносно поверхні і навпаки. Припускаючи що ця взаємодія є експоненціальною, ефективне значення  $\beta^E$  було визначене наступним чином:

$$\beta^E(\psi) = \beta_0^E(\psi)\exp\left(-m\frac{\beta_0^S(\psi)}{\beta_0^S(0^\circ)}\right) \quad (1.35)$$

$$\beta^S(\psi) = \beta_0^S(\psi)\exp\left(-m\frac{\beta_0^E(\psi)}{\beta_0^E(90^\circ)}\right) \quad (1.36)$$

де  $m$  це параметр, що характеризує взаємозалежність між  $\alpha_E$  та  $\alpha_S$  (тобто взаємодію між дислокаціями крайового та гвинтового типу). Екстраполяція

експериментальної залежності  $\beta(\psi)$  проводиться підбором параметрів  $m$  та  $\alpha_E$  ( $\alpha_S = \beta(0^\circ)$ ).

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ I

За останні роки можна привести декілька основних праць по дослідженню 1D та тонкоплівкових структур GaN за допомогою високороздільної X-роменевої дифрактометрії, де було досліджено: неоднорідні мікродеформації в нанодротах поблизу підкладки; розподіл орієнтацій та діаметрів нанодротів; кристалографічна орієнтація нанодротів відносно Si(111) площадки, проведений розрахунок мап оберненого простору на основі теорії дифузного розсіяння для планарних структур [67, 75–78]. Але незважаючи на загальний прогрес в дослідженні таких структур, існують питання вибору методології дослідження, і тим більше розрахунок ХДП та МОП для 1D структур, які б дали чітку картину розподілу дефектів в такому матеріалі.

## РОЗДІЛ II. СТРУКТУРНІ ТА ДЕФОРМАЦІЙНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕТЕРОЕПІТАКСІЙНИХ ШАРІВ ГЕКСАГОНАЛЬНОЇ СИНГОНІЇ.

### 2.1. Вступ.

За останні роки, під тиском зниження вартості пристроїв на основі GaN, епітаксійний ріст GaN на Si(111) отримав зростаючий дослідницький інтерес [79]. У порівнянні із сапфіровими підкладками, високоякісні монокристалічні Si(111) пластини є доступними у великих розмірах та за нижчими цінами. Більше того, Si доступний із величиною питомого опору  $<10^4$  Ом·см, що набагато менше від питомого опору  $Al_2O_3$ , SiC або GaN, в яких можливе виникнення ефекту паразитної ємності в умовах високої частоти. Але, велика невідповідність параметрів ґраток ( $\sim 16.9\%$ ) та коефіцієнтів термічного розширення ( $\sim 57\%$ ) між Si та GaN є причиною великої густини дислокацій в гетероепітаксійних плівках GaN. В роботах [80, 81] показано, що під час росту GaN можливий так званий ефект травлення підкладки Si зворотнім розплавом. Цей ефект впливає на інтерфейс між двома сполуками, а саме на композиційний склад та фізичні характеристики. Під потоком  $H_2$  та при температурах  $\sim 1200$  К, атоми Si дегазуються з підкладки приводячи до утворення n-типу провідності що перешкоджає отриманню провідності p-типу. Тим не менш, попередня обробка підкладки Si за допомогою  $NH_3$  перед початком росту GaN дозволяє зменшити цей ефект. Азотування підкладки Si є самообмеженим та приводить до утворення тонкого  $Si_xN_y$  шару (декілька нанометрів) який перешкоджає дифузії атомів Si впродовж росту.

Основною складністю епітаксії GaN на Si є виникнення напруг в процесі росту GaN плівки, що в свою чергу приводить до утворення тріщин навіть при товщині плівки порядку 1 мкм. Товстий епітаксійний шар з хорошими електрооптичними структурними властивостями є необхідним для функціонування оптоелектронних пристроїв, в тому числі транзисторів. Тому, для пристроїв на основі GaN є важливим звести до мінімуму деформації.

Також, для досягнення високої рухливості носіїв, інтерфейс повинен бути бездефектним та гладким, що можна досягти для плівок товщиною більше 1 мкм. Більше того, напруги є причиною кривизни епітаксійних плівок, що створює проблеми в процесі контактної літографії. Зазвичай, кривизна GaN на Si становить порядку 2 м [82].

При гетероепітаксії, ріст починається з утворення маленьких зародків, які впродовж росту зростаються. Для GaN на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , на границях зрощення виникають напруги розтягу порядку 0.1-0.2 ГПа/мкм [83] що приводить до тріщин в плівках товщиною  $>5$  мкм. В процесі охолодження напруги зростають, та при кімнатній температурі досягають величини 0.8-0.9 ГПа/мкм. Для GaN на Si, на границях зрощення виникають напруги стиску.

В [84] було показано, що залишкові напруги залежать від концентрації домішок в плівці. Зокрема, в [85] було відзначено що легування може зменшити величину напруги розтягу в епітаксійній плівці. Якщо напруги розтягу порівняні із напругами стиску, які виникають завдяки невідповідності коефіцієнтам термічного розширення, то можна говорити про ріст товстої GaN плівки на підкладці Si без тріщин. В [85] показано, що концентрація легуючих атомів Si порядку  $5 \times 10^{18}$  в GaN та AlGaN плівці приводить до напруг розтягу порядку 0.5 ГПа/мкм. Отже, одним з підходів для отримання плівок GaN із низькими напругами є комбінація легованих шарів при низькотемпературному рості.

Використання надграткових структур розглядається як один з механізмів для зменшення густини дислокацій. В даному випадку, на інтерфейсах має місце згин дислокацій, де вони можуть рекомбінувати або бути анігільованими іншими дислокаціями. Для пониження густини дислокацій в товстій плівці GaN використовуються надграткові структури AlGaN/GaN. Більше того, надгратки можуть бути використані як брегівські відбивачі в LED структурах.

Отже, з розвитком різних підходів для вирощення GaN на Si підкладках, поява дешевих GaN пристроїв є питанням часу.

Широкий діапазон потенційних застосувань ініціювало значні зусилля для росту епітаксійних плівок із високою структурною досконалістю. В [83, 86] було продемонстровано, що вирощення низькотемпературних шарів між GaN плівкою та підкладкою знижує рівень деформації та покращує якість плівки, що в свою чергу дозволяє збільшити товщину епітаксійних плівок.

З точки зору кристалічної епітаксії, AlN-на-Si у порівнянні з GaN-на-Si має меншу невідповідність коефіцієнтів термічного розширення. У той же час, хімічні реакції між Al та Si при підвищених температурах є більш складними ніж ті, що відбуваються між Ga та Si. Ці особливості дозволяють говорити про AlN як про найбільш вигідний проміжний шар при епітаксії GaN-на-Si. Як результат, кристалічна якість та орієнтація проміжного шару AlN відіграють важливу роль для подальшого росту плівки GaN [87].

Такі структури часто описуються в рамках мозаїчної моделі кристалу. Дислокації в епітаксійних плівках сильно впливають на продуктивність пристроїв, створених на їх основі. В [88] було показано, що дислокації ведуть себе як невивипромінювальні рекомбінаційні центри, та є причиною неоднорідності інтенсивності катодолюмінесцентного випромінювання.

В даному розділі, на основі ВРХД та мозаїчної моделі, визначені структурні параметри (мікро-деформації, когерентні довжини та густини дислокацій), які безпосередньо пов'язані із параметрами мозаїки, та їх порівняння в гетероепітаксійних плівках GaN/Si(111) та GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001). Показано, що ВРХД може бути використаний як ефективний інструмент для визначення структурної якості епітаксійних плівок.

## **2.2. Рентгенівські дифракційні дослідження шарів GaN на Si(111) та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) підкладках.**

*Зразки.* Гетероепітаксійні плівки GaN товщиною ~ 1 мкм були вирощені методом молекулярної променевої епітаксії (МПЕ) на Si(111) та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) підкладках. Чотири плівки GaN були вирощені використовуючи різні буферні структури (рис. 2.1). Для зразків L1 та L2, плівки GaN були вирощені на Si(111)

підкладках із AlN буферними шарами тощиною 60 нм (L1) та 100 нм (L2). Зразки L3 та L4 були вирощені на Si(111) та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) підкладках відповідно, із проміжним буферним шаром що являє собою 5-ти періодну надгратку (НГ) AlN/GaN.

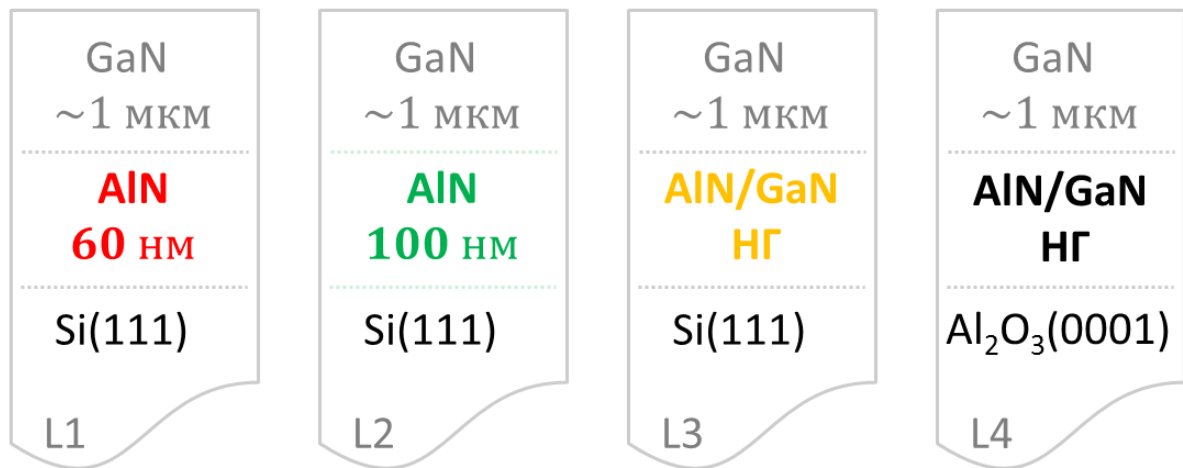


Рис. 2.1. Схематичне зображення досліджуваних зразків.

Дифракція X-променів дозволяє отримати мікроструктуру епітаксійних плівок, так як відхилення окремих областей кристалу від ідеальної будови веде до некогерентного розсіяння X-променів. Для отримання величин  $L_{\parallel}$ ,  $L_{\perp}$ ,  $N_S$  та  $\langle \varepsilon_{\perp} \rangle$  для епітаксійних плівок GaN, були поміряні та проаналізовані симетричні  $(000l)$   $\omega$  та  $\omega/2\theta$  ХДП ( $l = 2,4,6$ ).

Таблиця 2.

Значення  $\beta$  для  $(0002)$ ,  $(0004)$  та  $(0006)$   $\omega$  ХДП.

Зразок	$\beta$ (град) – $\omega$ ХДП			$\beta$ (град) – $\omega/2\theta$ ХДП		
	(0002)	(0004)	(0006)	(0002)	(0004)	(0006)
L1	0.3215	0.2836	0.2853	0.0257	0.0467	0.1249
L2	0.2338	0.2405	0.2368	0.0315	0.0606	0.1386
L3	0.2876	0.3043	0.2789	0.0318	0.0708	0.1566
L4	0.2246	0.2087	0.1567	0.0180	0.0326	0.0774

Для визначення ширини на половині висоти максимуму інтенсивності ( $\beta$ ), експериментальні ХДП були апроксимовані стандартною функцією Псевдо-

Войта, яка найбільш якісно інтерпретує форму ХДП [89]. Величини  $\beta$  наведені в таблиці 2 для всіх зразків, та порівнянні на рис. 2.2 для зразка L4.

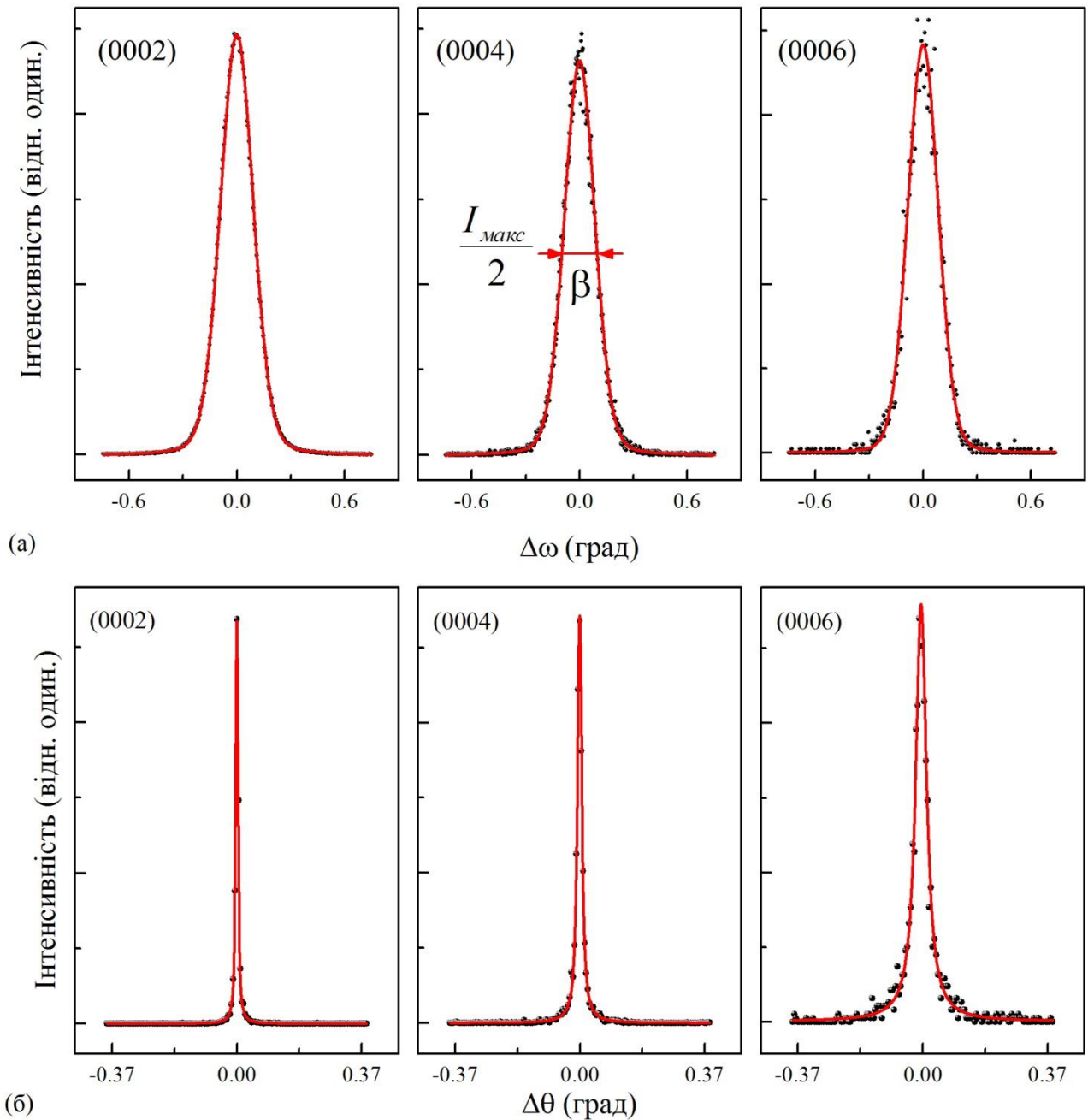


Рис. 2.2. Експериментальні (точки) та апроксимовані (червоні криві)  $\omega$  (а) та  $\omega/2\theta$  (б) ХДП для GaN (000 $l$ ) відбиттів ( $l = 2,4,6$ ) для зразка L4.

Як видно з таблиці 2 та рис. 2.3, виходячи з величини  $\beta$ , структурна якість GaN плівки для зразка L2 є найкращою серед плівок на Si підкладках. Тим не менш, параметр  $\beta$  не дає прямої інформації про вклад кожного структурного параметра в розширення ХДП.

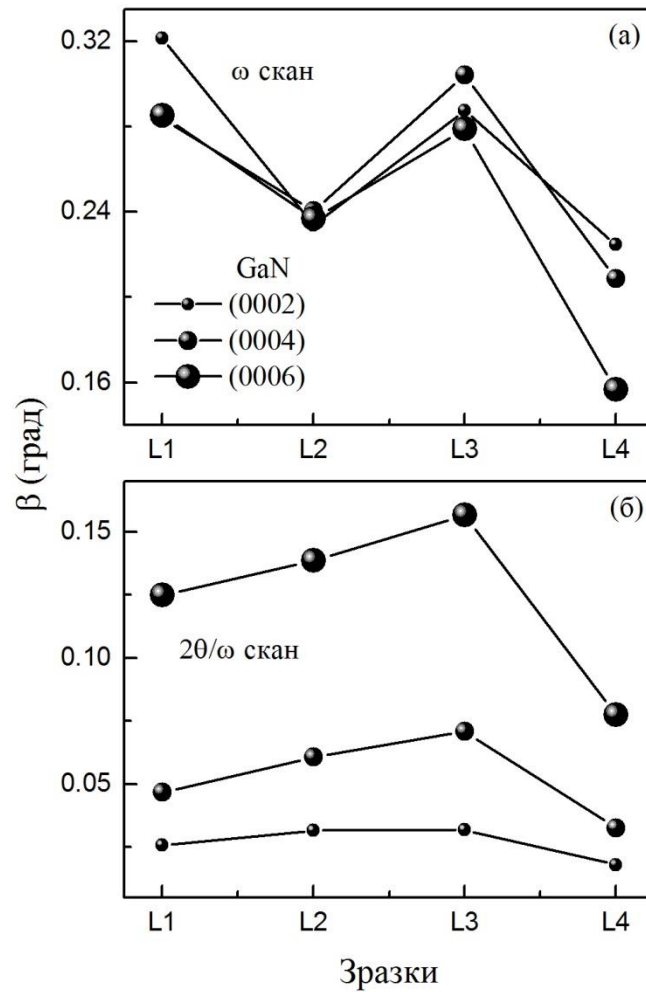


Рис. 2.3. Залежність величини  $\beta$  в плівці GaN, від типу буферного шару та підкладки для зразків L1-L4.

Латеральні розміри та нахили мозаїчних блоків в плівках GaN були оцінені методом Вільямсона-Холла. Для цього, була проаналізована напівширина на половині максимуму інтенсивності для трьох симетричних GaN (000 $l$ )  $\omega$  ХДП ( $l = 2,4,6$ ).

Побудова Вільямсона-Холла для зразків L1-L4 показана на рис. 2.4. Із нахилу та перетину лінійної залежності із віссю ординат на рис. 2.4 визначено параметри  $\alpha_s$  та  $L_{\parallel}$  для плівки GaN. Продемонстровано зменшення величини  $\alpha_s$  та збільшення латеральних розмірів мозаїчних блоків із збільшенням товщини буферного шару AlN. Також було показано зменшення величини  $\alpha_s$  та  $L_{\parallel}$  в плівці GaN на підкладці сапфіру у порівнянні із плівками GaN на підкладках кремнію (Таблиця 3).



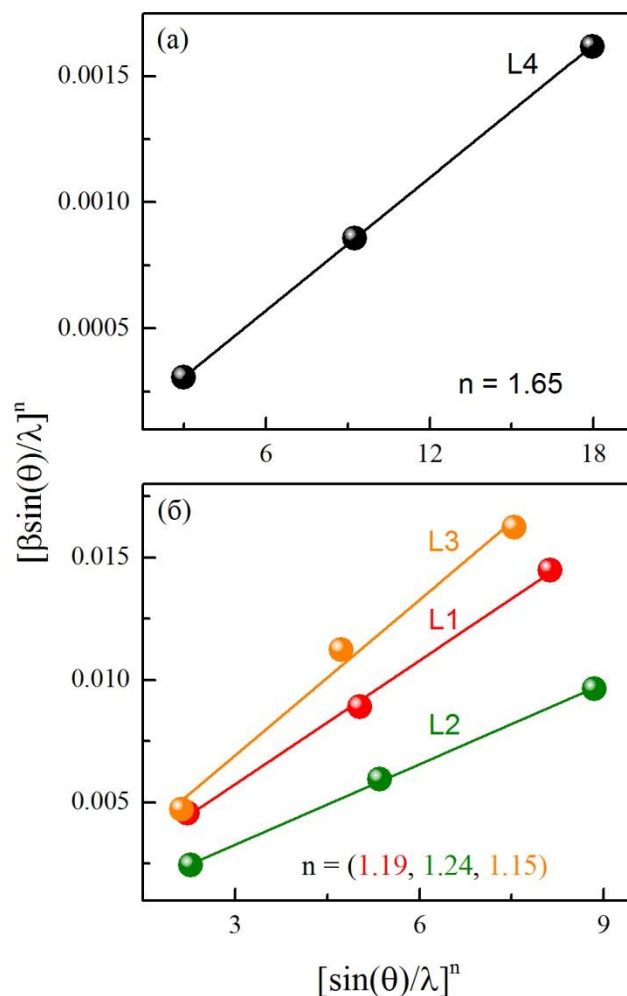


Рис. 2.4. Побудова Вільямсона-Холла для симетричних GaN (000l) ω ХДП ( $l = 2,4,6$ ), для зразків L1, L2, L3 (б) та L4 (а). Прямими лініями показана підгонка за формулою (1.19).

Для визначення флуктуації мікро-деформації  $\langle \varepsilon_{\perp} \rangle$  в плівках GaN, експериментальну побудову Вільямсона-Холла було застосовано для серії симетричних GaN (000l) ω/2θ ХДП ( $l = 2,4,6$ ) (рис. 2.5), розширення яких залежить тільки від флуктуації параметра  $\langle \varepsilon_{\perp} \rangle$  та вертикальних розмірів мозаїчних блоків  $L_{\perp}$ . В даному випадку, нахил та перетин лінійної залежності на рис.2.5 дозволяють знайти параметри  $\langle \varepsilon_{\perp} \rangle$  та  $L_{\perp}$  для GaN плівки.

Показано незначне збільшення величини мікро-деформації та зменшення вертикальних розмірів мозаїчних блоків із збільшенням товщини буферного шару AlN. Також показано зменшення величини мікро-деформації та збільшення вертикальних розмірів мозаїчних блоків в плівці GaN на підкладці сапфіру у порівнянні із плівками GaN на підкладках кремнію (Таблиця 3).

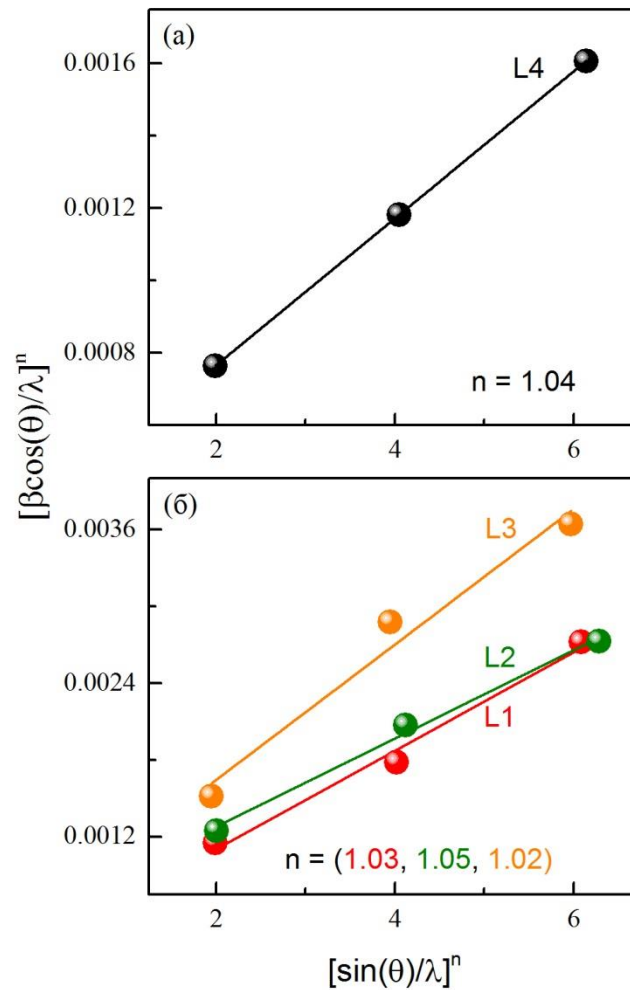


Рис. 2.5. Побудова Вільямсона-Холла для симетричних GaN (000*l*)  $\omega/2\theta$  ХДП ( $l = 2,4,6$ ), для зразків L1, L2, L3 (б) та L4 (а). Прямими лініями зображена лінійна підгонка за формулою (1.22).

Відрізняють три види проникаючих дислокацій присутніх в GaN плівках [18]: гвинтові дислокації з вектором Бюргерса,  $|\mathbf{b}_s| = c$ , в напрямку [0001]; крайові дислокації з вектором Бюргерса,  $|\mathbf{b}_e| = 1/3 \times a$ , в напрямку  $[11\bar{2}0]$ , та змішаний тип дислокацій з вектором Бюргерса,  $|\mathbf{b}_m|^2 = (1/3 \times a)^2 + c^2$ , в напрямку  $[11\bar{2}3]$ . Гвинтові дислокації а також гвинтова компонента змішаних дислокацій є причиною розширення симетричних  $\omega$  ХДП.

Враховуючи довільний розподіл дислокацій в епітаксійні плівці, густину гвинтових дислокацій, яка зв'язана з параметром  $\alpha_s$ , знаходять із наступного співвідношення [90]:

$$N_s = \frac{\alpha_s^2}{4.35b_s^2} \quad (2.1)$$

де  $b_s = 0.51851$  нм.

Для отримання усередненого значення азимутальних розворотів ( $\alpha_E$ ) мозаїчних блоків, параметри  $\beta$  для серії косо-симетричних  $\omega$  ХДП були апроксимовані за допомогою співвідношень (1.31-1.36), які задають еволюцію параметрів  $\alpha_E$  та  $\alpha_S$  для рефлексів з різним кутом  $\psi$ . Апроксимація експериментальних  $\beta(\psi)$  кривих зображена на рис. 2.6.

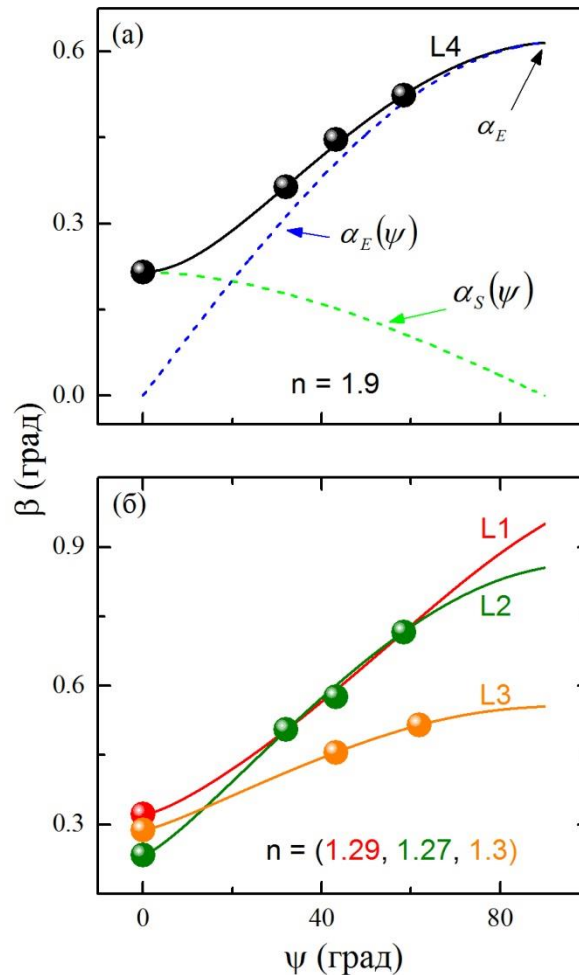


Рис. 2.6. Експериментально виміряні параметри  $\beta$  косо-симетричних  $\omega$  ХДП для серії GaN (*hkil*) відбиттів. Суцільними кривими зображені екстрапольовані  $\beta(\psi)$  криві.

На прикладі зразка L4 (рис. 2.6а) показано, що із збільшенням кута  $\psi$  величина  $\alpha_S$  спадає (штрихована крива) тоді як величина  $\alpha_E$  збільшується (пунктирна крива). На рис. 2.6б, зображені  $\beta(\psi)$  криві для GaN плівок вирощених на кремнієвих підкладці (L1, L2, L3).

Припускаючи довільний розподіл крайових дислокацій в епітаксійній плівці, густину крайових дислокацій, що зв'язана з параметром  $\alpha_E$ , знаходять із наступного співвідношення [90]:

$$N_E = \frac{\alpha_E^2}{4.35b_e^2} \quad (2.2)$$

де  $\mathbf{b}_e$  це вектор Бюргера для дислокацій крайового типу ( $|\mathbf{b}_e| = 0.31893$  нм).

Таблиця 3.

Структурні параметри для гетерепітаксійних плівок GaN на Si(111) та  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  підкладках.

	L1	L2	L3	L4
симетричні $\omega$ та $\omega/2\theta$ ХДП				
$\alpha_S$ (deg)	0.27	0.24	0.28	0.2
$N_S \times 10^9$ (см <sup>-2</sup> )	1.9	1.5	2.04	1.04
$\langle \varepsilon_{\perp} \rangle \times 10^{-4}$	2.4	2.5	3.06	1.35
$L_{\parallel}$ (нм)	198	$\infty$	290	200
$L_{\perp}$ (нм)	539	269	331	478
косо-симетричні $\omega$ ХДП				
$\alpha_E$ (deg)	0.95	0.86	0.56	0.62
$N_E \times 10^{10}$ (см <sup>-2</sup> )	6.21	5.03	2.16	2.65
m	0.39	0.16	0.17	0.05

Зйомка МОП навколо симетричного (0002) та асиметричного ( $10\bar{1}5$ ) рефлексів (рис. 2.7), дозволяє з високою точністю знаходити як латеральний ( $a$ ) так і вертикальний ( $c$ ) параметри ґратки.

Вектор дифракції  $q_{hkl}$  зв'язаний із міжплощинною відстанню та параметрами  $a$  та  $c$  формулами (2.3)-(2.6):

$$q_{hkl} = \sqrt{q_x^2 + q_z^2} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (2.3)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{4h^2 + hk + k^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (2.4)$$

Для симетричної МОП  $h = k = 0$ :

$$\sqrt{q_x^2 + q_z^2} = \frac{l}{c} \quad (2.5)$$

У випадку асиметричної МОП:

$$\sqrt{q_x^2 + q_z^2} = \sqrt{\frac{4h^2 + hk + k^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (2.6)$$

Далі, після знаходження  $a$  та  $c$ , були розраховані латеральна  $\varepsilon_{\parallel}$  та вертикальна  $\varepsilon_{\perp}$  компоненти макро-деформації в плівках GaN.

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (2.7)$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{c - c_0}{c_0} \quad (2.8)$$

де  $a_{GaN} = 0.31893$  нм та  $c_{GaN} = 0.51851$  нм – еталонні параметри ґратки для гексагонального кристалу GaN.

Продемонстровано, що GaN плівки у всіх зразках характеризуються  $\varepsilon_{\parallel}$  розтягу, із найнижчим рівнем деформації для зразка L3 (Таблиця 4).

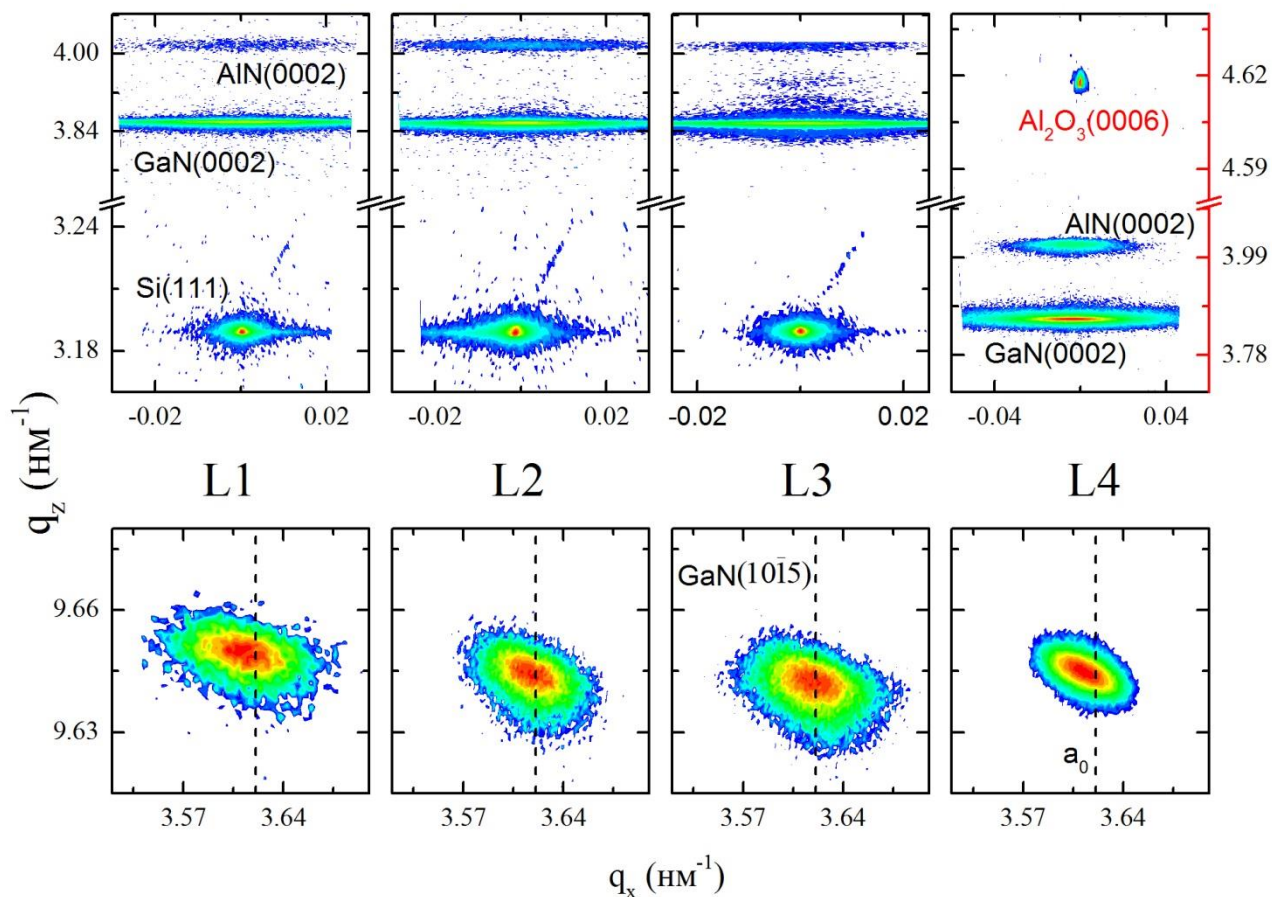


Рис.2.7. Експериментальні (0002) та (10 $\bar{1}5$ ) МОП для зразків L1-L4. Штрихованими лініями вказане  $Q_x$  положення для ідеального GaN.

В таблиці 4 представлені параметри ґратки та величини деформації отриманих із симетричних (0002) та асиметричних (10 $\bar{1}5$ ) МОП.

Таблиця 4.

Параметри ґраток та макро-деформація  $\epsilon_{\parallel}$  в GaN плівках для зразків L1-L4.

Зразок	c (нм)	a (нм)	$\epsilon_{\parallel} \times 10^{-3}$
L1	0.51816	0.31996	3.23
L2	0.51842	0.31938	1.4
L3	0.51856	0.31903	0.33
L4	0.51843	0.31952	1.86

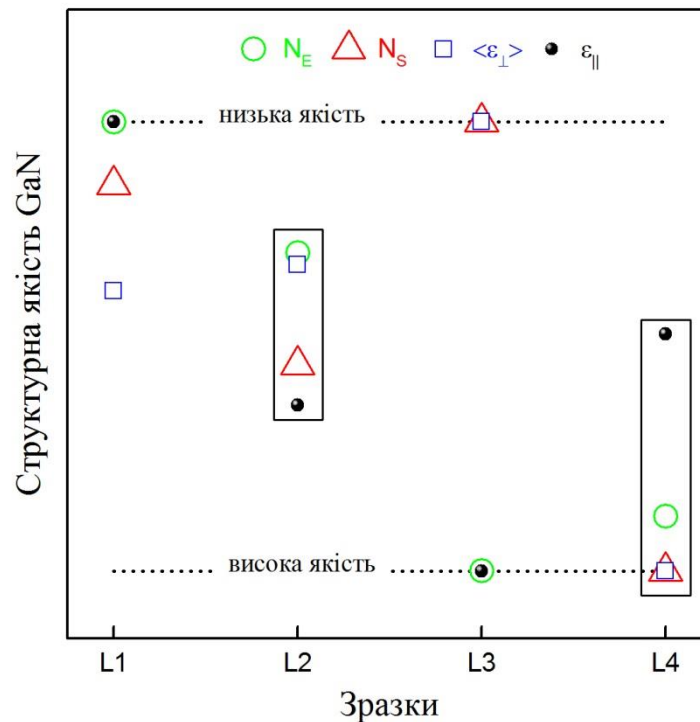


Рис. 2.8. Порівняльна структурна характеристика GaN плівок L1-L4 вирощених на Si(111) та  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  підкладках.

На рис. 2.8 зображена порівняльна характеристика структурної якості GaN плівок вирощених на Si(111) та  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  підкладках. Порівняння здійснено на основі чотирьох основних структурних параметрів:  $N_E$ ,  $N_S$ ,  $\langle \epsilon_{\perp} \rangle$  та  $\epsilon_{\parallel}$ . Показано, що структурна якість GaN плівки вирощеної на  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  підкладці із НГ AlN/GaN у якості буферного шару (зразок L4) є найвищою. Суперечливою є якість GaN плівки для зразка L3 (GaN/Si(111)) (із таким же самим AlN/GaN НГ буферним шаром що й для зразка L4), для якого значення параметрів  $N_S$  та  $\langle \epsilon_{\perp} \rangle$  є найвищими, тоді як  $N_E$  та  $\epsilon_{\parallel}$  є найнижчими. Також продемонстровано, що із збільшенням товщини AlN буферного шару (від 60 нм до 100 нм), структурна якість GaN/Si(111) плівки зростає.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ II

Структурні параметри епітаксійних плівок GaN вирощених за допомогою МПЕ на Si(111) та  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  підкладках були вивчені за допомогою різних геометрій дифракцій на основі ВРХД. Продемонстровано, що буферні шари

AlN вирощені на підкладках Si(111) суттєво впливають на подальший ріст GaN плівок, та можуть покращити їхні структурні властивості. Густина дислокацій порядку  $10^9 \text{ см}^{-2}$  та  $10^{10} \text{ см}^{-2}$  можуть бути отримані для  $\sim 1$  мкм GaN/AlN/Si(111) плівок. Було встановлено, що використання відносно товстих буферних шарів AlN є більш прийнятним при епітаксії GaN та приводить до покращення структурних параметрів. Плівка GaN вирощена на буферному шарі AlN товщиною 100 нм характеризується оптимальними структурними параметрами серед усіх зразків із Si підкладкою.

Отримані результати показують, що проміжний буферний шар та тип підкладки відіграють важливу роль для отримання високоякісних плівок GaN при МПЕ рості.



## РОЗДІЛ III. НАНОДРОТИ GaN НА Si(111) ПІДКЛАДКАХ

### 3.1. Вступ.

Важливим аспектом в якому 1D гетероструктури відрізняються від планарних аналогів це пружні граничні умови: в той час як тонкі плівки є латерально напруженими відносно підкладки вздовж осі росту, в нанодротах існує можливість латеральної релаксації деформації. Це відкриває можливість для інтеграції класів матеріалів, які через велику невідповідність ґраток не можуть бути реалізованими для планарних систем [91].

За останні декілька років було опубліковано лише декілька робіт присвячених дослідженню деформації в НД. В [67], оцінка макро- та мікро-деформації в GaN НД була проведена за допомогою дифракції X-променів і було встановлено відсутність макро-деформації в НД. У порівнянні із самоіндукованими GaN НД [67], експоненційна релаксація макро-деформації була показана для витравлених GaN НД на кремнієвих та сапфірових підкладках [92, 93]. Також, експоненційний спад середньоквадратичної деформації вздовж самоіндукованих GaN НД був врахований для опису ХДП в [75]. Більше того, в [94] був проведений теоретичний аналіз релаксації пружної енергії в НД з різною геометрією на підкладках із різною невідповідністю параметрів ґратки, враховуючи експоненційний спад деформації.

В даному розділі теоретично досліджено вплив мікро- та макро-деформацій в GaN НД на кутовий розподіл інтенсивності розсіяного X-випромінювання. Розрахунок проведений на основі кінематичної теорії дифракції X-променів та припускаючи експоненційний спад індукованої підкладкою деформації вздовж НД. Розрахунок ХДП був проведений для нанодротах з різним товщинним розподілом деформації. Показано, що форма  $(0002) 2\theta/\omega$  ХДП визначається деформацією на інтерфейсі НД/підкладка та глибиною релаксації деформації. Також показано, що макро-деформація веде до кутового зміщення ХДП, тоді як мікро-деформація є причиною симетричного та асиметричного розширення ХДП. Враховуючи всі параметри

мікро- та макро-деформаційних профілів, досягнута хороша кореляція між розрахованим та експериментальним ХДП для GaN НД на Si(111) підкладці.

Показана тісна кореляцію між параметрами азотування Si підкладки та кристалографічним упорядкування НД. Продемонстровано, що умови зародження а також азимутальна орієнтація НД обумовлені структурною анізотропією Si-N наночастиці.

### **3.3. ВРХД аналіз розподілу деформацій в нанодротах GaN вирощених на підкладках Si(111).**

*Зразки.* GaN НД були вирощені на Si(111) підкладках за допомогою молекулярно-променевої епітаксії з плазмовою активацією (МПЕПА) в системі Riber Compact 21. Перед початком росту, підкладки Si(111) були хімічно витравлені для видалення оксидів а також піддані відпалу в ростовій камері до появи чіткої  $7 \times 7$  RHEED картини (картина дифракції швидких електронів). Далі, підкладки були виставлені під потоком азоту впродовж 30 хв. Температура азотування ( $T_{nit}$ ) підкладки була  $\sim 850^\circ\text{C}$  та  $\sim 150^\circ\text{C}$  для зразків S1 та S2 відповідно. В результаті процесу азотування, тонкий Si-N шар був вирощений на поверхні Si підкладки. Наприкінці, при температурі підкладки  $760^\circ\text{C}$  був ініційований ріст GaN. Час росту НД був порядку 120 хв при потоках Ga та N  $3.9 \text{ nm хв}^{-1}$  та  $6 \text{ nm хв}^{-1}$ , відповідно. Також, додатково були азотовані ще дві Si(111) підкладки при  $T_{nit} \sim 150^\circ\text{C}$  та  $T_{nit} \sim 850^\circ\text{C}$  для зразків S3 та S4, але без подальшого росту GaN (рис. 3.1).

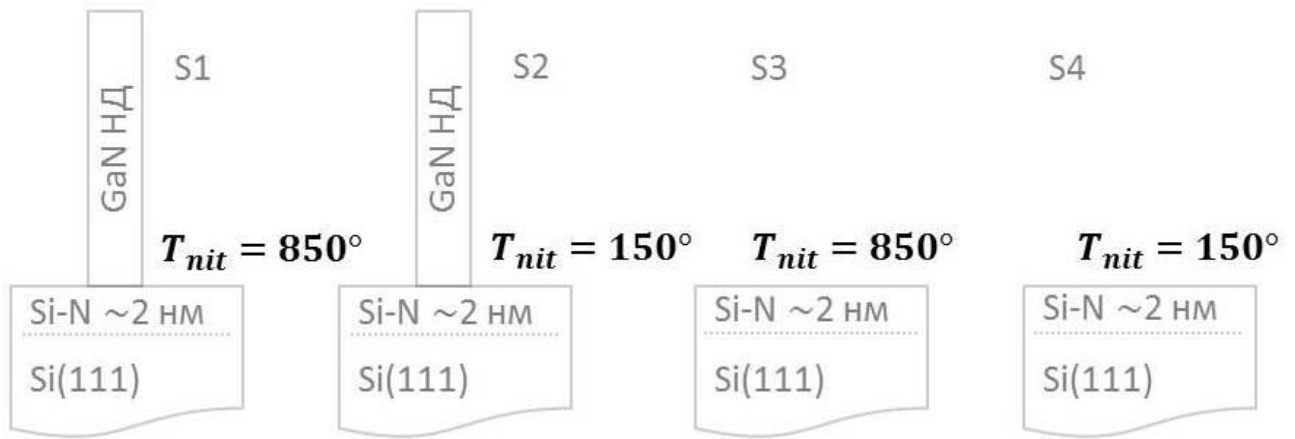


Рис. 3.1. Схематичний опис досліджуваних зразків.

Велика невідповідність параметрів ґраток між GaN та Si є причиною значної деформації на інтерфейсі НД/підкладка. Так як НД обмежений вільними поверхнями, то деформація пружно релаксує на бокових гранях НД по мірі віддалення від підкладки, як показано схематично на рис. 3.2. В залежності від розглядуваного об'єму НД, ми розділили деформацію на дві групи: макро-деформація ( $\varepsilon^I$ ) та мікро-деформації ( $\varepsilon^{II}$  та  $\varepsilon^{III}$ ). Макро-деформація  $\varepsilon^I$  це інтегральна деформація по всьому зразку. З іншого боку, деформації  $\varepsilon^{II}$  та  $\varepsilon^{III}$  це деформація в обмеженій частині НД та деформація на рівні елементарної комірки, відповідно. НД із великим відношенням довжина/діаметр є переважно деформованим в області інтерфейсу НД/підкладка, тому можна припустити про відсутність  $\varepsilon^I$  в таких НД. Як показано на рис. 3.2б, ми визначаємо  $\varepsilon^{II}(t)$  як середню деформацію по діаметру НД на глибині  $t$  (3.1), тоді як  $\varepsilon^{III}(t)$  це флуктуація деформації відносно  $\varepsilon^{II}(t)$  (3.2):

$$\varepsilon^{II}(t) = \frac{c_{max}(t) + c_{min}(t)}{2c_0} - 1 \quad (3.1)$$

$$\varepsilon^{III}(t) = \frac{c_{max}(t) - c_0}{c_0} - \varepsilon^{II}(t) = \varepsilon^{II}(t) - \frac{c_{min}(t) - c_0}{c_0} \quad (3.2)$$

де  $c_0 = 0.51851$  нм – параметр ґратки для об’ємного гексагонального кристалу GaN;  $c_{min}(t)$  та  $c_{max}(t)$  – мінімальне та максимальне відхилення параметра ґратки від  $c_0$  вздовж діаметра НД на глибині  $t$ .

Деформаційні профілі  $\varepsilon^{II}(t)$  та  $\varepsilon^{III}(t)$  вздовж НД визначені із припущення експоненційного спаду деформації [75, 92–94]:

$$\varepsilon^{II/III}(t) = \varepsilon_0^{II/III} e^{-\frac{t}{L_R}} \quad (3.3)$$

де  $L_R$  – глибина релаксації деформації;  $\varepsilon_0^{II/III}$  – деформація на інтерфейсі НД/підкладка та  $t$  це товщина НД.

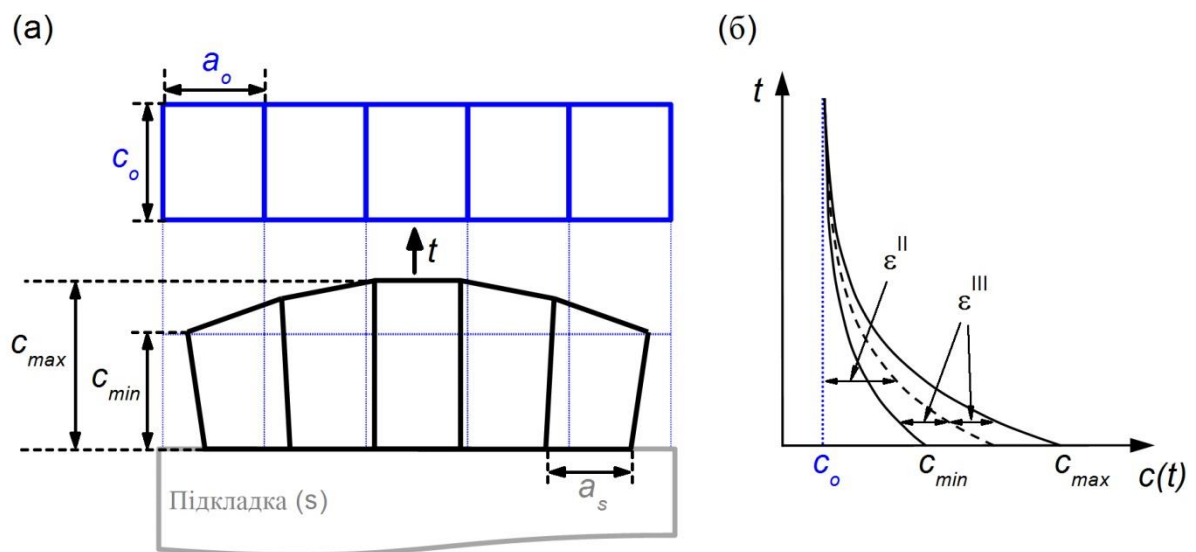


Рис. 3.2. Схематичне зображення деформаційного стану НД. Деформація на вершині та на інтерфейсі НД/підкладка (а), а також вертикальний параметр ґратки як функція висоти НД (б). Тут показано випадок деформації розтягу в НД вздовж осі  $c$  (чорна лінія) у порівнянні із недеформованим НД (синя лінія).

Щоб отримати інформацію про розподіл деформацій в НД GaN, була виконана проста підгонка  $(0002) 2\theta/\omega$  ХДП на основі кінематичної теорії дифракції Х-променів. Відхилення вертикального параметра ґратки від еталонного значення приводить до варіації довжини вектора розсіяння  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{in} - \mathbf{k}_{out}$  (де  $\mathbf{k}_{in}$  та  $\mathbf{k}_{out}$  – хвильові вектори падаючої та розсіяної Х-хвиль, відповідно). Згідно з геометричними умовами процесу розсіяння, для симетричних відбиттів довжина вектора  $\mathbf{q}$  зв’язана із кутом падіння  $\theta$  наступним співвідношенням [20]:

$$|\mathbf{q}| = 2|\mathbf{k}| \sin(\theta) \quad (3.4)$$

Враховуючи умову Брегга  $2d_{(000l)} \sin(\theta) = n\lambda$ , ми можемо представити довжину вектора розсіяння пропорційним параметру ґратки  $c(t)$ :

$$|\mathbf{q}|^{(h=k=0)} = q_z = \frac{nl}{c(t)} \quad (3.5)$$

де  $n$  – порядок дифракції.

Таким чином, із (3.4) та (3.5) видно, що варіація параметра  $c(t)$  вздовж НД є джерелом кутового розкиду розсіяної інтенсивності що задається формулою (3.6), де інтенсивність  $I(q)$  отримана сумуванням амплітуд розсіяння від кожної кристалічної комірки НД:

$$I(q) = \left| \sum_j^N F_j \exp\left(-2\pi i q_z (t_j + u(t))\right) \right|^2 \quad (3.6)$$

де  $F_j$  – структурний фактор кристалічної комірки на глибині  $t_j$ ;  $N$  – кількість кристалічних комірок та  $u(t) = \langle u(t) \rangle \pm \delta u(t)$ . Тут,  $\langle u(t) \rangle = \varepsilon^{\parallel}(t) \cdot c_0$  та  $\delta u(t) = \varepsilon^{\parallel\parallel}(t) \cdot c_0$  – відхилення параметра ґратки  $c(t)$  від  $c_0$ , викликане деформацією  $\varepsilon^{\parallel}(t)$  та  $\varepsilon^{\parallel\parallel}(t)$ , відповідно.

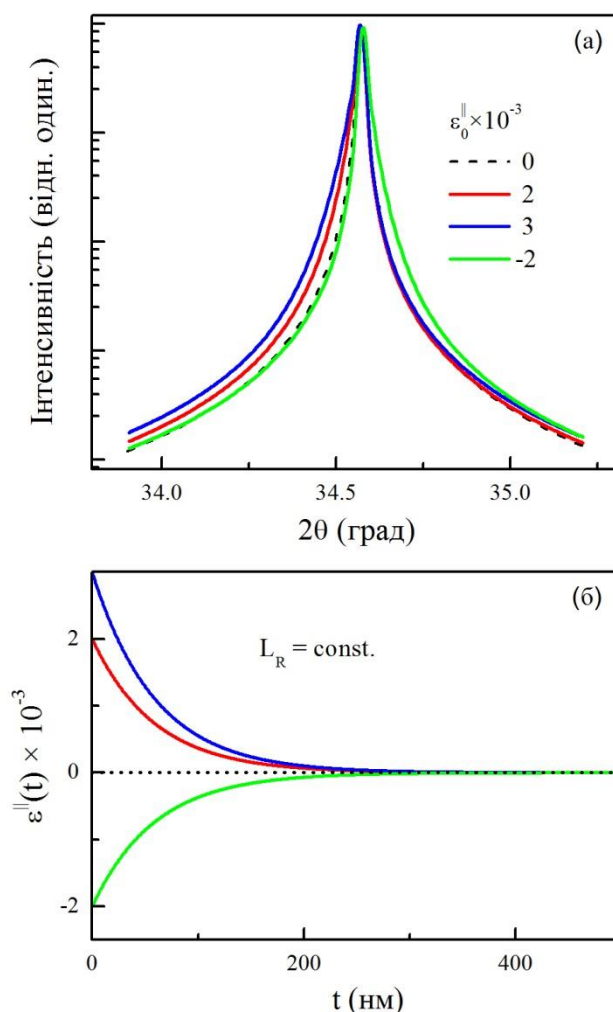


Рис. 3.3. (а) Вплив величини деформації на інтерфейсі НД/підкладка ( $\varepsilon_0^{\parallel}$ ) на форму (0002)  $2\theta/\omega$  ХДП для GaN НД. (б) Деформаційні профілі використані для розрахунку ХДП. Штрихованою кривою показано ХДП при відсутності деформацій.

Різні типи деформацій приводять до специфічних змін форми ХДП. На рис. 3.3, ми демонструємо розраховані (0002)  $2\theta/\omega$  ХДП для масиву НД GaN товщиною 500 нм під впливом тільки мікро-деформації  $\varepsilon^{\parallel}(t)$ . Показано вплив початкової деформації  $\varepsilon_0^{\parallel}$  (викликаній невідповідністю ґраток на інтерфейсі НД/підкладка) та глибини релаксації  $L_R$  (що залежить від діаметра НД) на форму ХДП. При  $L_R = \text{const}$  показано, що збільшення величини  $\varepsilon_0^{\parallel}$  веде до асиметричного розширення ХДП, тоді як знак деформації (деформація розтягу чи стиску) визначає напрямок розширення. Так само, на рис. 3.4, при  $\varepsilon_0^{\parallel} = \text{const}$  показано, що величина  $L_R$  є додатковим джерелом асиметричного розширення ХДП. Більше того, при  $L_R$  що перевищує певне критичне значення

(для конкретного співвідношення довжини та діаметра НД), можна говорити про присутність макро-деформації  $\varepsilon^I$ , що також проявляється у кутовому зсуві ХДП. Отже, величину  $\varepsilon^I$  можна безпосередньо оцінити із величини зсуву ХДП. Асиметричне розширення та зсув ХДП для НД GaN експериментально показано в [92, 93].

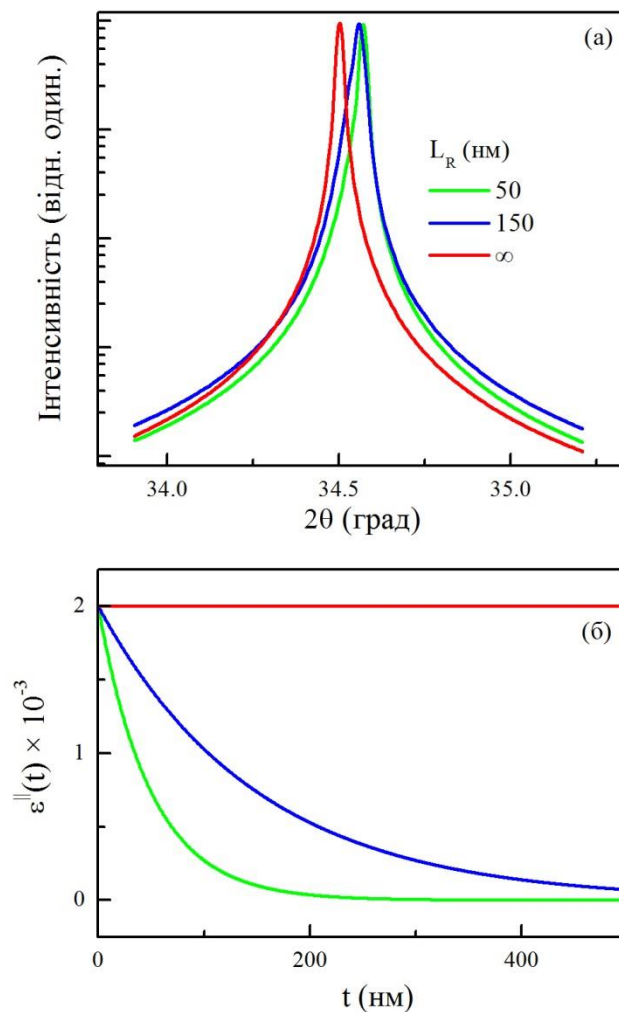


Рис. 3.4. Вплив глибини релаксації деформації ( $L_R$ ) на форму (0002)  $2\theta/\omega$  ХДП для НД GaN. На вставці показані деформаційні профілі використані для розрахунку ХДП.

Далі було проаналізовано вплив мікро-деформації  $\varepsilon^{\parallel\parallel}(t)$  на форму ХДП. При  $L_R = const$  та  $\varepsilon_0^{\parallel} = 0$ , ми розраховали (0002)  $2\theta/\omega$  ХДП для масиву НД GaN товщиною 500 нм під впливом тільки мікро-деформації  $\varepsilon^{\parallel\parallel}(t)$ . На рис. 3.5 показано, що збільшення величини  $\varepsilon^{\parallel\parallel}(t)$  приводить тільки до симетричного розширення ХДП. Потрібно відмітити, що коалесценція НД та різні спотворення ґратки мають сильний вплив на деформаційні профілі  $\varepsilon^{\parallel\parallel}(t)$  [75,

78]. Фактично, всі види деформації не є незалежними, та нелінійна зміна  $\varepsilon^{III}(t)$  приводить до появи деформації  $\varepsilon^{II}(t)$ . Більше того, збільшення глибини релаксації  $L_R$  для мікро-деформації  $\varepsilon^{II}(t)$  веде до появи макро-деформації  $\varepsilon^I(t)$ . Отже, для підгонки експериментальної ХДП для НД GaN необхідно врахувати як макро-деформацію так і профілі розподілу мікро-деформацій.

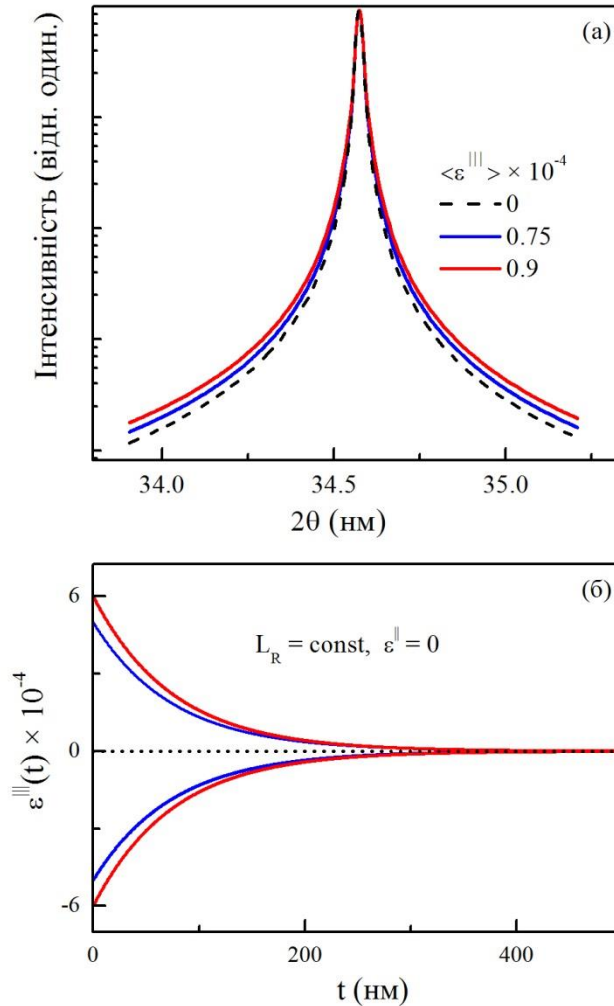


Рис. 3.5. Розраховані (0002)  $2\theta/\omega$  ХДП для НД GaN під впливом мікро-деформації  $\varepsilon^{III}(t)$ . Профілі розподілу деформації  $\varepsilon^{III}(t)$  використаних для розрахунку показані на вставці. Штрихованою кривою показано ХДП при відсутності деформацій

Додатково, структурна якість НД GaN (а саме визначення параметрів  $\alpha_S$ ,  $L_{\parallel}$ ,  $L_{\perp}$  та  $\langle \varepsilon^{III} \rangle$ ) була оцінена на основі  $\omega$  та  $\omega/2\theta$  ХДП за допомогою побудови Вільямсона-Холла для (0002), (0004) та (0006) GaN відбиттів [19, 58]. Для зразків S1 та S2, отримані значення  $L_{\parallel} \sim 9 \pm 2$  нм та  $L_{\perp} \sim 290 \pm 10$  нм, а також  $\alpha_S \sim 2.7 \pm 0.1^\circ$  та  $\langle \varepsilon^{III} \rangle \sim 5 \times 10^{-5}$ . З кутового положення асиметричних GaN(10 $\bar{1}$ 5) та Si(224) МОП (рис. 3.6), ми робимо висновок про майже



повністю релаксований стан НД GaN на макро рівні ( $R = (\Delta\theta_{exp}/\Delta\theta_{bulk}) \cdot 100\% \approx 99\%$ ). Тут,  $\Delta\theta_{exp}$  та  $\Delta\theta_{bulk}$  це експериментально виміряна та розрахована з еталонних даних різниця в кутовому положенні між GaN(10 $\bar{1}$ 5) та Si(224).

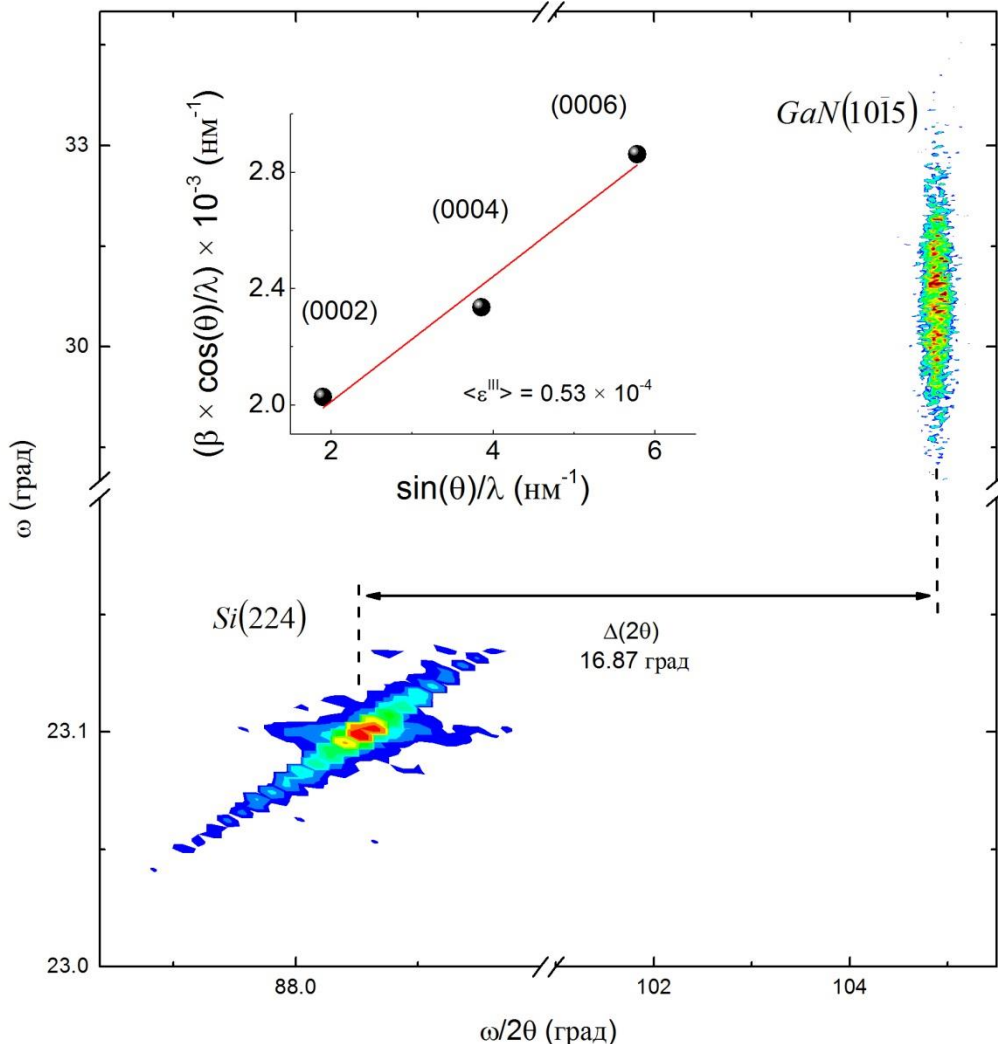


Рис. 3.6. Асиметричні МОП навколо GaN(10 $\bar{1}$ 5) та Si(224) відбиттів. На вставці зображена побудова Вільямсона-Холла для симетричних (000 $l$ )  $\omega/2\theta$  ХДП ( $l = 2,4,6$ ).

Далі, беручи до уваги розподіл НД по діаметрам були розраховані (0002)  $2\theta/\omega$  ХДП для всього ансамблю НД GaN. Ми використали підхід запропонований в [75], де ХДП від кожного НД множиться на  $D^2$  (де  $D$  – діаметр НД) та кількість НД із таким діаметром. Експериментальна та розраховані (0002)  $2\theta/\omega$  ХДП для НД GaN показані на рис. 3.7. Розраховані ХДП під впливом тільки  $\varepsilon^{III}(t)$  та  $\varepsilon^{II}(t)$  (синя та зелена криві відповідно) представлені разом із ХДП в якій враховано вплив всіх типів деформації

(червона крива). Показано, що для хорошої підгонки експериментальної  $2\theta/\omega$  ХДП, обидва компоненти мікро-деформації повинні бути враховані. Більше того, відсутність зсуву максимуму інтенсивності свідчить про відсутність макро-деформації  $\varepsilon^I$ , що добре узгоджується із результатом отриманий із МОП (рис. 3.6). Велика асиметрія червоної ХДП свідчить про значну деформацію  $\varepsilon^{II}(t)$  розтягу в НД GaN в околі НД/підкладка.

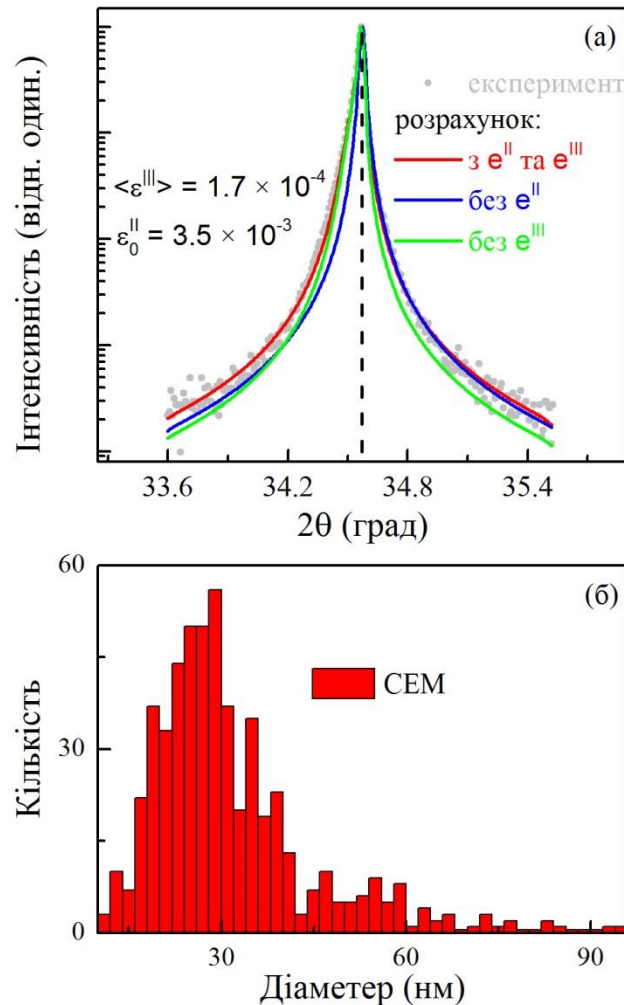


Рис. 3.7. (а) Експериментальна та розрахована  $(0002) 2\theta/\omega$  ХДП для НД GaN. Штрихованою лінією показано еталонне положення для GaN на  $2\theta$  осі. (б) Розподіл НД по діаметрам отриманий із зображень СЕМ.

Із підгонки отримано значення глибини релаксації  $L_R$  що в 1.4 разів більша за діаметр НД. Величина  $\varepsilon^{II}(t)$  пропорційна  $10^{-3}$ , що добре узгоджується із результатами показаних в [75, 92, 93]. Висота НД GaN  $\sim 400$  нм отримана з підгонки ХДП добре узгоджується із даними СЕМ аналізу. Середнє значення мікро-деформації  $\langle \varepsilon^{III}(t) \rangle \sim 1.7 \times 10^{-4}$  близька до величин представлених в [67,

78] для НД GaN на Si(111) підкладках. Отже, у порівнянні із стандартною побудовою Вільямсона-Холла що основана на півширині  $2\theta/\omega$  ХДП (яка дає тільки середні значення  $L_{\perp}$  та флуктуації мікро-деформації), розрахунок ХДП дозволяє отримати макро-деформацію та товщинні профілі мікро-деформацій а також більш точні значення довжин НД.

### **3.4. Кореляція між кристалографічною орієнтацією самоіндукованих нанодотів GaN і особливостями азотування підкладки Si(111).**

Механізм азимутальної кристалографічної орієнтації самоіндукованих НД GaN на Si(111) підкладках є актуальним питанням зважаючи на великий інтерес до інтеграції III-нітридних та кремнієвих технологій.

На рис. 3.8 показані дві можливі азимутальні орієнтації комірок GaN(0001) відносно Si(111), при яких невідповідність ґраток складає  $\sim 17\%$  (орієнтація I) та  $\sim 4.1\%$  (орієнтація II). В загальному, орієнтація I відповідає планарним плівкам GaN на Si, тоді як орієнтація II була показана для самоіндукованих НД GaN вирощених на Si(111) підкладці з проміжним тонким Al(Ga)N буферним шаром [76]. Ці результати добре корелюють з двома азимутальними орієнтаціями планарних AlN [95, 96] на Si(111).

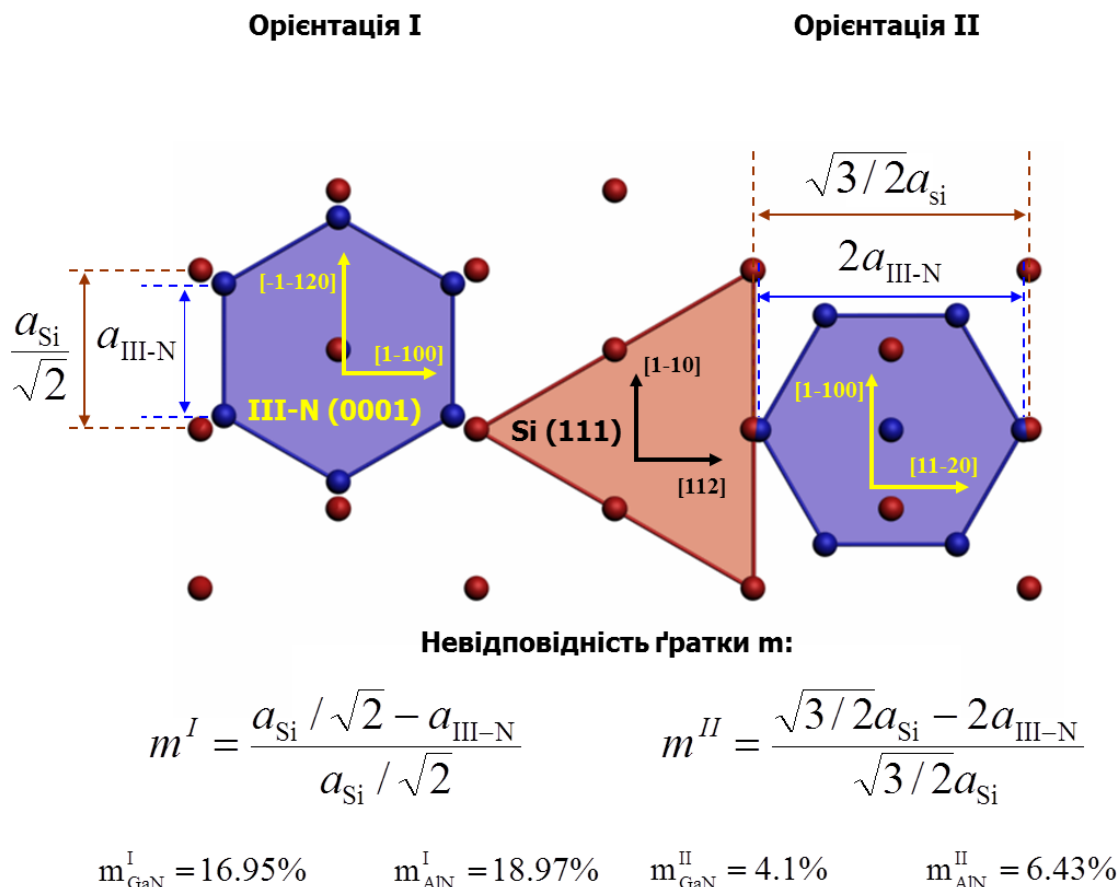


Рис. 3.8. Схематичне зображення інтерфейсних площин III-N(0001) та Si(111) для: орієнтації I з невідповідністю ґратки  $\sim 17\%$  для GaN та  $\sim 19\%$  для AlN; орієнтації II з невідповідністю ґратки  $\sim 4.1\%$  для GaN та  $\sim 6.4\%$  для AlN.

Також, орієнтація I була продемонстрована для самоіндукованих НД GaN вирощених безпосередньо на Si(111) підкладці без проміжних буферних шарів [97, 98]. Показано, що тонкий Si-N шар утворюється між GaN та підкладкою [97–99]. Більше того, процес азотування підкладки має сильний вплив на розподіл азимутальних орієнтацій НД GaN [98] та на властивості GaN плівок [99, 100]. Отже, механізм відповідальний за азимутальну кристалографічну орієнтацію самоіндукованих GaN НД на Si(111) підкладці з AlN та Si-N буферними шарами, а також роль попереднього азотування Si підкладки перед початком росту НД вимагає більш детального вивчення.

З метою визначення кристалографічної орієнтації НД GaN відносно Si(111) підкладки, були поміряні дифракційні X-променеві полюсні фігури для Si(220) та GaN( $10\bar{1}2$ ) відбиттів (рис. 3.9). Узгодженість напрямків GaN[ $11\bar{2}0$ ]

та  $\text{Si}[1\bar{1}0]$  на полюсній фігурі для зразка S1 (рис. 3.9б) відповідає орієнтації I на рис. 3.8. На рис. 3.8а показано, що для зразка S2 азимутальна орієнтація НД GaN довільна, із слабкими широкими максимумами. Отже, GaN НД є кристалографічно орієнтовані та довільно розподілені при високих та низьких температурах азотування Si підкладок, відповідно.

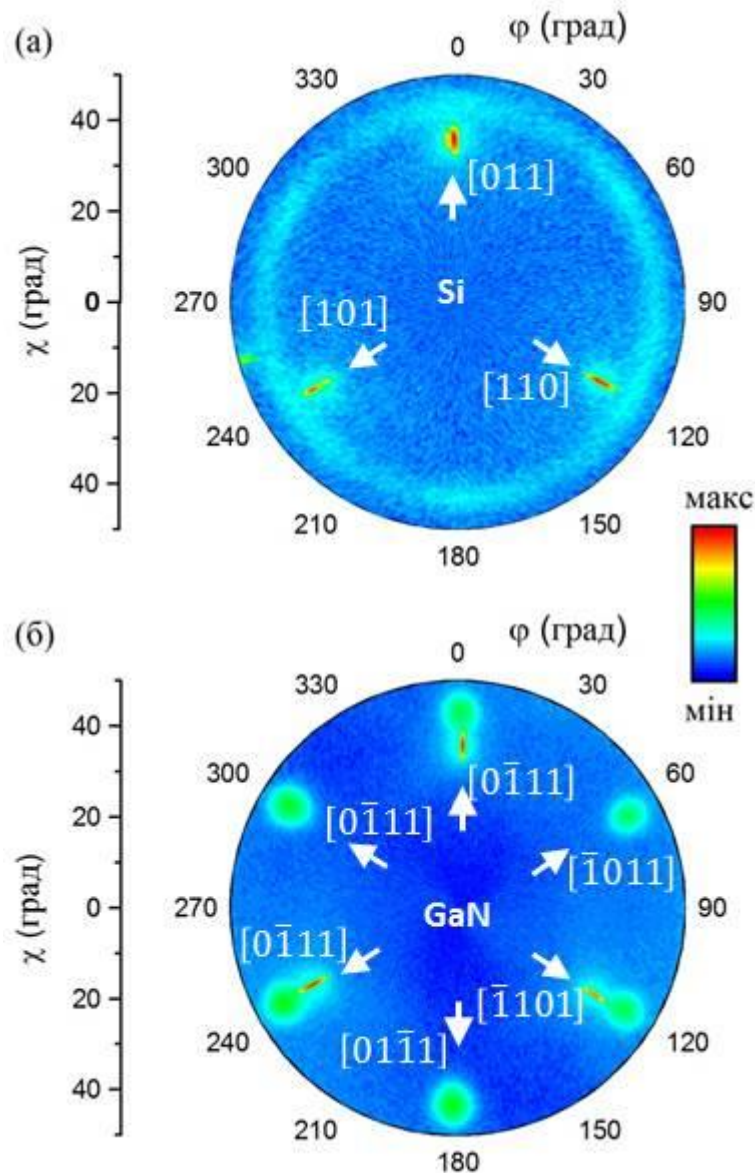


Рис. 3.9. Дифракційні X-променеві полюсні фігури навколо  $\text{Si}(220)$  та  $\text{GaN}[11\bar{2}0]$  відбиттів для зразків S2 (а) та S1 (б).

На SEM зображеннях (рис. 3.10) показана варіація поверхневої густини НД для зразків S2 та S1, що становить  $200 \text{ НД/мкм}^{-2}$  для 19% покриття та  $250 \text{ НД/мкм}^{-2}$  для 30% покриття, відповідно. Розкид діаметрів НД описується логнормальним розподілом з максимумом  $\sim 27 \text{ нм}$ , як для зразка S2 так і для

зразка S1, що узгоджується добре з результатами ВРХД. Швидке перетворення Фур'є (2D FFT) СЕМ зображень (вставки, рис. 3.10) чітко ілюструє зміни дальнього порядку НД на підкладці з ростом температури азотування. В першому випадку (зразок S2), всі напрямки на підкладці є рівноймовірними, тоді як в другому випадку (зразок S1) – ймовірність локації НД вздовж шести радіально симетричних напрямків суттєво зростає. Це означає що особливості азотування підкладки визначають процес упорядкування НД.

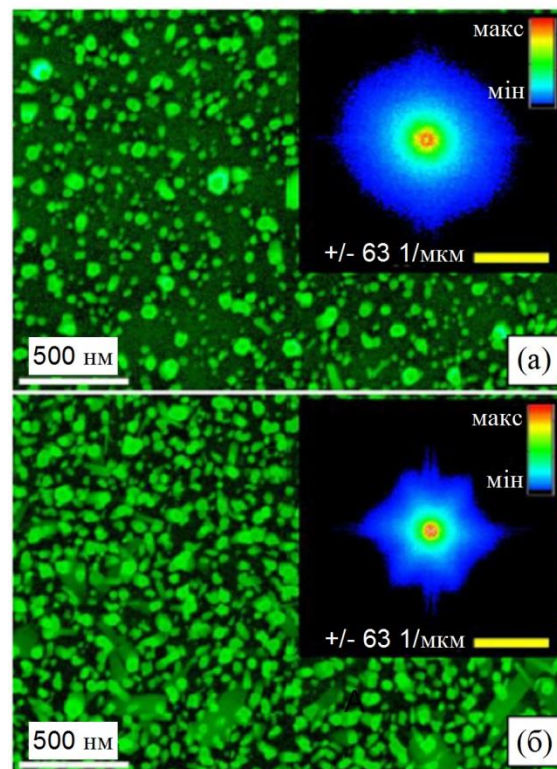


Рис. 3.10. Контрастні СЕМ зображення НД GaN для зразків S2 (а) та S1 (б). На вставках показано 2D FFT відповідних СЕМ зображень.

Далі, на рис. 3.11 показана еволюція морфології Si(111) поверхні в залежності від температури азотування підкладки. Вихідна кремнієва підкладка до початку епітаксії характеризується шорсткістю поверхні  $\sim 0.2$  нм (рис. 3.11а). Після низькотемпературного азотування, поверхня Si(111) покрита наноструктурованим Si-N шаром (рис. 3.11б). Поява слабких терас перпендикулярно до напрямку Si[11 $\bar{2}$ ], може бути пояснено анізотропією розподілу зарядів на Si(111)–7 $\times$ 7 поверхні [101], а також особливостями реакції підкладки із атомами азоту при низькій температурі [102].

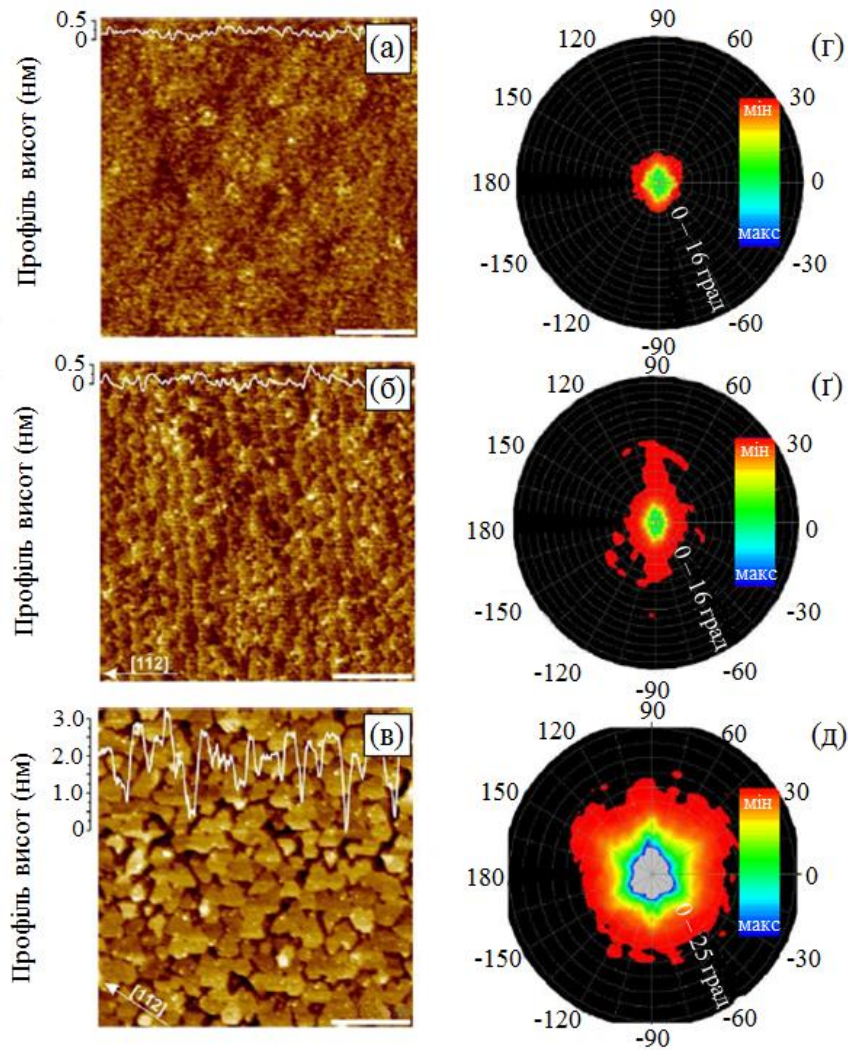


Рис. 3.11. АСМ зображення підкладок: Si(111) до початку епітаксії (а), для зразка S3 (б) та зразка S4 (в). Типові поверхневі поперечні перерізи показані як білі лінії. Відповідні 3D гістограми нормалей до поверхні показані на г-д. Азимутальні та радіальні дані відображають орієнтацію розворотів та нахилів відносно нормалі до поверхні.

Радикальні трансформації поверхні спостерігаються після високотермічної обробки поверхні Si підкладки (рис. 3.11в). Поверхня підкладки покрита трикутними Si-N плато із латеральними розмірами  $\sim 150 \pm 50$  нм, відокремлені вузькими каналами  $\sim 2$  нм в глибину та від  $\sim 10$  до  $\sim 90$  нм в ширину. Форма плато характеризується фрагментами плоских граней з кутами між гранями  $60$  та  $120^\circ$ , кристалографічно зв'язаних з кремнієвою підкладкою. Показано, що Si-N плато строго направлені вздовж кристалографічного напрямку Si $[11\bar{2}]$ . Це добре узгоджується з результатами в [103, 104] де була досліджена взаємодія атомів N з чистою поверхнею Si(111) –  $7 \times 7$  при високій температурі. Гістограми нормалей до поверхонь плато

зображені на рис. 3.11д. Нахили плато лежать переважно в межах  $0 - 7^\circ$ . Для зразка S4 спостерігається чітка шестигранна, а також прояв трьохгранної (центральна частина гістограми) симетрії азимутальних орієнтацій нормалей (рис. 3.11д), як наслідок кристалографічної симетрії плато. Для зразка S3 нахил нормалей не перевищує  $2^\circ$ , з хвостами (до  $5^\circ$ ) пов'язаними із анізотропією терас (рис. 3.11г). Отже, при низькій температурі, азотування Si(111) –  $7 \times 7$  поверхні є поступовим (шар за шаром), тоді як при високій температурі азотування, на поверхні Si підкладки з'являються анізотропно-орієнтовані Si-N плато.

Отже, порівнюючи результати представлені на рис. 3.10а та рис. 3.11г, можна зробити висновок що на гладкій поверхні Si-N (S3) зародження та орієнтація НД GaN є довільною (хаотичною). Навпаки, симетрія гістограми на рис. 3.11д та 2D FFT на рис. 3.10б дозволяє зробити припущення про тісний зв'язок між симетрією структурованої поверхні Si-N та симетрією розподілу НД GaN на поверхні підкладки. Більше того, детальне 3D мапування поверхні зразка S2 із зрізаними НД (рис. 3.12) показує ідентичну орієнтацію граней НД. Отже, локалізація НД свідчить про те, що Si-N плато є привілейованими місцями зародку НД.

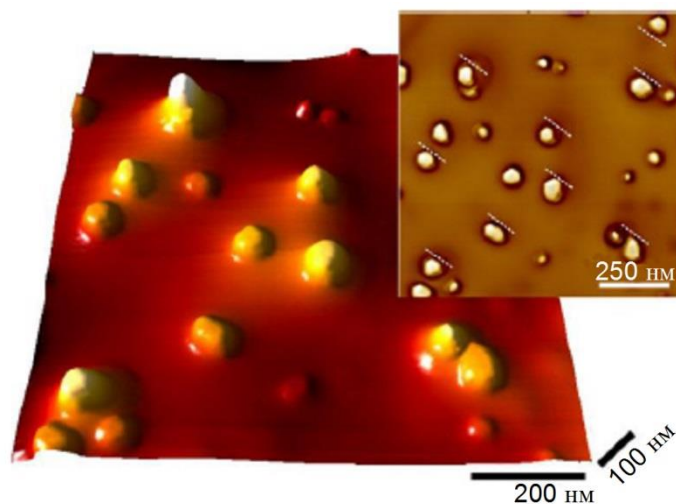


Рис. 3.12. 3D АСМ зображення зрізаних НД GaN на зразку S1. На вставці показано фазово-контрастні зображення АСМ. Паралельні білі штриховані лінії показані як направляючі для демонстрації такої ж орієнтації граней НД.



На нашу думку, ключовим моментом впорядкованого зародку НД є присутність впорядкованих Si-N плато які приводять до спільної для всіх НД азимутальної орієнтації а також до анізотропії їхньої густини на підкладці. Дійсно, в умовах надлишку азоту найбільш важливим є кінетика атомів галію, які стікаючись до границь Si-N плато утворюють плоско-гранні 2D зародки. Ці фрагменти ростуть в напрямку до центра плато через механізм пошарового росту (step-flow mechanism) із збереженням локальної гексагональної симетрії.

Незалежність розмірів НД від особливостей Si-N шару підтверджує що перехід від 2D до вертикального росту залежить тільки від термодинамічних умов (параметрів росту). Але їхня просторова орієнтація залежить переважно від геометричних параметрів Si-N шару.

Дійсно, при високотемпературному азотуванні поверхні підкладки, орієнтація граней Si-N плато співпадає із орієнтацією НД GaN (напрямок  $\text{Si}[11\bar{2}]$ ), а отже, напрямок GaN $[11\bar{2}0]$  відповідає напрямку Si $[1\bar{1}0]$  (орієнтація I, рис. 3.8). При низькотемпературному азотуванні поверхні підкладки, немає жодних привілейованих місць зародку НД на гладкій поверхні Si-N, що приводить до довільної азимутальної орієнтації НД GaN. Більше того, середній рівень мікро-деформації в НД GaN є незалежним від їхньої азимутальної орієнтації. Це також свідчить про те що Si(111) підкладка не впливає на азимутальну кристалографічну орієнтації НД.

Щоб з'ясувати роль Si-N шару, далі будемо обговорювати особливості росту GaN та AlN на Si(111) підкладці. Як згадано вище, дві можливі кристалографічні орієнтації росту AlN були спостережені. Безпосередній ріст III-N шарів на Si є причиною утворення Si-N буферного шару на інтерфейсі, через високу реактивність Si та N [105]. Так як енергія зв'язку Al-N є набагато вищою ніж енергія зв'язку Ga-N [106], ми припускаємо що “чисті” AlN/Si та AlN/SiN/Si інтерфейсні області можуть бути сформовані впродовж осадження AlN на поверхню Si. Але, тільки GaN/SiN/Si інтерфейс сформований впродовж осадження GaN на Si поверхню. Для “чистого” AlN/Si інтерфейсу, азимутальна кристалографічна орієнтація AlN відносно Si(111) відповідає напрямку

мінімальної невідповідності ґраток  $\sim 6.4\%$  (орієнтація II). Формування Si-N буферного шару веде тільки до азимутальної кристалографічної орієнтації I як для GaN так і AlN. Саме тому ми спостерігаємо дві азимутальні орієнтації для GaN НД із AlN буфером [76], так і для епітаксійних плівок [96] та 2D AlN [95] осаджених безпосередньо на Si(111).

Ріст III-N шарів на попередньо азотованих Si підкладок виключає можливість реакції між III-N та Si атомами, так як Si-N грає роль дифузійного бар'єру. Як результат, тільки азимутальна орієнтація I може бути спостережена як для GaN так і для AlN на SiN/Si підкладках. Існують багато гіпотез про вплив Si-N шару на азимутальну кристалографічну орієнтацію самоіндукованих GaN НД [76, 97–99, 107]. Більшість з них оснований на кристалічність, стехіометрію або неоднорідність  $\text{Si}_3\text{N}_4$  шару. Безумовно, що Si-N шар сформований при високих температурах азотування Si є сумішшю кристалічної та аморфної фази. Тим не менш, як було показано в [108], кристалічний  $\text{Si}_3\text{N}_4$  шар має бути аморфізований для забезпечення зародку GaN НД. Це ускладнює пояснення зв'язку кристалографічної орієнтації Si підкладки та GaN НД через аморфний Si-N шар. На нашу думку, незважаючи на дуже тонкий Si-N шар ( $\sim 2$  нм), Si(111) не впливає на просторовий розподіл самоіндукованих GaN НД. Тільки особливості морфології Si-N поверхні може впливати на просторовий розподіл самоіндукованих GaN НД, утворюючи привілейовані місця зародку НД на Si-N поверхні.

### ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ III

В даному розділі проведено теоретичний аналіз впливу мікро- та макро-деформацій на симетричні  $(0002) 2\theta/\omega$  ХДП для НД GaN. Показано, що макро-деформація  $\varepsilon^I$  приводить до кутового зміщення ХДП, тоді як неоднорідний розподіл мікро-деформації  $\varepsilon^{II}$  вздовж НД є причиною асиметрії форми ХДП. Також було продемонстровано, що флуктуація мікро-деформації  $\varepsilon^{III}$  є причиною симетричного розширення ХДП. Отже, запропонований

теоретичний підхід розрахунку  $2\theta/\omega$  ХДП може бути використаний для кількісного аналізу НД з різними деформаційними станами.

Встановлено, що один із способів контролю просторового впорядкування самоіндукованих НД GaN є формування наноструктурованого Si-N прошарку. Анізотропна орієнтація граней Si-N плато є причиною домінуючої орієнтації НД та анізотропії їхньої щільності на поверхні.

## РОЗДІЛ IV. КОМПОЗИЦІЙНО-ГРАДІЄНТНІ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ГЕТЕРОСТРУКТУРИ

### 4.1. Вступ.

Композиційно-градієнтні  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  структури мають в наш час важливе значення у зв'язку з перспективою отримання р-типу провідності завдяки ефекту поляризаційного легування [13], що практично продемонстровано на таких пристроях, як УФ LEDs [56, 109], LDs [110] та p-n переходи [51].

Товщинний профіль концентрації Al,  $x_{\text{Al}}(t)$ , є ключовим фактором контролю властивостей градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  структур. Тому, важливим питанням росту  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  є точний контроль потоку Al. Для керування потоком матеріалу на підкладку застосовуються різні підходи. Зокрема, в [13, 14] та [109] температура комірки з джерелом Al ( $T_{\text{Al}}$ ) змінювалась логарифмічно для отримання лінійного композиційного градієнту. В [55], для отримання лінійного градієнту, температура комірок як Al так і Ga була збільшена також логарифмічно, при цьому зберігаючи стехіометричне співвідношення між потоками металу та азоту. В [56], для контролю градієнту в плівці, був застосований метод пульсуючого затвору. Тим не менш, існують наступні ускладнення, які мають бути враховані: (а) – час встановлення температури молекулярної комірки є скінченним, тому потік Al залежить не тільки від температури а ще й від швидкості її зміни; (б) – в більшості випадків, потік Al не може бути точно виміряний впродовж росту; (в) – молекулярні потоки мають нестабільні часові залежності з багатьох причин [111], включаючи перехідні процеси на затворі, виснаження молекулярного джерела та формування вторинних фаз на поверхні гарячого джерела із металевим матеріалом. Також, в [112] було вивчено вплив товщини плівки на поляризаційно-індуковане легування та на властивості результуючого тривимірного електронного масиву.

Існує значна різниця між властивостями градієнтних плівок та НД з однаковим товщинним профілем Al. Наявність у НД вільних бокових поверхонь, у порівнянні з планарними структурами, є причиною різних товщинних профілів деформації, що приводить до: (i) різної густини поляризаційно-індукованих зарядів через різницю в п'єзоелектричних компонентах поляризації та (ii) пов'язаних з деформацією різною густиною дефектів. Більше того, великий коефіцієнт поверхневих відносно об'ємних станів може покращити ефективність поляризаційного легування для НД. Можливість пластичної релаксації в планарних плівках шляхом утворення дислокацій невідповідності приводить до різних профілів деформації для самоіндукованих НД та НД отриманих сухим травленням із планарної плівки. Отже, процес контролю вимагає швидкої та надійної характеристики товщинних профілів хімічного складу та деформації в градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  структурах.

#### **4.2. Вимірювання товщинних профілів деформації/композиційного складу та морфологічні особливості формування градієнтних плівок $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ .**

*Зразки.* Плівки  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  були вирощені в системі VeecoGen-II методом МПЕПА. Зразки були вирощені на підкладках від KYMA Technologies, які складаються із [0001] орієнтованого GaN шару товщиною  $\sim 5$  мкм вирощеного на  $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  підкладці за допомогою хлоридно-гідридної епітаксії. Підкладки спочатку були термічно очищені при температурі  $700^\circ\text{C}$  впродовж 1 години з метою видалення будь-яких забруднень поверхні. Далі, Ga-полярний нелегований GaN буферний шар товщиною 240 нм був вирощений при температурі підкладки  $690^\circ\text{C}$ . В кінці, при температурі підкладки  $710^\circ\text{C}$  був ініційований ріст  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівки, одночасно змінюючи температуру комірки з джерелом Al. Для зразка G1 ( $x_{\text{Al}}^{\text{max}} = 22\%$ ),  $T_{\text{Al}}$  була збільшена від  $957$  до  $1005.5^\circ\text{C}$  протягом 25 хв. Аналогічна процедура була виконана для зразка G2 ( $x_{\text{Al}}^{\text{max}} = 32\%$ ) для діапазону температур  $T_{\text{Al}}$  від  $957$  до  $1026^\circ\text{C}$ . Зразок G3

( $x_{Al}^{max} = 22\%$ ) був вирощений збільшуючи температуру  $T_{Al}$  від 957 до 1005.5°C протягом 25 хв, потім зменшуючи  $T_{Al}$  для наступних 25 хв. Аналогічна процедура була виконана для зразка G4 ( $x_{Al}^{max} = 32\%$ ) в діапазоні температур  $T_{Al}$  від 957 до 1026°C (рис. 4.1).

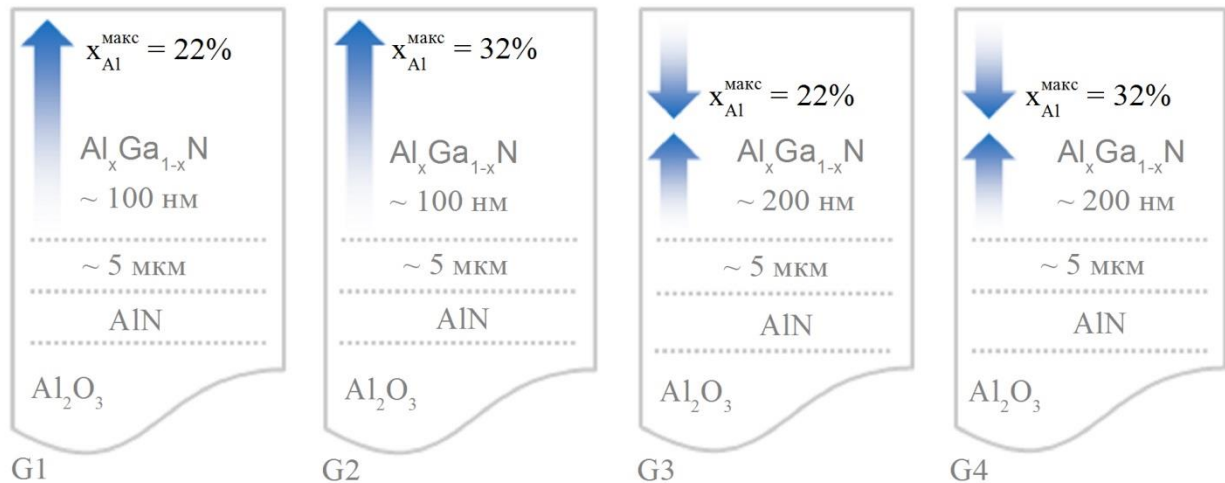


Рис. 4.1. Схематичний опис досліджуваних структур.

Структурна якість зразків досліджувалися наступним чином: (1) ВРХД проводилася на установці Philips X-pert MRD, оснащений X-променевою трубкою (лінійний вертикальний фокус) потужністю 1.6 кВт із  $CuK\alpha_1$  випромінюванням ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ), симетричним  $4 \times Ge(220)$  монохроматором та прорізним  $3 \times Ge(220)$  аналізатором; (2) СПОР вимірювання проводились з використанням прискорювача 3SDH-2 Pelletron в лабораторії ITE-IFPAN, Варшава, на колімованому ( $1.5 \text{ мм}^2$ ) 2 MeV  $He^+$  пучку. Відбиті іони детектували під кутом  $170^\circ$  до напрямку падіння з використанням детектора на кремнієвій бар'єрній системі з активною площею  $50 \text{ мм}^2$ ; (3) Поперечні зрізи ТЕМ були отримані на установці FEI Titan 80-300 ТЕМ при напрузі прискорення 300 кВ. (4) Скануюча силова мікроскопія (ССМ) проводилася на мікроскопі NanoScope IIIa Demension 3000 з використанням ультратонких кремнієвих зондів з платино-іридієвим покриттям для електростатичних вимірювань. Градієнт електростатичного поля визначався на нанорівні за допомогою градієнтної електростатичної силової мікроскопії (ГЕСМ).

В першу чергу, для коректного визначення напруженого стану та профілів  $x_{Al}(t)$  в градієнтних структурах (ГС)  $Al_xGa_{1-x}N$ , були використані методи ВРХД. Дифракція X-променів є неруйнівним методом що дозволяє швидко визначення хімічного складу, деформаційного стану та товщини епітаксійних структур. Демонструється метод оснований на лабораторному X-променевому експерименті, який дозволяє диференціацію між різними товщинними профілями Al в градієнтних  $Al_xGa_{1-x}N$  плівках. Також, порівнюються розраховані та експериментальні дані для градієнтних  $Al_xGa_{1-x}N$  плівок вирощених за допомогою МПЕПА.

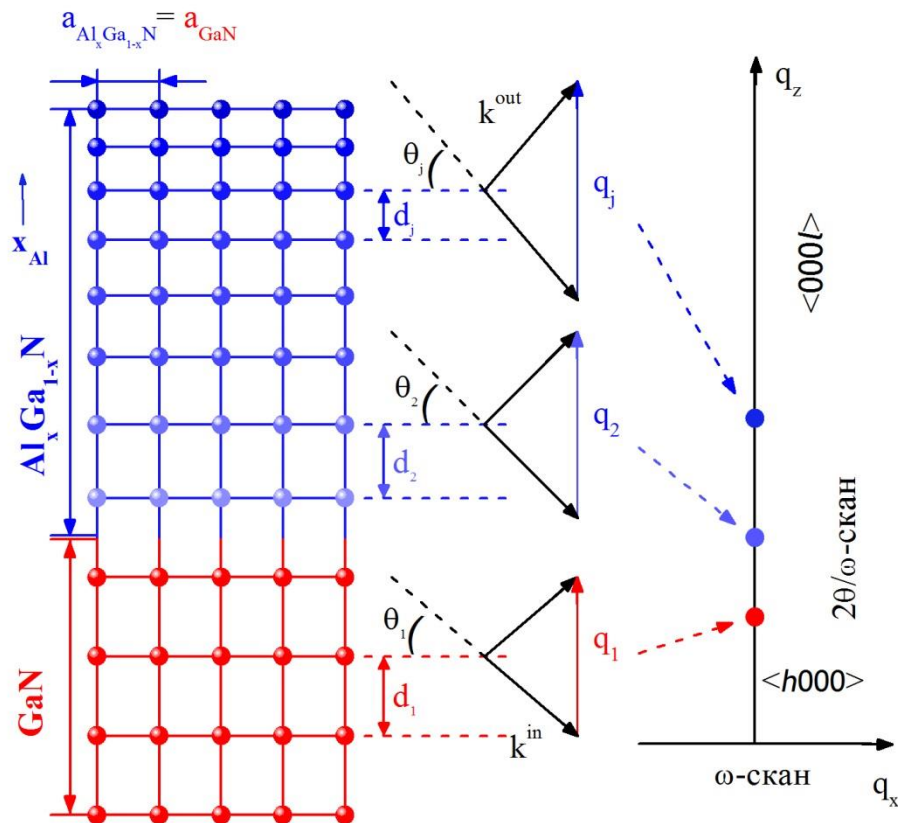


Рис. 4.2. Ілюстрація псевдоморфного росту градієнтної  $Al_xGa_{1-x}N$  плівки на  $[0001]$ -орієнтованій GaN підкладці. Схематично продемонстровано розподіл дифрагованої інтенсивності від різних кристалічних комірок в оберненому просторі.  $d_j$  це міжплощинна відстань для  $j$ -ої комірки;  $\theta_j$  це кут Брегга для  $j$ -ої комірки; та  $q_j$  це вектор дифракції для  $j$ -ої комірки.

Параметри ґратки градієнтних  $Al_xGa_{1-x}N$  структур зазнають впливу як деформаційного так і композиційного товщинних розподілів, а отже ускладнюють визначення профілів деформації та хімічного складу. На рис. 4.2 зображено когерентний ріст плівки де показано, що розподіл Al в  $Al_xGa_{1-x}N$

плівці впливає тільки на вертикальний параметр ґратки  $c_F(t)$ . Тоді, знаючи  $a_F$  (горизонтальний параметр ґратки в  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівці) легко знаходять товщинні профілі деформації  $\varepsilon_{\parallel}(t)$  та  $\varepsilon_{\perp}(t)$ .

Для деякого розподілу  $x_{Al}(t)$  в  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ГС, товщинні профілі  $\varepsilon_{\parallel}(t)$  та  $\varepsilon_{\perp}(t)$  задаються наступним чином:

$$\varepsilon_{\perp}(t) = \frac{c_F(t) - c_0(t)}{c_0(t)} \quad (4.1)$$

$$\varepsilon_{\parallel}(t) = \frac{a_F - a_0(t)}{a_0(t)} \quad (4.2)$$

де  $c_F(t)$  експериментально визначений вертикальний параметр ґратки для  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ГС;  $c_0(t)$  та  $a_0(t)$  це відповідно повністю релаксовані вертикальний та горизонтальний параметри ґратки для  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ГС на глибині  $t$ .

Для випадку біаксіальної деформації, відношення між  $\varepsilon_{\perp}(t)$  та  $\varepsilon_{\parallel}(t)$  для гексагональних структур задається наступною формулою:

$$\varepsilon_{\perp}(t) = -2\varepsilon_{\parallel}(t) \frac{C_{13}(t)}{C_{33}(t)} \quad (4.3)$$

де  $C_{13}(t)$  та  $C_{33}(t)$  це константи пружності для повністю релаксованої  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ГС на глибині  $t$ .

Варіація всіх констант для повністю релаксованої  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ГС,  $a_0(t)$ ,  $c_0(t)$ ,  $C_{13}(t)$  та  $C_{33}(t)$ , є лінійною та задається законом Вегарда:

$$A^{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = xA^{\text{AlN}} + (1-x)A^{\text{GaN}} \quad (4.4)$$

де  $A^{\text{AlN}}$  та  $A^{\text{GaN}}$  представляють кожен із констант для об'ємних гексагональних  $\text{AlN}$  та  $\text{GaN}$  кристалів.

Підстановка (4.1) та (4.2) в (4.3) приводить до товщинного розподілу параметра  $c_F(t)$  для когерентно-вирощеної градієнтної  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівки:

$$c_F(t) = c_0(t) \left( 1 - 2 \frac{C_{13}(t)}{C_{33}(t)} \frac{a_F - a_0(t)}{a_0(t)} \right) \quad (4.5)$$

Таким чином, когерентність градієнтної  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівки є умовою для відокремлення товщинних розподілів деформації та концентрації  $\text{Al}$ .



Так як структуру тонких градієнтних плівок можна описати в рамках мозаїчної моделі кристалу, то можемо застосувати кінематичну теорію дифракції X-променів для розрахунку ХДП [113]. Задаючи певний товщинний розподіл концентрації Al, ми розділили  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівку на елементарні комірки (рис. 4.2) з вертикальним параметром ґратки  $c_F(t)$ . Тоді, в межах кінематичної теорії дифракції X-променів, амплітуду розсіяння для всієї  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ГС знаходять сумуванням амплітуд від кожної елементарної комірки:

$$A(q) = \sum_j F_j \exp(-2\pi i q_z t_j) \quad (4.6)$$

де  $F_j$  це структурний фактор комірки на глибині  $t_j$ .

$$t_j = \sum_j c_F(t) \quad (4.7)$$

Для симетричного випадку, модуль вектора розсіяння задається як:

$$|\mathbf{q}| = q_z = 2|\mathbf{k}| \sin(\theta) = \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda} \quad (4.8)$$

та враховуючи міжплощинну відстань  $d_{hkl}$ :

$$q_z = \frac{1}{d_{hkl}} = \frac{l}{c_F(t)} \quad (4.9)$$

На рис. 4.2 показано, що для кожної комірки із параметром ґратки  $c_F(t)$  існує тільки один кут  $\theta_j$  для якого виконується умова Вульфа-Брегга. Тоді, підставляючи (4.8) в (4.6), кутовий розподіл розсіяної інтенсивності запишемо наступним чином:

$$\begin{aligned} I(\theta) &= |A(\theta)|^2 \exp(-2L) = \\ &= \left| \sum_j F_j \exp\left(-4\pi i \frac{\sin(\theta)}{\lambda} T\right) \right|^2 \exp(-2L) \end{aligned} \quad (4.10)$$

де  $L$  це фактор Дебая-Валлера.

На рис. 4.3, на прикладі (0002)  $2\theta/\omega$  ХДП продемонстровано вплив форми розподілу  $x_{Al}(t)$ , максимальної концентрації Al та товщини  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівки на форму ХДП. Враховано, що інтерфейс між [0001]-орієнтованою

підкладкою ( $a_s = 0.31893$  нм) та градієнтною  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівкою є ідеальним. Можна побачити, що на ХДП присутні типові особливості, такі як максимуми інтенсивності від підкладки та плівки, а також товщинні осциляції (Kiessing fringes), період яких визначає товщину плівки а їх присутність свідчить про високу якість інтерфейсу. Як видно з рис. 4.3а та 4.3б, товщина плівки впливає переважно на положення осциляцій на хвостах ХДП, тоді як максимальна концентрація Al (рис. 4.3в та 4.3г), а також форма розподілу  $x_{\text{Al}}(t)$  (рис. 4.3г та 4.3д), впливають на форму та положення ХДП в області навколо положення Брегга. Отже, описаний підхід дозволяє визначати такі параметри епітаксійних градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівок як товщина, товщинні профілі деформації та концентрації.

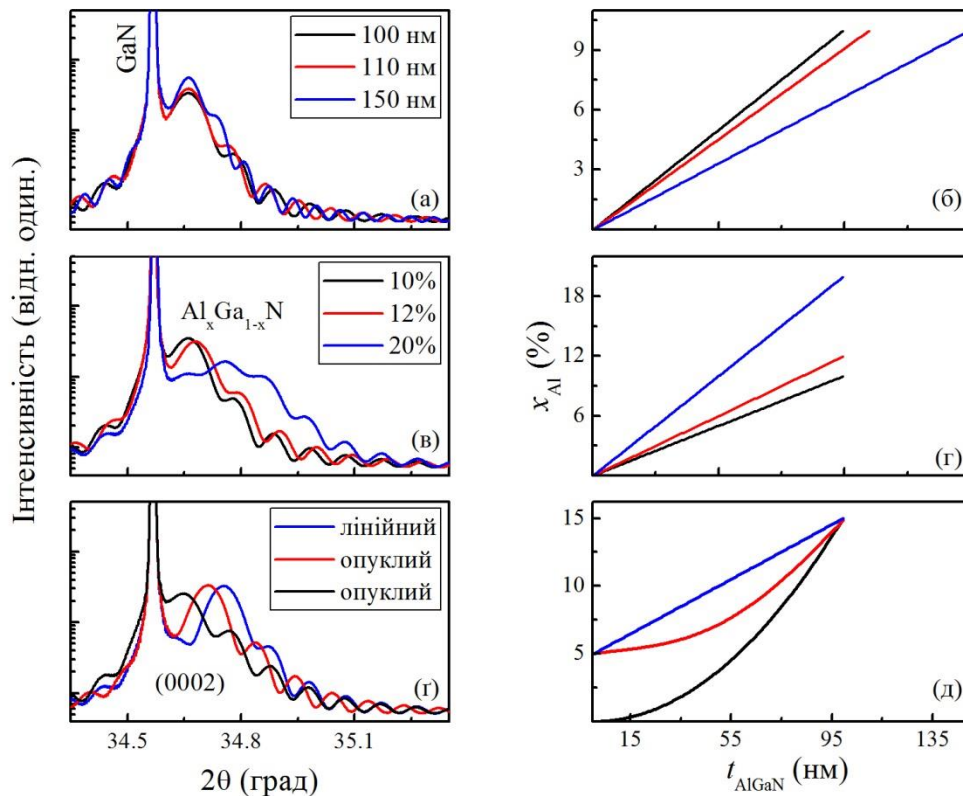


Рис. 4.3. Розраховані (0002)  $2\theta/\omega$  ХДП для градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ГС когерентних відносно  $[0001]$  орієнтованої GaN підкладки: (а) вплив товщини плівки; (в) вплив максимальної концентрації Al; (г) вплив різних нелінійних товщинних розподілів  $x_{\text{Al}}(t)$ . На (б), (г) та (д) показані профілі  $x_{\text{Al}}(t)$  використані для розрахунків.

Розрахунок (0002)  $2\theta/\omega$  ХДП від  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ГС для кожного зразка був здійснений підбором товщинного розподілу  $x_{\text{Al}}(t)$  та використовуючи експериментально знайдений параметр ґратки  $a_F$ . Для розрахунку була

використана наступна багатошарова модель: (1) GaN підкладка; (2) GaN буферний шар та (3) градієнтна  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівка. Ми розділили градієнтну плівку на елементарні комірки для яких вертикальний параметр ґратки  $c_F(t)$  задається формулою (4.5). Також, використовуючи формули (4.1)-(4.3) були визначені товщинні розподіли  $\varepsilon_{\parallel}(t)$  та  $\varepsilon_{\perp}(t)$  для заданого профілю  $x_{\text{Al}}(t)$ . Незважаючи на високу температуру підкладки та термічно активований обмінний механізм між адатомами Al та поверхневими атомами Ga [114], на ХДП можна чітко побачити товщинні осциляції, які свідчать про відносно якісний інтерфейс. Це в свою чергу дозволило точне визначення товщини градієнтних плівок ( $\sim 90 \pm 2$  нм для зразків G1 – G2 та  $\sim 180 \pm 2$  нм для зразків G3 – G4), що було підтверджено також за допомогою ТЕМ.

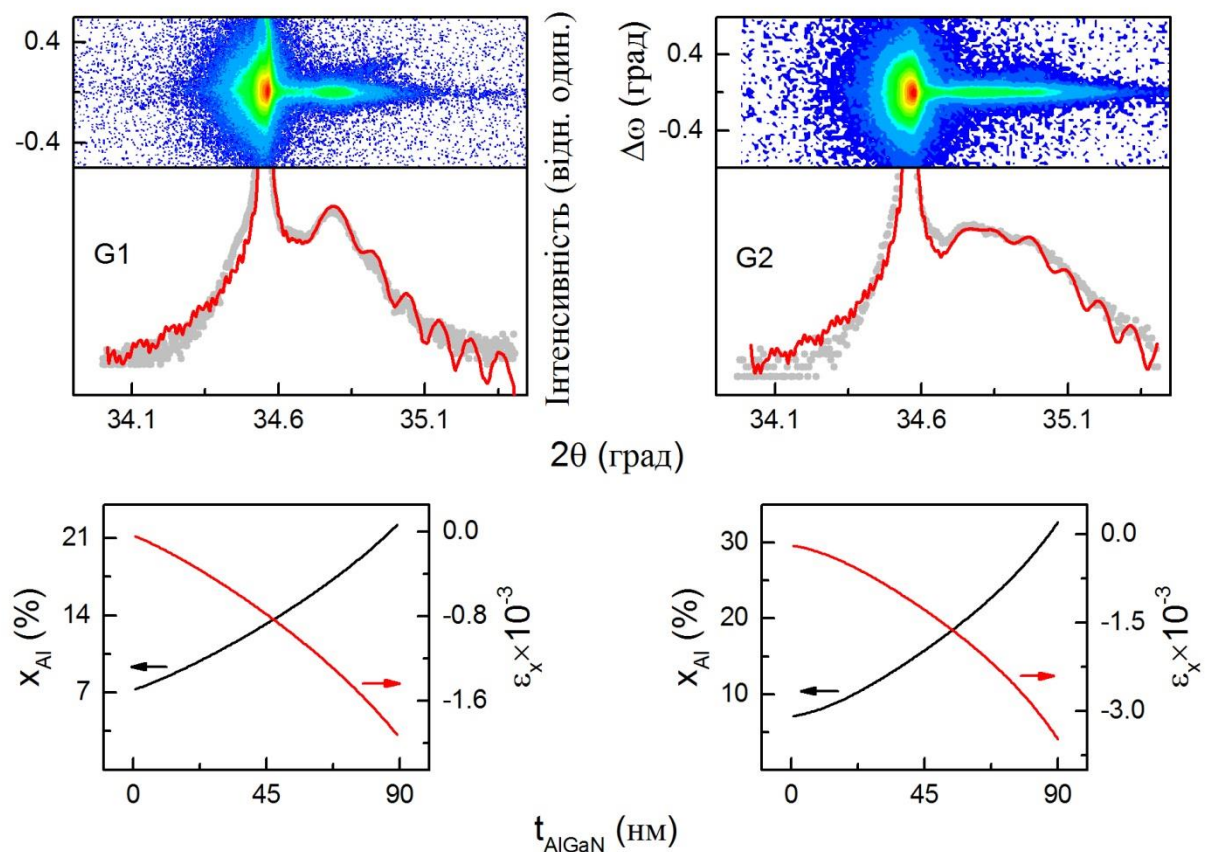


Рис. 4.4. Експериментальні (сірі) та розраховані (червоні) (0002)  $2\theta/\omega$  ХДП а також (0002) МОП для GaN та  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ГС для зразків G1 та G2. На нижніх графіках представлені товщинні профілі  $\varepsilon_{\parallel}(t)$  та  $x_{\text{Al}}(t)$ , використаних для розрахунку ХДП.

Теоретичні розрахунки (0002)  $2\theta/\omega$  ХДП для  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  шарів показані на рис. 4.4 (зразки G1 та G2) та рис. 4.5 (зразки G3 та G4). Знайдено, що концентрація Al лежить в межах  $7 \div 22\%$  для зразків G1 та G3 та  $7 \div 32\%$  для

зразків G2 та G4, що добре корелює із заданими параметрами росту.

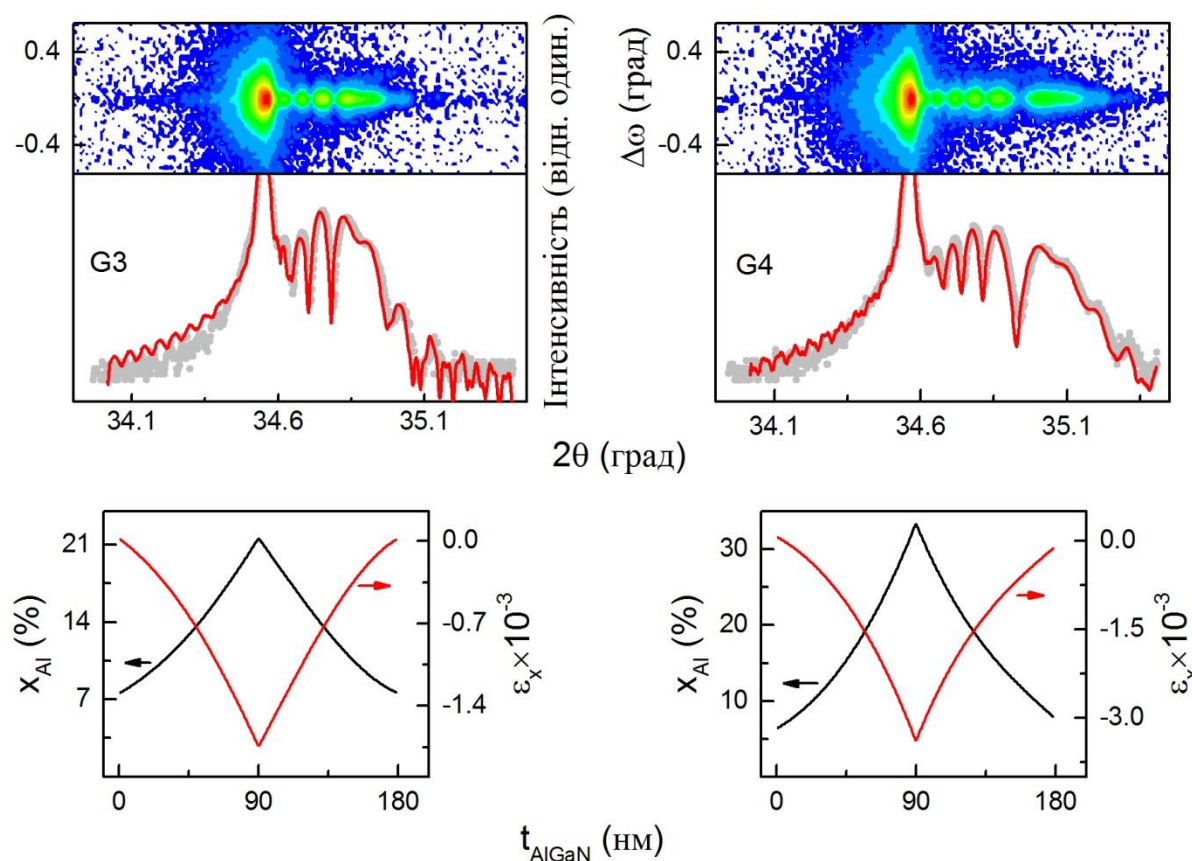


Рис. 4.5. Експериментальні (сірі) та розраховані (червоні) (0002)  $2\theta/\omega$  ХДП а також (0002) МОП для GaN та  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ГС для зразків G3 та G4. На нижніх графіках представлені товщинні профілі  $\varepsilon_{\parallel}(t)$  та  $x_{\text{Al}}(t)$ , використаних для розрахунку ХДП.

Точність визначення товщинних профілів  $x_{\text{Al}}(t)$  в градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ГС для зразків G3 та G4 було підтверджено також за допомогою методів СРОР, які забезпечують нанометрову роздільну здатність. Більше того, проведення СРОР вимірювань в режимі каналування (СРОР/к) дозволяє отримати додаткову інформацію про структурні властивості  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ГС. Спектри СРОР/к були проаналізовані за допомогою комп'ютерного симулювання використовуючи метод Monte Carlo. Довільний та [0001] каналований СРОР спектри для зразка G4 показані на рис. 4.6б. Діапазон високих енергій (>1500 кеВ) відповідає розсіянню від атомів Ga. Сигнал від Al (~1000 кеВ) є більш слабким та перекривається сильним сигналом від Ga. Тим не менш, вміст Al може бути визначений опосередковано, враховуючи нестачу атомів Ga на певній глибині та припускаючи правильну стехіометрію нітридів [115]. Потрібно відмітити, що у порівнянні із інтегральним ВРХД аналізом, СРОР є

локальним методом. Більше того, ВРХД та СРОР спектри були симульовані із роздільною здатністю по товщині  $\sim 0.5$  та  $\sim 10$  нм, відповідно. Отже, незначна відмінність між даними ВРХД та СРОР є очікуваними. Тим не менш, хороша кореляція між товщинними розподілами  $x_{Al}(t)$  отриманих із ВРХД та СРОР симулювань показані на рис. 4.6а для зразків G3 та G4.

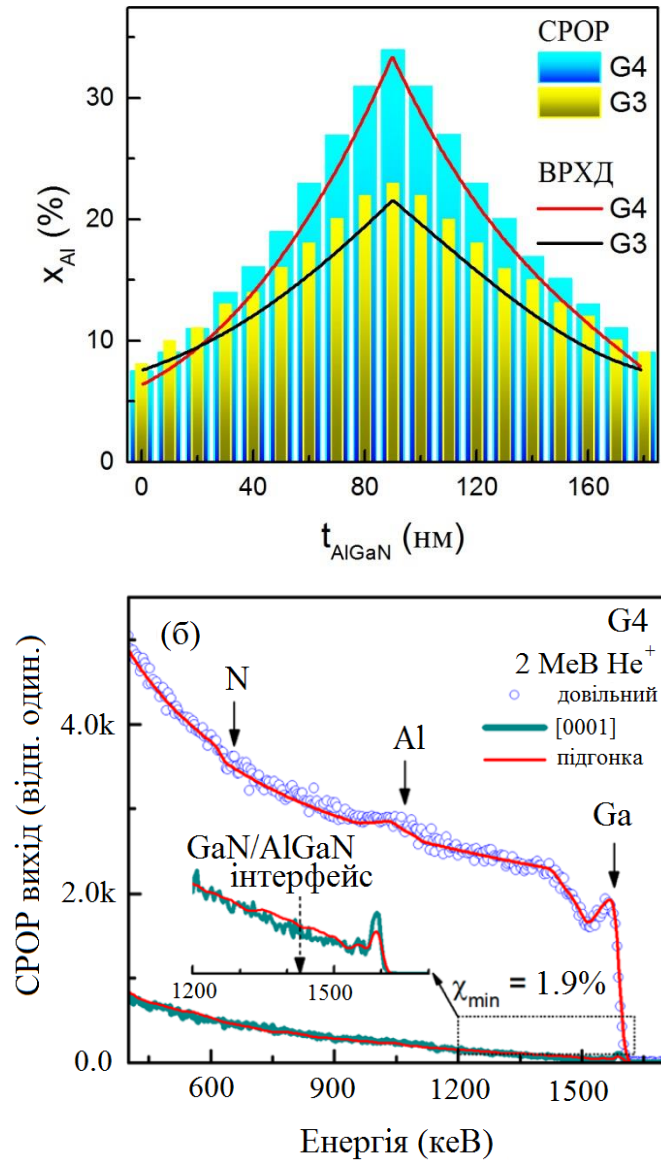


Рис. 4.6. (а) Товщинний розподіл  $x_{Al}(t)$  для зразків G3 та G4, отримані з ВРХД (лінія) та СРОР (колонки). (б) Довільні та [0001] СРОР/к спектри від  $Al_xGa_{1-x}N$  ГС для зразка G4. Суцільними червоними кривими представлено результат підгонки. Чорними стрілками позначено енергію зворотного розсіювання  $He^+$  іонів атомами плівки.

Видно, що форма розподілу  $x_{Al}(t)$  не є лінійною. Це є очікуваним, тому що залежність потоку Al ( $\Phi_{Al}$ ) від температури в комірці молекулярного джерела ( $T_{Al}$ ) є Арреніус-подібною по природі, та приблизно охарактеризована

енергією активації випаровування атомів Al із комірки молекулярного джерела ( $\Phi_{Al} \sim \exp(-E_a/k_B T_{Al})$ ) [14, 55, 109]. Дана залежність показана на рис. 4.7а, з якої була виведена енергія активації випаровування Al  $\sim 3.3$  еВ.

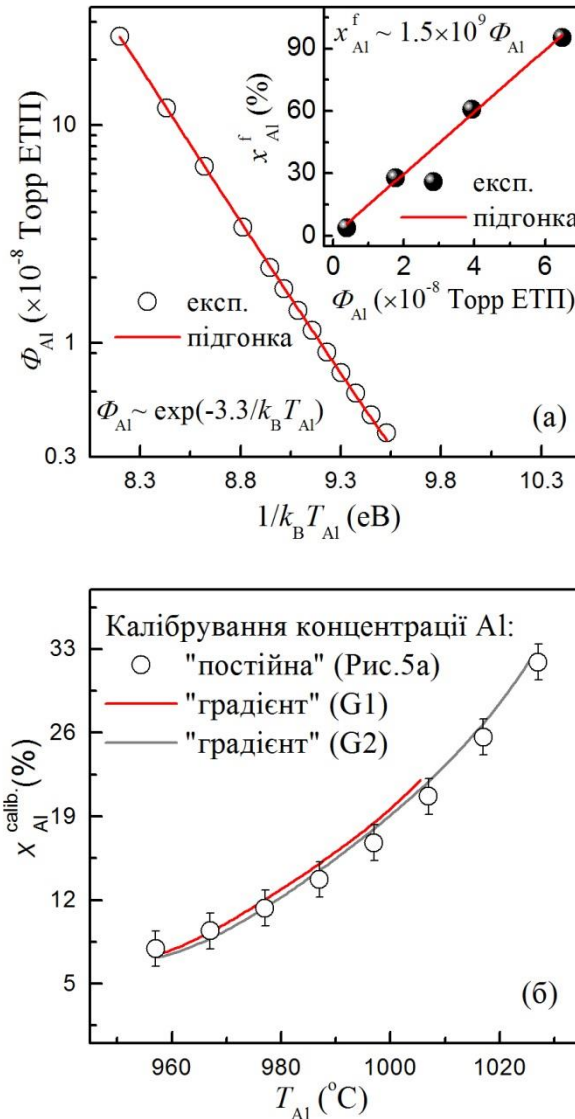


Рис. 4.7. (а) Експериментальні залежності  $\Phi_{Al}$  від  $T_{Al}$  та  $x_{Al}^f$  від  $\Phi_{Al}$  для комірок молекулярного джерела та МВЕ, використаних для росту зразків. Потік  $\Phi_{Al}$  визначений еквівалентним тиском в пучку (ЕТП) для потоку молекулярного джерела з Al комірки. (б) Калібрована температура комірки молекулярного джерела Al для вирощення  $Al_xGa_{1-x}N$  із заданою концентрацією Al,  $x_{Al}^{calib}$ . Кільцями зображено результати незалежного росту для зразків із постійним значенням  $x_{Al}^f$ ; червоною та сірою кривими показані результати ВРХД розрахунків для зразків G1 та G2, відповідно.

Додатково були вирощені чотири  $Al_xGa_{1-x}N$  плівки для різних постійних  $T_{Al}$  (постійний  $\Phi_{Al}$ ). Концентрація Al в плівках була визначена за допомогою ВРХД, та охарактеризована лінійною залежністю  $x(\Phi_{Al})$  (вставка на рис. 4.7а). Остаточню, знаючи  $\Phi_{Al}(T_{Al})$  та  $x(\Phi_{Al})$ , була визначена нелінійна функція

$x^{calib}(\Phi_{Al})$  (показана на рис. 4.7б прозорими колами), справедлива також для  $T_{Al}$  в інтервалі  $957 \div 1026^\circ\text{C}$ , що охоплює температури росту для зразків G1 та G2. Трансформація товщинних профілів  $x_{Al}(t) \rightarrow x^{calib}(T_{Al})$ , для зразків G1 та G2, показана на рис. 4.7б червоною та сірою кривими, де видно що вони добре корелюють із попередньо виведеною функцією  $x^{calib}(\Phi_{Al})$ . Потрібно відмітити невелику швидкість зміни  $T_{Al}$  для обох зразків  $< 2.7^\circ\text{C}/\text{хв}$ , що дозволяє нам порівнювати дві процедури калібрування. Так як час стабілізації  $T_{Al}$  має певне кінцеве значення, у випадку більших темпів росту ВРХД є більш придатним для калібрування росту  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  структур із наперед визначеними параметрами.

Зйомка симетричних та асиметричних МОП дозволяє точне визначення параметрів ґратки для шаруватих структур. На асиметричній МОП, довільна пара координат  $(q_x, q_z)$  відповідає парі параметрів ґратки  $(a, c)$ , які для гексагональних кристалів зв'язані наступним чином:

$$q_x = \sqrt{\frac{4h^2 + hk + l^2}{3a^2}} \quad (4.11)$$

$$q_z = \frac{l}{c} \quad (4.12)$$

$$|\mathbf{q}| = \sqrt{q_x^2 + q_z^2} \quad (4.13)$$

Треба відмітити, що ефект розорієнтації (miscut) поверхні також впливає на положення розсіяної інтенсивності на МОП. Тому, для визначення параметрів ґратки  $a_{\text{GaN}}$  та  $c_{\text{GaN}}$  для буферного шару GaN була використана пара  $(0002)$  та  $(20\bar{2}5)$  МОП (рис. 4.8 та рис. 4.9, відповідно).

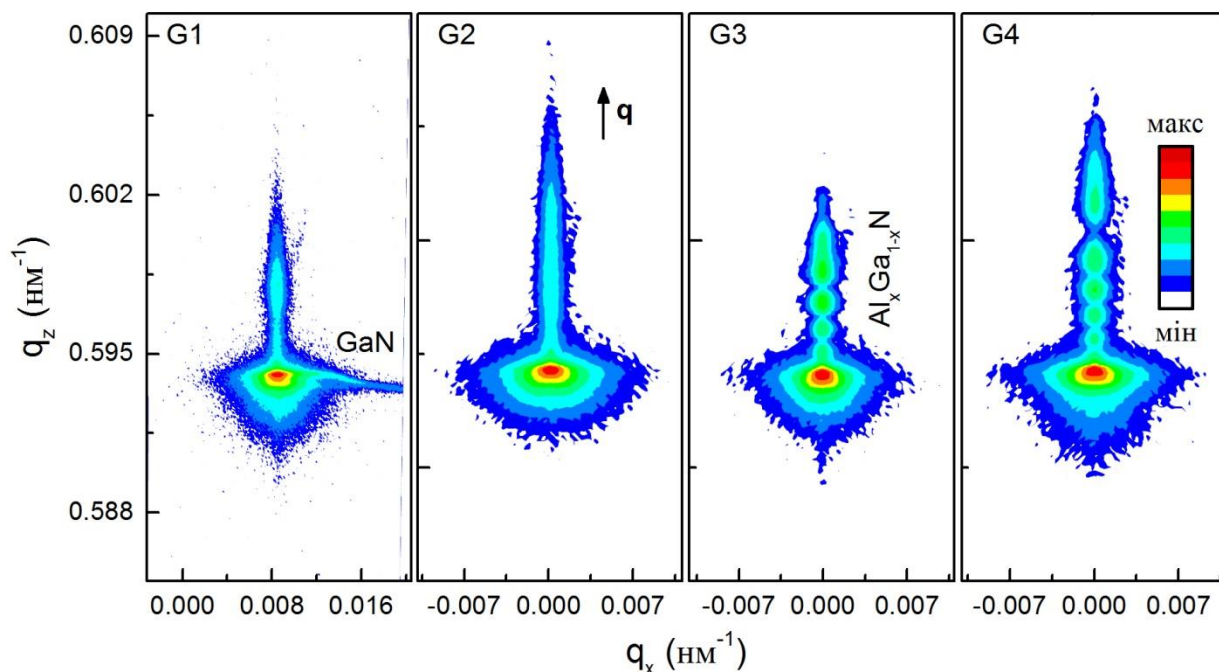


Рис. 4.8. Симетричні МОП навколо вузла (0002) від  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ГС та GaN для зразків G1 – G4.

Спочатку, співвідношення (4.13) було використане для визначення параметра  $c_{\text{GaN}}$  із симетричної МОП. Далі, знайдений параметр  $c_{\text{GaN}}$  та асиметрична МОП були використані для знаходження параметра ґратки  $a_{\text{GaN}}$  (Таблиця 5).

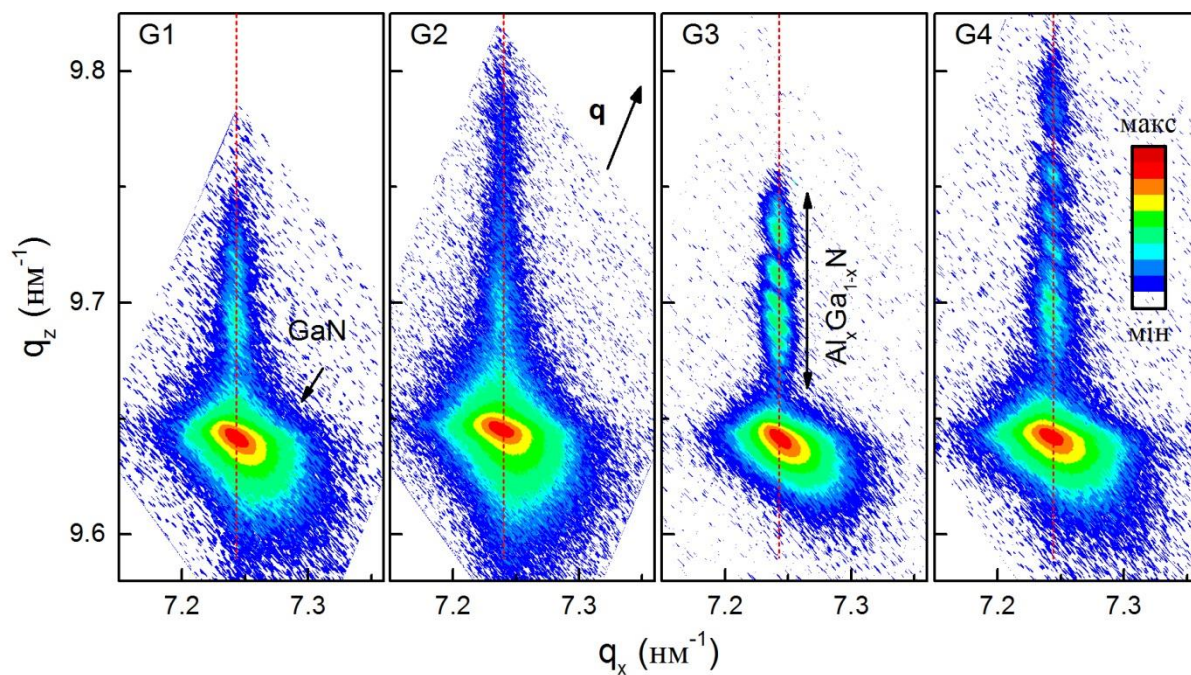


Рис. 4.9. Асиметричні МОП навколо вузла (2025) від  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ГС та GaN для зразків G1 – G4.



Вертикальний розподіл інтенсивності на асиметричній МОП для  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ГС свідчить про когерентність росту  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівки, тоді як однакові положення розсіяної інтенсивності від GaN підкладки та  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівки на осі  $q_x$ , демонструє що градієнтна плівка повністю напружена відносно GaN підкладки ( $a_F = a_{\text{GaN}}$ ). Більше того, аналізуючи розширення МОП вздовж осі  $q_x$  та перпендикулярно до вектора дифракції  $\mathbf{q}$ , що викликане маленькими латеральними розмірами блоків мозаїки та розкидом їх нахилів [116, 117], ми робимо висновок про хорошу якість  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівок у порівнянні із буферними шарами GaN.

Таблиця 5.  
Параметри ґратки для буферного шару GaN визначені з (0002) та (20 $\bar{2}$ 5) МОП.

Зразок	$a_{\text{GaN}}$ , нм	$c_{\text{GaN}}$ , нм
G1	0.31883	0.51858
G2	0.31912	0.51843
G3	0.31884	0.51858
G4	0.31887	0.51855

Відсутність пружної релаксації деформації в  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівці свідчить про те що головним структурним дефектом є пронизуючі дислокації від підкладки. В принципі, для аналізу товщинних профілів концентрації та деформації в  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ГС можна обмежитись однією асиметричною (20 $\bar{2}$ 5) МОП. Тим не менш, високоточний аналіз  $q_z$  скану на асиметричній МОП супроводжується деякими труднощами, так як розсіяна інтенсивність від градієнтної плівки лише незначно відрізняється від інтенсивності дифузного розсіяння від GaN шару. Тому, з цієї точки зору аналіз симетричних  $2\theta/\omega$  ХДП є більш точним.

Більш детальне вивчення структурних властивостей градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ГС було проведено подальшим аналізом даних ВРХД, поперечних зрізів ТЕМ, а також АСМ дослідженням морфології поверхні зразків. Чітка дифракційна картина від  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ГС для зразків G3 та G4, дозволяє

аналізувати їх у порівнянні із буферними шарами GaN. ВРХД аналіз був проведений в рамках мозаїчної моделі кристалу [61, 72, 116].

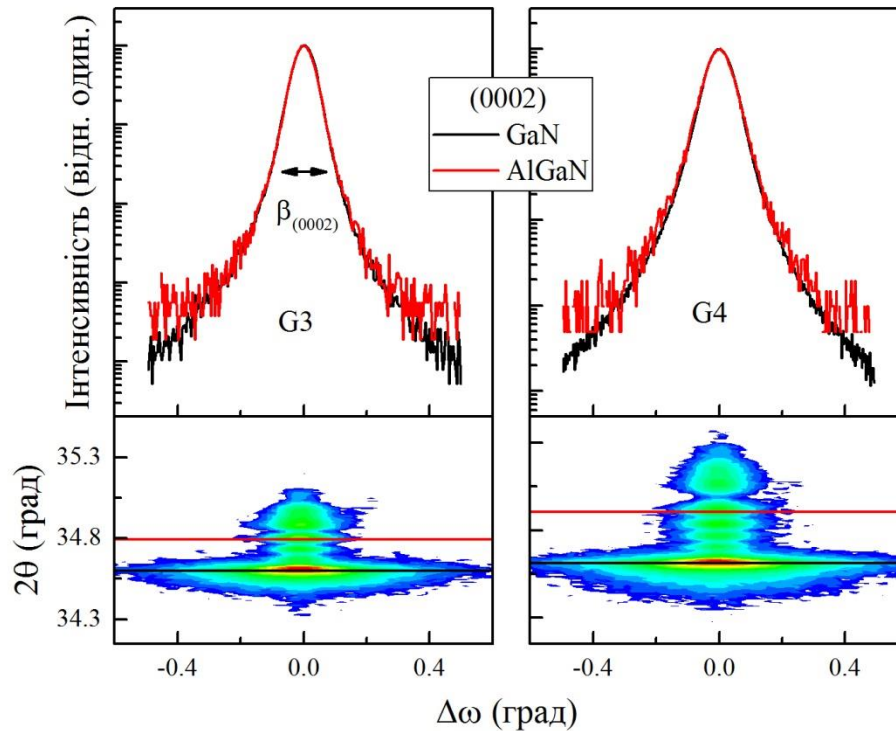


Рис. 4.10. (0002)  $\omega$  ХДП від GaN та  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ГС шарів для зразків G3 та G4 (верхні панелі) та (0002) МОП (нижні панелі).

Існують три типи пронизуючих дислокацій присутніх в  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ГС: гвинтові - з вектором Бюргерса  $|\mathbf{b}_s| = c$ , напрямком  $[0001]$ ; крайові – з вектором Бюргерса  $|\mathbf{b}_e| = 1/3 \times a$ , напрямком  $[11\bar{2}0]$  та змішані з вектором Бюргерса  $|\mathbf{b}_m|^2 = (1/3 \times a)^2 + c^2$ , напрямком  $[11\bar{2}3]$  [59, 118]. Різні типи дислокацій по різному впливають на ХДП [59]. Гвинтові дислокації а також гвинтова компонента змішаних дислокацій є причиною уширення симетричних  $\omega$  ХДП. Як видно з рис. 4.10, величини  $\beta_{(0002)}$  (напівширина на половині максимуму інтенсивності отримана з (0002)  $\omega$  ХДП) для  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівки та GaN підкладки є фактично рівними, що свідчить про однакову мозаїчність плівки та підкладки. Використовуючи співвідношення  $N_s = \beta_{(0002)}^2 / (4.35 \times |\mathbf{b}_s|^2)$  було знайдено що густина гвинтових дислокацій в  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівці та GaN підкладці є практично однаковою (Таблиця 6). Для обох зразків  $N_s$  лежить в межах  $1 \div 2 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$ , що є характерним для GaN підкладок та епітаксійних плівок [118]. Отже, ми робимо висновок що головним джерелом дислокацій в  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

плівці є GaN підкладка.

Таблиця 6.  
Структурні параметри зразків G3 та G4 отримані з даних ВРХД.

Зразок	Плівка	(20 $\bar{2}5$ ) МОП		(0002) МОП	
		$L_{\parallel}$ (нм)	$\alpha_S$ (кут. сек.)	$\beta_{(0002)}$ (кут. сек.)	$N_S \times 10^8$ (см $^{-2}$ )
G3	AlGa $_x$ N ГС	227 $\pm$ 34	173 $\pm$ 7	258	1.35
	GaN	173 $\pm$ 16	150 $\pm$ 7	264	1.4
G4	AlGa $_x$ N ГС	176 $\pm$ 22	162 $\pm$ 16	321	2.1
	GaN	118 $\pm$ 8	117 $\pm$ 5	317	2

Асиметричні МОП навколо вузла (20 $\bar{2}5$ ) були використані для відокремлення параметрів  $L_{\parallel}$  та  $\alpha_S$ . Так як  $L_{\parallel}$  відповідає середній відстані між дислокаціями, збільшення  $L_{\parallel}$  свідчить про покращення структурної якості градієнтних Al $_x$ Ga $_{1-x}$ N ГС у порівнянні із буферним шаром GaN. Тим не менш, чітко спостерігається збільшення величини  $\alpha_S$  для Al $_x$ Ga $_{1-x}$ N ГС у порівнянні із буферним шаром GaN, особливо для зразка G4 для якого концентрація Al є вищою.

Далі, структурна якість Al $_x$ Ga $_{1-x}$ N плівок та Al $_x$ Ga $_{1-x}$ N/GaN інтерфейсів була вивчена за допомогою ТЕМ. На рис. 4.11а, для зразка G4 показане темнопольове зображення при двопробневих умовах дифракції для відбиваючих площин (1 $\bar{1}02$ ). Ці умови є чутливими до дислокацій незалежно від їхньої природи. Як видно з рисунку, ріст Al $_x$ Ga $_{1-x}$ N ГС на GaN підкладці не заважає проходженню дислокацій а також не є джерелом додаткових дефектів. Це також підтверджено аналізом інтерфейсу плівка/підкладка при значному збільшенні. ВРТЕМ зображення (рис. 4.11б) показують, що когерентний ріст Al $_x$ Ga $_{1-x}$ N ГС на GaN підкладці приводить до ідеального Al $_x$ Ga $_{1-x}$ N/GaN інтерфейсу на атомному рівні. Отже, незважаючи на початкову концентрацію Al в градієнтній плівці  $\sim 7.5\%$  (що відповідає  $\sim 0.2\%$  невідповідності ґраток відносно GaN підкладки), головними структурними недоліками в Al $_x$ Ga $_{1-x}$ N

плівці є проникаючі дислокації зароджені в GaN підкладці.

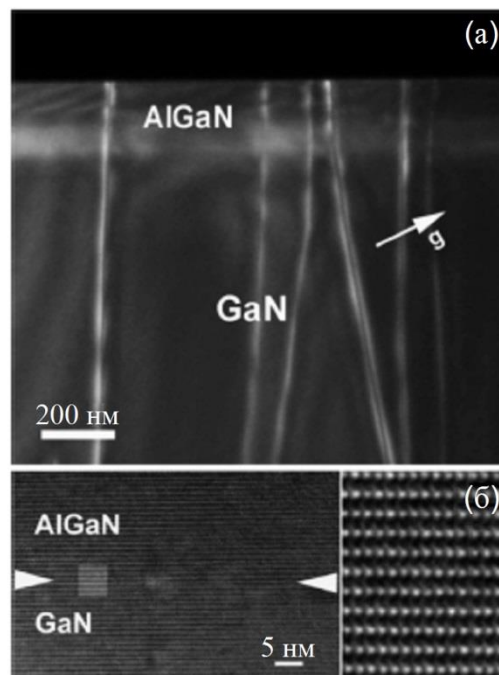


Рис. 4.11. (а) темно-польове ТЕМ зображення при двопробневих умовах дифракції з вектором  $\mathbf{g} = [1\bar{1}02]$  та (б) ВРТЕМ зображення уздовж  $[1\bar{1}02]$  інтерфейсу між градієнтною  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівкою та GaN підкладкою для зразка G4.

Морфологія поверхні  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівок на різних етапах росту була досліджена за допомогою АСМ. Поверхня буферного шару GaN є типовою для пошарового росту плівок з терасами  $\sim 0.5$  нм в висоту та  $\sim 130$  нм в ширину (рис. 4.12е). Висота тераси практично відповідає двом атомним сходинкам GaN ( $c = 2 \times 0.259$  нм = 0.518 нм) що в свою чергу відповідає епітаксійній розорієнтації (кут сходинки)  $\alpha \sim 0.22^\circ$ . Для визначення кристалографічного нахилу між буферним шаром GaN та віссю с сапфіра, були поміряні  $\omega$  ХДП як функція азимутального повороту зразка. Показано, що розорієнтація сапфірової підкладки  $\sim 1.1 \pm 0.1^\circ$  в напрямку  $[1\bar{2}10]$  приводить до кристалографічного нахилу GaN плівки  $\sim 0.22^\circ$  в напрямку  $[1\bar{1}00]$ . Цей нахил між GaN та сапфіром може бути пояснений у рамках теорії Нагаї [119]. V-подібні ямки які спостерігаються на поверхнях зразків, є індикатором проникаючих дислокацій які закінчуються на цих поверхнях.

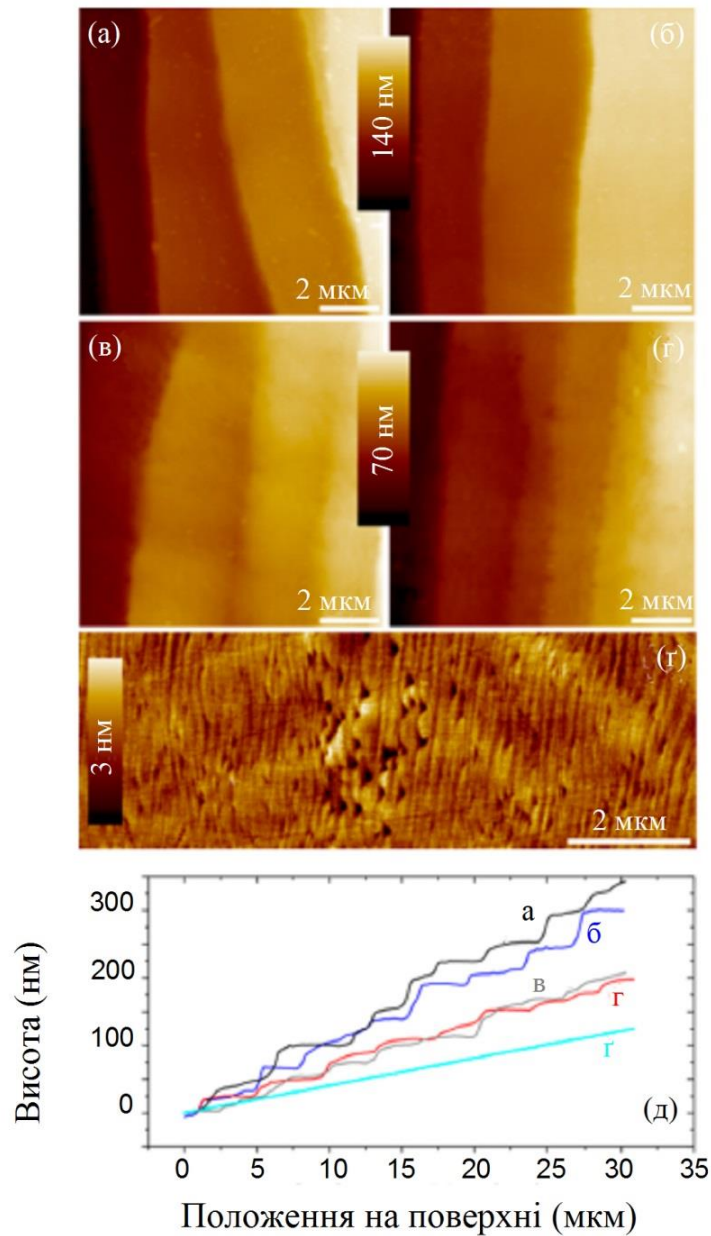


Рис. 4.12. АСМ зображення поверхонь  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ГС: зразки з  $x_{\text{Al}}^{\text{max}} = 22\%$  (а) та  $32\%$  (б) після росту плівки з позитивним градієнтом Al, тобто на половині товщини плівки та фінальної поверхні для зразків G3 (v) та G4 (r). Поверхня GaN підкладки показана на (r). Відповідні профілі висот зразків показані на (д).

Як видно з рис. 4.12а та 4.12б, ріст градієнтної  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівки товщиною 90 нм суттєво змінює морфологію поверхні зразка. На поверхні зразків G3 та G4 з'являються макросходинок висотою 31 та 43 нм відповідно. Ширина терас є однаковою для обох зразків та складає  $\sim 3.0$  мкм. Висота сходинок зменшується фактично в два рази після подальшого росту структури із падаючим вмістом Al вздовж наступних 90 нм, і складає 15 та 20 нм для зразків G3 та G4 відповідно. У порівнянні із кутом розорієнтації  $\alpha \sim 0.22^\circ$  для

буферного шару GaN, ріст перших 90 нм градієнтної плівки приводить до збільшення параметра  $\alpha$ , що складає  $0.6^\circ$  та  $0.8^\circ$  для зразків G3 та G4 відповідно. Ріст наступних 90 нм плівки приводить до зменшення кута  $\alpha$  до  $0.3^\circ$  та  $0.4^\circ$  для зразків G3 та G4. Характерні профілі висот вздовж терас показані на рис. 4.12д. Таким чином, АСМ дослідження підтверджують, що утворення сходинок є результатом росту напруженої плівки на розорієнтовану поверхню, що добре описується механізмами поверхневої дифузії і ефектом Ерліха-Швобеля [120, 121]. Більше того, сильна кореляція між висотою сходинок та концентрацією Al на поверхні зразків, вказує що деформація та релаксація також частково відповідають за розмірні особливості поверхневих сходинок.

Також, на рис. 4.12в та 4.12г можна побачити маленькі ямки вздовж країв сходинок, які відсутні на рис. 4.12а та 4.12б для плівок товщиною 90 нм. Відомо, що такі ямки існують на вільній поверхні кристалу якщо поверхнева енергія порівнянна з енергією напруг на дислокаційній лінії [122]. У нашому випадку, поява поверхневих ям може бути пояснена ростом поверхневої енергії (зростання концентрації Al, тобто, поверхневої деформації) та/або шириною терас на поверхні [123]. Поява маленьких ям вздовж країв сходинок може бути результатом руху дислокацій в напрямку  $[1\bar{1}00]$ , які закінчуються на поверхнях макросходинок. Слід зазначити, що вигин дислокацій був раніше запропонований як механізм релаксації деформації стиску в  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівках, однак, для деформації розтягу це не було відзначено [124, 125]. Також показано, що деформація розтягу в  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівці вирощеній на  $[0001]$  орієнтованій GaN підкладці може релаксувати шляхом комбінації тріщин та дислокацій невідповідності на інтерфейсі [116, 126–128]. Проте, АСМ та ТЕМ вимірювання зразків G3 та G4 показали відсутність тріщин та дислокацій невідповідності. Тим не менш, різниця в параметрах  $L_{\parallel}$  та  $\alpha_S$  для  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівки та GaN буферного шару (Таблиця 6) може бути пояснена різницею домінуючих крайових дислокацій. Дійсно, блокування дислокацій макросходинками було показано раніше для AlN та GaN вирощених на  $[0001]$  орієнтованих сапфірових підкладках [129, 130]. Більше того, було показано що

формування та латеральне поширення макросходинок грає важливу роль для зменшення густини дислокацій через механізм їхньої взаємодії. Для градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівок, збільшення деформаційного поля з товщиною також повинно бути врахованим що має свій вплив на рух так нахил приликаючих дислокацій.

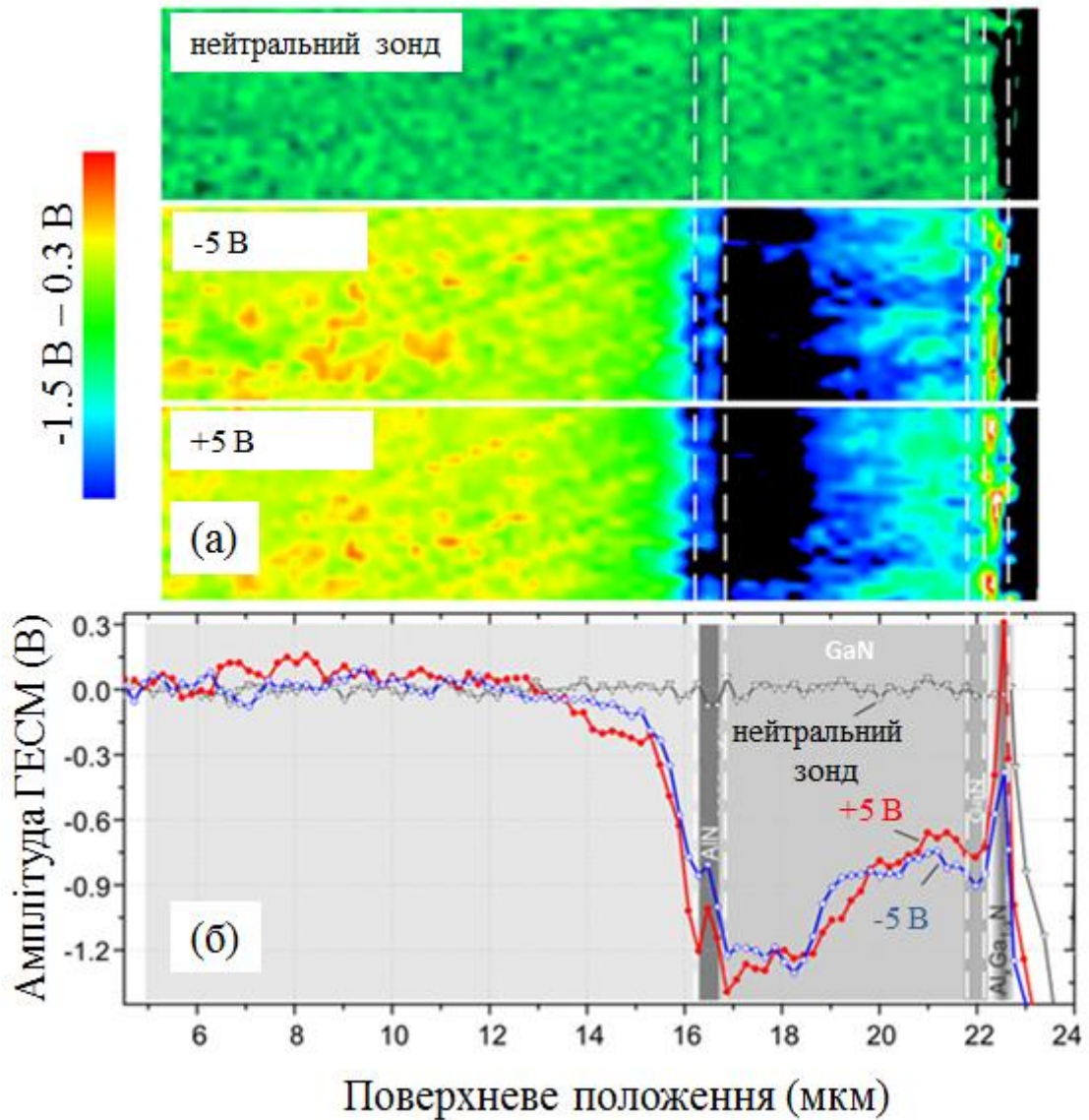


Рис. 4.13. Картографування поперечного зрізу структури G4 методом ГЕСМ (а) і відповідний профіль розподілу уздовж поперечного зрізу амплітуди ГЕСМ сигналу (б).

Структурні властивості гетеросистем корелюють з електричними властивостями на нанорівні, які детектуються зарядо-чутливими методами зондової мікроскопії. Для визначення областей локалізації зарядів, методом ГЕСМ були досліджені поперечні зрізи для зразків G3 та G4. ГЕСМ візуалізує

градієнт електростатичних сил, діючий між зондом і зразком, завдяки локалізації заряду, електричного потенціалу і можливої контактної різниці потенціалів зонд-поверхня. Тут, картографується амплітуда або фаза осциляцій зонда [131, 132].

На рис. 4.13 показані ГЕСМ мапи поперечних зрізів, а також профілі отримані з мап усереднені у вертикальному напрямку, для всієї структури зразка G4 починаючи від сапфірової підкладки та закінчуючи градієнтною  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ГС. Амплітуди ГЕСМ не залежать від знаку прикладеної напруги  $V$  і, як можна показати, величина сигналу пропорційна  $V^2$ . Зміна індукованого поверхневого заряду веде до диференціалу сили між зондом і поверхнею, який зростає з ростом напруги на зонді. Амплітуда ГЕСМ сигналу була отримана при розміщенні зонда на висоті 20 нм над поверхнею зразка та постійній напрузі  $\pm 5$  В, прикладеній між зондом та поверхнею зразка. Без прикладеної напруги (рис. 4.13, верхня панель), спостерігається тільки слабкий контраст від  $\text{AlN}$  шару розташований між сапфіровою підкладкою та буферним шаром  $\text{GaN}$ . Показано, що прикладена напруга як  $+5$  В так і  $-5$  В приводять до спаду амплітуди ГЕСМ сигналу біля в сапфірової поверхні та поступовому зростанні вздовж  $\text{GaN}$  буфера аж до поверхні структури. Висока від'ємна амплітуда поблизу границі сапфір/ $\text{GaN}$  може бути пояснена високою густиною зарядів захоплених дислокаціями і (або) ненавмисним легуванням [133], густина яких спадає до інтерфейсу  $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , про що свідчить спад амплітуди ГЕСМ сигналу. Знову ж таки, зарядовий стан градієнтного шару  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  приводить до різкого збільшення ГЕСМ сигналу. Також можна побачити, що полярність прикладеної напруги має значний вплив на амплітуду ГЕСМ сигналу в області  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівки.



### 4.3. Аналіз деформаційного стану градієнтних $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ плівок і нанодротів з використанням асиметричних МОП.

В даному розділі, на основі асиметричної МОП та в рамках кінематичної теорії дифракції X-променів представлено ефективний метод для визначення товщинних профілів концентрації та деформації в градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівках та НД [16].

Варто зазначити, що в залежності від товщинного профілю концентрації Al та ступеня релаксації градієнтної плівки, її когерентний ріст на GaN підкладці призводить до деформації розтягу та/або стиску (рис. 4.14). На рис. 4.14а показано товщинний розподіл концентрації Al в градієнтній  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівці товщиною 300 нм. Концентрація Al лінійно зростає від  $x_{Al} = 0\%$  до  $x_{Al} = 20\%$  впродовж перших 150 нм (на середині плівки) потім лінійно спадає до  $x_{Al} = 0\%$  впродовж наступних 150 нм. Згідно співвідношення (4.2), для даного розподілу Al були розраховані товщинні профілі деформації  $\varepsilon_{\parallel}(t)$  для повністю напруженої та частково релаксованої градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівок (рис.4.14б). Як видно, псевдоморфний ріст градієнтної  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівки на [0001] – орієнтованій GaN підкладці є причиною  $\varepsilon_{\parallel}$  розтягу вздовж всієї товщини плівки, тоді як релаксація когерентної градієнтної  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівки приводить до  $\varepsilon_{\parallel}$  як розтягу так і стиску, в залежності від ступеня релаксації плівки та концентрації Al.

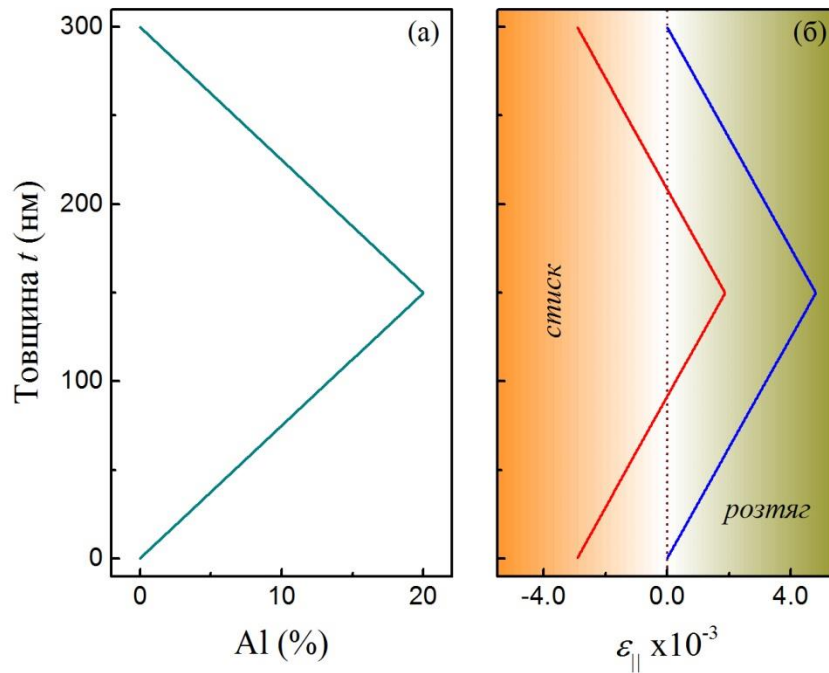


Рис. 4.14. Товщинні профілі концентрації Al (а) та деформації (б) для градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівок. Червоною та синьою кривою на (б) позначені профілі  $\varepsilon_{\parallel}(t)$  для частково-релаксованої ( $a_S \neq a_F = 0.318 \text{ nm}$ ) та повністю напруженої ( $a_S = a_F = 0.31893 \text{ nm}$ ) градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівок.

Добре відомо, що енергія деформації невідповідності накопичується впродовж росту гетероепітаксійної плівки до певної критичної товщини (товщина Меттьюз–Блекслі), після чого деформація пластично релаксує із утворенням дислокацій невідповідності. У порівнянні із планарними плівками, вільні бокові поверхні НД дозволяють деформації пружно релаксувати, а отже виникає можливість для більшої невідповідності із підкладкою. Тим не менш, варіація концентрації Al в градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  НД приводить до внутрішньої деформації навіть якщо НД відірваний від підкладки, тобто “вільний” НД. Для того щоб розрахувати цю внутрішню деформацію ми модифікували підхід описаний в [134], де пружна деформація в GaN та AlN шарах GaN/AlN надгратки була розрахована враховуючи мінімум пружної енергії одного періоду надгратки. Таким чином, ми розділили весь  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  НД на шари товщиною ( $l$ ). Далі, горизонтальний параметр ґратки, який мінімізує пружну енергію був апроксимований формулою (4.14):

$$\bar{a} = \frac{\sum_t a_0(t)K(t)}{\sum_t K(t)} \quad (4.14)$$

де  $K(t)$  задається як

$$K(t) = \frac{l}{a_l^2(t)} \left( C_{11}(t) + C_{12}(t) - 2 \frac{C_{13}^2(t)}{C_{33}(t)} \right) \quad (4.15)$$

де  $C_{11}(t)$ ,  $C_{12}(t)$ ,  $C_{13}(t)$  та  $C_{33}(t)$  це константи пружності для повністю релаксованої  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ГС на глибині  $t$ . Отже, пружна деформація для “вільного” градієнтного  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  НД задається наступною формулою:

$$\varepsilon_{\parallel}^{free}(t) = \frac{\bar{a} - a_0(t)}{a_0(t)} \quad (4.16)$$

В [17, 75, 92, 93], на прикладі GaN НД на Si(111) підкладках було продемонстровано, що індукована підкладкою деформація ( $\varepsilon_{\parallel}^S$ ) експоненційно спадає вздовж НД по мірі віддалення від GaN/Si інтерфейсу. Пружна релаксація деформації від нижньої до верхньої частини НД задається наступним співвідношенням:

$$\varepsilon_{\parallel}^S(t) = \varepsilon_0 e^{-\frac{t}{L}} \quad (4.17)$$

де  $\varepsilon_0 = (a_s - \bar{a})/\bar{a}$  це деформація на інтерфейсі НД/підкладка;  $L = nD$  це глибина релаксації деформації;  $D$  це діаметр НД та  $n$  це безрозмірна величина яка може бути виведена із теорії пружності для простої геометричної форми [75], але для більш складної геометрії використовується як підгоночний параметр.

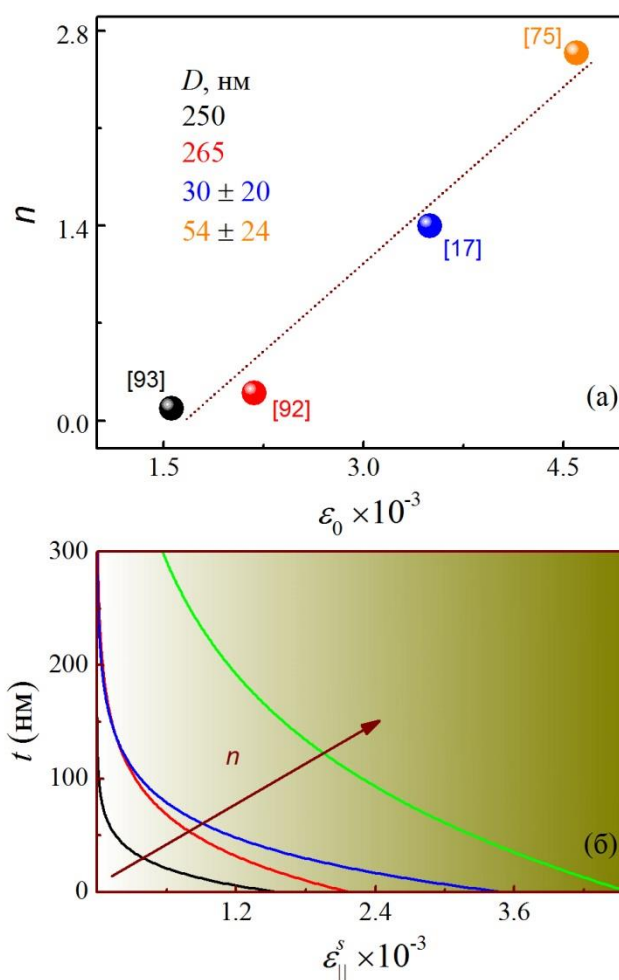


Рис. 4.15. (а) Безрозмірний параметр  $n$  як функція початкової деформації  $\varepsilon_0$  на інтерфейсі НД/підкладка отриманий із [17, 75] та вирахований із [92, 93]. (б) товщинні профілі деформації  $\varepsilon_{\parallel}^s$  для НД GaN на Si(111) підкладці.

На рис. 4.15а, представлено взаємозв'язок між  $\varepsilon_0$  та параметром  $n$  для GaN/Si(111) НД виготовлених за допомогою методу сухого травлення (діаметром  $\sim 250$  нм) [92, 93] та сформовані методом вільного каталітичного росту (діаметром  $\sim 30 \div 55$  нм) [17, 75]. Невелика деформація  $\varepsilon_0$  та великий діаметр НД отриманих методом сухого травлення у порівнянні із НД отриманими вільним каталітичним ростом може свідчити, що протягом росту товстої гетероепітаксійної плівки мала місце часткова пластична релаксація деформації. Отже, ми робимо висновок, що структурна досконалість так само як і діаметр НД мають сильний вплив на параметр  $n$ , що в свою чергу приводить до різної глибини релаксації деформації в НД (рис. 4.15б). Так як визначення глибини релаксації виходить за межі даної роботи, ми будемо вважати  $n = 1$  для всіх наступних розрахунків.

Отже, враховуючи  $\varepsilon_{\parallel}^{free}(t)$  та  $\varepsilon_{\parallel}^S(t)$ , повну деформацію в градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  НД задамо співвідношенням (4.18):

$$\varepsilon_{\parallel}^{total}(t) = \varepsilon_{\parallel}^{free}(t) + \varepsilon_{\parallel}^S(t) = \frac{a_{\text{НД}}(t) - a_0(t)}{a_0(t)} \quad (4.18)$$

що приводить до товщинного профілю параметра ґратки  $a_{\text{НД}}(t)$ :

$$a_{\text{НД}}(t) = a_0(t) \left( 1 + \varepsilon_{\parallel}^{total}(t) \right) \quad (4.19)$$

Товщинний розподіл вертикального параметра ґратки  $c_{\text{НД}}(t)$  для градієнтного  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  НД визначимо заміною  $a_F = a_{\text{НД}}(t)$  у формулі (4.5):

$$c_{\text{НД}}(t) = c_0(t) \left( 1 - 2 \frac{C_{13}(t)}{C_{33}(t)} \frac{a_{\text{НД}}(t) - a_0(t)}{a_0(t)} \right) \quad (4.20)$$

Товщинні профілі деформації  $\varepsilon_{\parallel}(t)$  для градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  НД товщиною 300 нм та діаметром 100 нм на Si(111) та GaN(0001) підкладках були розраховані згідно співвідношення (4.18) та представлені на рис. 4.16. Профіль концентрації Al вздовж НД такий самий як на рис.4.14а для градієнтної  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівки. У порівнянні із когерентно-вирощеними плівками, вплив підкладки на деформаційний стан НД домінує біля інтерфейсу НД/підкладка, тоді як профіль концентрації Al визначає деформаційний стан на вершині НД. Отже, порівнюючи рис.4.14 та рис.4.16 можна відзначити суттєву різницю між профілями деформації градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  структур вирощених у вигляді плівок та НД, що в свою чергу впливає на форму симетричних та асиметричних МОП.

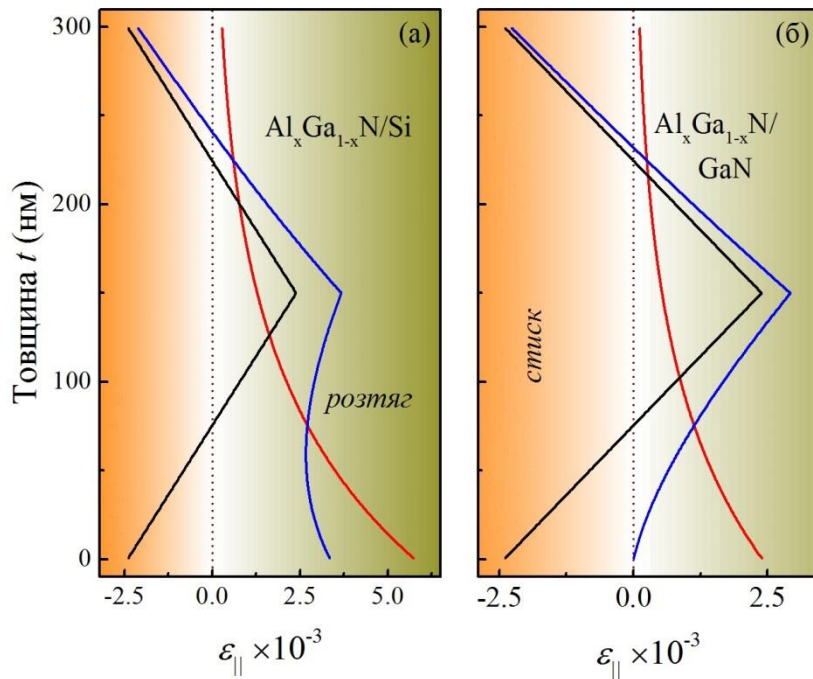


Рис. 4.16. Профілі  $\varepsilon_{\parallel}^S(t)$  (червона крива) та  $\varepsilon_{\parallel}^{total}(t)$  (синя крива) для градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  НД на (а)  $\text{Si}(111)$  та (б)  $\text{GaN}(0001)$  підкладках із чорними кривими для  $\varepsilon_{\parallel}^{free}(t)$ . Профіль Al вздовж НД такий же самий що й на рис. 4.14а для планарних плівок.

Розрахунок МОП виконаний на основі кінематичної теорії дифракції Х-променів, в рамках якої розподіл розсіяної інтенсивності в оберненому просторі задається наступним чином:

$$I(q_x, q_z) = \left| \sum_{\alpha, D} \frac{J_1^2 \left( 2\pi \frac{D}{2} (\tilde{q}_x - q_x) \right)}{\left( 2\pi \frac{D}{2} (\tilde{q}_x - q_x) \right)^2} \sum_t \exp(2\pi q_z c(t)) \right|^2 f_1(\alpha) f_2(D) \quad (4.21)$$

де,  $J_1$  це функція Бесселя першого порядку;  $q_x$  та  $q_z$  – компоненти вектора дифракції в площині росту і перпендикулярно до неї;  $\alpha$  та  $D$  – кут нахилу та латеральний розмір НД (або кристалічного блоку для випадку планарної плівки);  $f_1(\alpha)$  та  $f_2(D)$  це відповідно розподіл Гауса та лог-нормальний розподіл для  $\alpha$  та  $D$ ;  $c(t)$  визначений задається формулою (4.5);  $\tilde{q}_x = q_x(\alpha)$ .

Розподіл Гауса (4.22) та логнормальний розподіл (4.23) для параметрів  $\alpha$  та  $D$  повинні бути використанні для коректного опису уширення симетричних та асиметричних МОП для III-нітридів [58, 66, 116]:

$$f_1(\alpha) = \frac{1}{\sigma_\alpha \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2\sigma_\alpha^2}\right) \quad (4.22)$$

$$f_2(D) = \frac{1}{D\sigma_D \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln D - \mu)^2}{2\sigma_D^2}\right) \quad (4.23)$$

де,  $\sigma_\alpha$  це дисперсійний параметр для  $f_1(\alpha)$  розподілу;  $\mu$  та  $\sigma_D$  параметри локалізації та масштабу для  $f_2(D)$  розподілу.

Як було описано вище, невпорядкований розподіл кутів нахилу блоків мозаїки а також їхні латеральні розміри, є причиною розширення МОП в напрямку перпендикулярному вектору дифракції та вздовж осі  $q_x$  відповідно [58, 66, 116]. Також, компонентний склад та біаксіальна деформація в градієнтній  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  структурі приводять до варіації параметрів ґратки, а отже і до зсуву розподілу розсіяної інтенсивності на МОП [135]. Тому, підгонка експериментальної асиметричної МОП дозволяє визначити структурні параметри градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівок а також відокремити деформаційний та композиційний вклади.

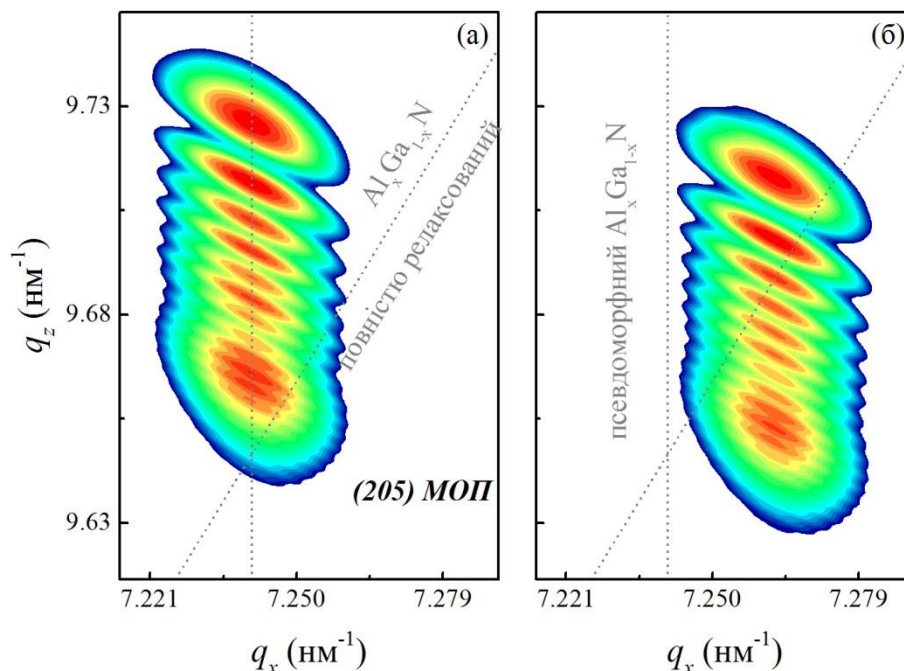


Рис. 4.17. Розраховані  $(20\bar{2}5)$  МОП для псевдоморфної (а) та частково релаксованої (б) когерентних градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівок. Сірими пунктирними лініями показані напрямки псевдоморфного то повністю релаксованого росту.

Спочатку, розроблена модель була застосована для градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівок, для яких були розраховані асиметричні  $(20\bar{2}5)$  МОП. Для цього, ми використали розподіли  $f_1(\alpha)$  для  $\alpha$  в діапазоні  $-0.5\div 0.5^\circ$  при  $\sigma_\alpha = 0.05^\circ$  в (4.22), та  $f_2(D)$  для  $D$  в діапазоні  $30\div 300$  нм при  $\sigma_D = 0.06$  нм в (4.23). Товщинні розподіли  $c_F(t)$  для псевдоморфної ( $a_S = a_F = 0.31893$  нм) та частково релаксованої ( $a_S \neq a_F = 0.318$  нм) градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівок (рис. 4.18) були розраховані згідно з (4.20) для профілів концентрації Al та деформації зображених на рис. 4.14. Розрахунок МОП був виконаний згідно (4.21) для вищеписаних структурних та деформаційного/композиційного товщинних профілів, та показані на рис. 4.17а та 4.17б.

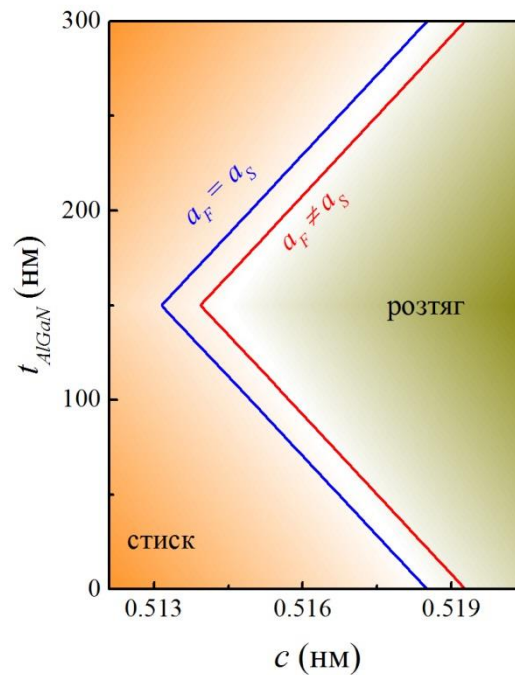


Рис. 4.18. Товщинні профілі параметра ґратки  $c_F(t)$  для градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівок. Синьою та червоною кривими представлено псевдоморфний та частково релаксований ріст  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівок.

Як видно з рис. 4.17а та 4.17б, когерентний ріст як псевдоморфної так і частково релаксованої градієнтних плівок відображається в неперервному розподілі інтенсивності вздовж осі  $q_z$  на  $(20\bar{2}5)$  МОП. Вертикальна пунктирна лінія на  $(20\bar{2}5)$  МОП вказує на положення вузла оберненої ґратки для псевдоморфної градієнтної  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівки, тоді як нахилена пунктирна лінія відповідає положенню для повністю релаксованої плівки. Фіксоване  $q_x$



положення на асиметричній МОП вказує на когерентність росту та степінь релаксації градієнтної плівки. Це в свою чергу дозволяє визначити параметр ґратки  $a_F$  використовуючи одну експериментальну асиметричну МОП. Таким чином, для підгонки асиметричної МОП для когерентної градієнтної плівки, потрібно задати лише степінь релаксації та товщинний розподіл концентрації Al.

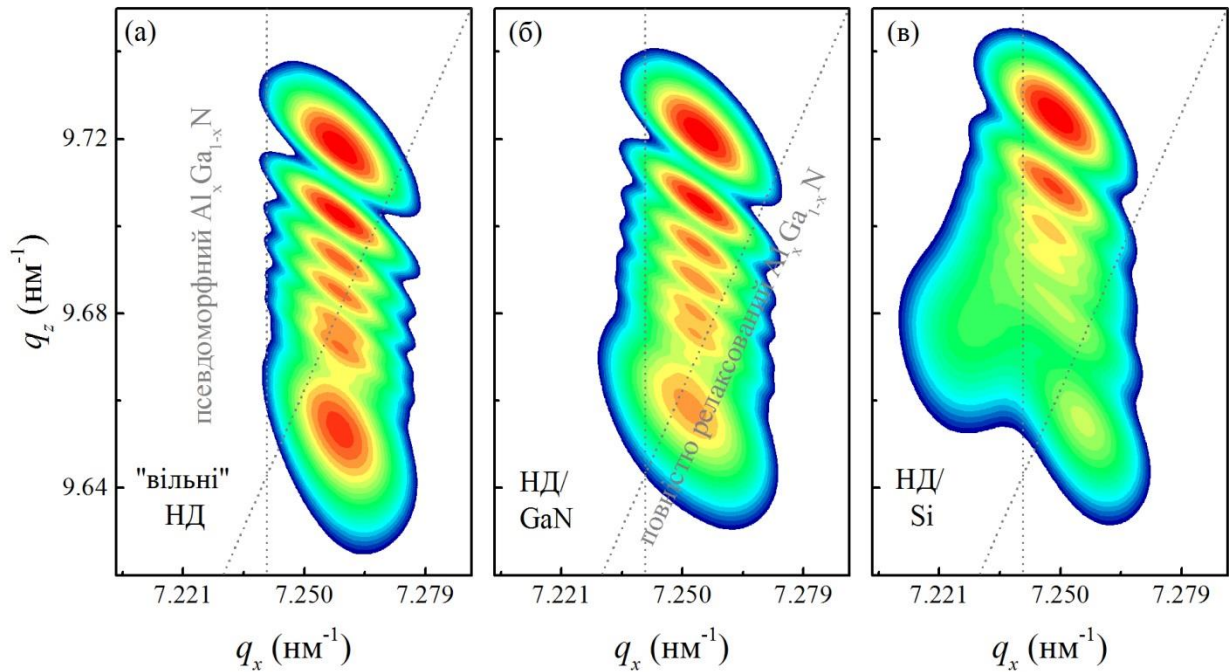


Рис. 4.19. Розраховані  $(20\bar{2}5)$  МОП для градієнтних Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N НД: (а) "вільні" НД; (б) НД на GaN(0001) та (в) НД на Si(111) підкладках. Сіримі пунктирними лініями показані напрямки псевдоморфного то повністю релаксованого росту.

Аналогічно чином були розраховані  $(20\bar{2}5)$  МОП для градієнтних Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N НД використовуючи  $f_1(\alpha)$  розподіл що й для градієнтних Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N плівок а також постійний  $f_2(D) = 100$  нм, що є обґрунтованим для НД отриманих методом сухого травлення. На рис. 4. 20 показані товщинні профілі  $a_{\text{НД}}(t)$  та  $c_{\text{НД}}(t)$  отриманні із формул (4.19) та (4.5) для розподілу концентрації Al зображеного на рис. 4.14а.

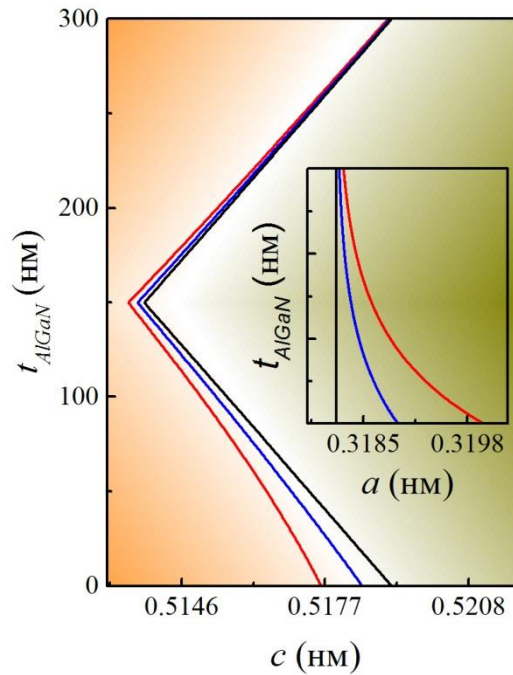


Рис. 4.20. Товщинні розподіли параметрів ґратки  $c_{NW}(t)$  та  $a_{NW}(t)$  для градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  НД: “вільні” (чорний), на  $\text{GaN}(0001)$  (синій) та на  $\text{Si}(111)$  (червоний).

Еволюція розподілу розсіяної інтенсивності на  $(20\bar{2}5)$  МОП для градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  НД показана на рис. 4.19. Як для випадку когерентної градієнтної  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівки, постійний параметр ґратки  $a_{NW}$  для “вільних” НД є причиною типового розподілу інтенсивності вздовж осі  $q_z$  на  $(20\bar{2}5)$  МОП (рис. 4.19а). З іншого боку, експоненційний спад деформації  $\varepsilon_{||}^S(t)$  від нижньої до верхньої частини НД (рис. 4.16), відображається в експоненційній релаксації параметра ґратки  $a_{ND}$  (вставка на рис. 4.20) та в нахилі розподілу інтенсивності на  $(20\bar{2}5)$  МОП, як показано на рис.4.19б та на рис.4.19в для градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  НД на  $\text{GaN}(0001)$  ( $a_s = 0.31893$  нм) та  $\text{Si}(111)$  ( $a_s = 0.32$  нм) підкладках. Як видно, із збільшенням різниці в параметрах ґратки на нижній та верхній та нижній частинах НД, спостерігається незначне роздвоєння асиметричної МОП (рис. 4.19в). Це є унікальною властивістю вертикальних НД, які демонструють значну пружну релаксацію деформації вздовж всієї довжини. Отже, запропонована модель є не тільки різнобічною що стосується її застосуванню до різних підкладок, вона дає інформацію про параметри ґратки по всій довжині НД.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ IV

В даному розділі представлено методи для ефективного вимірювання товщинного розподілу концентрації та деформації в градієнтних  $Al_xGa_{1-x}N$  плівках та НД. Методи основані на лабораторній X-променевої дифракції та розрахунку симетричних  $2\theta/\omega$  ХДП та асиметричних МОП в рамках кінематичної теорії дифракції X-променів. Показано, що порівнюючи розрахункові та експериментальні дифракційні спектри, можна з високою точністю визначити концентраційні/деформаційні профілі, які визначають значну частину електричних властивостей градієнтних плівок та НД. Представлені підходи можуть бути використані для калібрування темпів росту, а отже композиційного складу градієнтних структур.

Особливості релаксації деформації в когерентних градієнтних  $Al_xGa_{1-x}N$  плівках представлені і порівнянні із частково релаксованими градієнтними  $Al_xGa_{1-x}N$  НД. Внутрішня деформація, як наслідок варіації Al по довжині НД, та експоненційний спад індукованої підкладкою деформації були враховані для випадку градієнтних  $Al_xGa_{1-x}N$  НД.

Також, представлені ВРХД, ТЕМ та СРОР результати досліджень  $Al_xGa_{1-x}N$  гетероструктур з подвійним композиційним градієнтом вирощених за допомогою МПЕПА. Показано, що всі зразки є когерентними відносно GaN(0001) підкладки із  $\Lambda$  – подібним товщинним профілем концентрації Al, від  $\sim 7.5\%$  до  $\sim 22(32)\%$  для зразків G3(G4). Було виявлено, що використання розорієнтованих підкладок та накопичення деформації протягом росту може покращувати пошаровий ріст що веде до ступінчастого ефекту. Це в свою є причиною зміни мозаїчної структури градієнтних  $Al_xGa_{1-x}N$  плівок та акумуляції проникаючих дислокацій на краях сходинок.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі апробовано комплекс методів високороздільної Х-променевої дифрактометрії для характеристики структури, деформаційного та композиційного стану III-нітридних гетероструктур та нанодротів. З аналізу отриманих результатів слідують **такі висновки:**

1. Використання різних схем дифракції, аналізу МОП та напівширин на половині максимумів ХДП, дало можливість визначити густини дислокацій та рівні релаксації в епітаксійних плівках GaN. Хороша кореляція результатів різних методів довели адекватність вибору експериментальних схем для розрахунку структурної якості GaN плівок.

2. Встановлено, що із збільшенням товщини буферного шару AlN, зменшується величина деформації а також густини гвинтових та крайових дислокацій в плівках GaN вирощених на підкладках Si(111).

3. Розроблена модель яка описує деформаційний стан GaN НД трьома типами деформації. На основі даної моделі та в рамках кінематичної теорії дифракції Х-променів розраховані (0002)  $2\theta/\omega$  ХДП.

4. Показано, що макро- та мікро-деформації є причиною кутового зсуву а також асиметричного та симетричного розширення (0002)  $2\theta/\omega$  ХДП.

5. Встановлено, що Si(111) не впливає на просторовий розподіл самоіндукованих GaN НД. Дано пояснення впливу Si-N прошарку (товщиною ~2 нм) на азимутальну орієнтацію НД GaN відносно Si(111), яка полягає в наявності орієнтованих граней Si-N які є рушійною силою для орієнтації та анізотропії густини НД на підкладці. Дійсно, в умовах надлишку азоту найбільш важливим є кінетика атомів Ga. Останні стікають до границь Si-N плато де формують орієнтовані двовимірні зародки. Ці фрагменти ростуть у напрямку до центру плато за кроковим механізмом із збереженням гексагональної симетрії.

6. На основі кінематичної теорії дифракції X-променів представлено ефективний метод для розрахунку товщинних профілів деформації та компонентного складу в градієнтних когерентних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівках.

7. Проведено розрахунок МОП для частково релаксованих градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  НД у порівнянні із частково релаксованими когерентними  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівками. Показано, що асиметричні МОП містять достатньо інформації для надійного визначення деформації та компонентного складу в таких структурах.

Таким чином, представлено методи для ефективного вимірювання товщинних розподілів концентрації та деформації в градієнтних  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  плівках та НД на основі лабораторної X-променевої дифракції. Дані підходи можуть бути використані для калібрування темпів росту та композиційного складу градієнтних структур.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Morkoc, H., Strite, S., Gao, G.B., Lin, M.E., Sverdlov, B., Burns, M. Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies //Journal of Applied Physics. – 1994. – V. 76. – № 3. – P. 1363-1398.
2. Pearton, S.J., Ren, F., Zhang, A.P., Lee, K.P. Fabrication and performance of GaN electronic devices //Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2000. – V. 30. – № 3. – P. 55-212.
3. Pearton, S.J., Kuo, C. GaN and related materials for device applications //MRS Bulletin. – 1997. – V. 22. – № 02. – P. 17-21.
4. Nakamura, S., Senoh, M., Nagahama, S., Iwasa, N., Yamada, T., Matsushita, T., Kiyoku, H., Sugimoto, Y. InGaN multi-quantum-well-structure laser diodes with cleaved mirror cavity facets //Japanese journal of applied physics. – 1996. – V. 35. – № 2B. – P. L217.
5. Nakamura, S., Senoh, M., Nagahama, S., Iwasa, N., Yamada, T., Matsushita, T., Kiyoku, H., Sugimoto, Y. InGaN multi-quantum-well structure laser diodes grown on MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> substrates //Applied physics letters. – 1996. – V. 68. – № 15. – P. 2105-2107.
6. Pierret, A., Bougerol, C., Murcia-Mascaros, S., Cros, A., Renevier, H., Gayral, B., Daudin, B. Growth, structural and optical properties of AlGaN nanowires in the whole composition range //Nanotechnology. – 2013. – V. 24. – № 11. – P. 115704.
7. Patolsky, F., Lieber, C.M. Nanowire nanosensors //Materials today. – 2005. – V. 8. – № 4. – P. 20-28.
8. Lieber, C.M. Nanoscale science and technology: building a big future from small things //Mrs Bulletin. – 2003. – V. 28. – № 07. – P. 486-491.
9. Xia, Y., Yang, P., Sun, Y., Wu, Y., Mayers, B., Gates, B., Yin, Y., Kim, F., Yan, H. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications //Advanced materials. – 2003. – V. 15. – № 5. – P. 353-389.

10. Hu, J., Odom, T.W., Lieber, C.M. Chemistry and physics in one dimension: synthesis and properties of nanowires and nanotubes //Accounts of chemical research. – 1999. – V. 32. – № 5. – P. 435-445.
11. Tans, S.J., Verschueren, A.R.M., Dekker, C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube //Nature. – 1998. – V. 393. – № 6680. – P. 49-52.
12. Soh, H.T., Quate, C.F., Morpurgo, A.F., Marcus, C.M., Kong, J., Dai, H. Integrated nanotube circuits: Controlled growth and ohmic contacting of single-walled carbon nanotubes //Applied Physics Letters. – 1999. – V. 75. – № 5. – P. 627-629.
13. Simon, J., Protasenko, V., Lian, C., Xing, H., Jena, D. Polarization-induced hole doping in wide-band-gap uniaxial semiconductor heterostructures //Science. – 2010. – V. 327. – № 5961. – P. 60-64.
14. Wood, C., Jena, D. Polarization effects in semiconductors: from ab initio theory to device applications. – Springer Science & Business Media, 2007. – P. 515.
15. Bernardini, F., Fiorentini, V., Vanderbilt, D. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides //Physical Review B. – 1997. – V. 56. – № 16. – P. R10024.
16. Stanchu, H.V., Kuchuk, A.V., Kladko, V.P., Morgan, E.W., Mazur, Yu.I., Zytkeiwicz, Z.R., Belyaev, A.E., Salamo, G.J. X-ray Reciprocal Space Mapping of Graded  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  Films and Nanowires //Nanoscale research letters. – 2016. – V. 11. – № 1. – P. 1-7.
17. Stanchu, H., Kladko, V., Kuchuk, A.V., Safriuk, N, Belyaev, A.E., Wierzbicka, A., Sobanska, M., Klosek, K., Zytkeiwicz, Z.R. High-resolution X-ray diffraction analysis of strain distribution in GaN nanowires on Si (111) substrate //Nanoscale research letters. – 2015. – V. 10. – № 1. – P. 1-5.
18. Kuchuk, A.V., Lytvyn, P.M., Chen, Li, Stanchu, H.V., Mazur, Yu.I., Ware, M.E., Benamara, M., Ratajczak, R., Dorogan, V., Kladko, V.P., Belyaev, A.E., Salamo, G.J. Nanoscale Electrostructural Characterization of Compositionally

- Graded  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  Heterostructures on GaN/Sapphire (0001) Substrate //ACS applied materials & interfaces. – 2015. – V. 7. – № 41. – P. 23320-23327.
19. Kladko, V.P., Kuchuk, A.V., Stanchu, H.V., Safriuk, N.V., Belyaev, A.E., Wierzbicka, A., Sobanska, M., Klosek, K., Zytkeiwicz, Z.R. Modelling of X-ray diffraction curves for GaN nanowires on Si(111) //Journal of Crystal Growth. – 2014. – V. 401. – P. 347-350.
  20. Kuchuk, A.V., Stanchu, H.V., Chen, Li, Ware, M.E., Mazur, Yu.I., Kladko, V.P., Belyaev, A.E., Salamo, G.J. Measuring the depth profiles of strain/composition in AlGa $\text{N}$ -graded layer by high-resolution x-ray diffraction //Journal of Applied Physics. – 2014. – V. 116. – № 22. – P. 224302.
  21. Kuchuk, A., Kladko, V., Lytvyn, P., Stanchu, H., Wierzbicka, A., Sobanska, M., Klosek, K., Zytkeiwicz, Z.R. Correlation between crystallographic alignment of self-induced GaN nanowires and features of Si(111) nitridation //Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. – 2013. – V. 2. - № 4. – P. 04NAESP21-04NAESP21.
  22. Гудыменко, А., Кривой, С., Станчу, Г., Кладько, В., Сафрюк, Н., Слободян, М. Исследование плазмонных плёночных наноструктур золота методами рентгеновской рефлектометрии и дифрактометрии // Металлофизика и новейшие технологии. – 2015. – Т. 37. – №. 9. – С. 1215-1223.
  23. Кладько В.П., Кучук А.В., Сафрюк Н.В., Станчу Г.В., Беляев А.Е. Роль деформационных полей в формировании многослойных структур на основе III-нитридов // «Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине / Редкол. А.Г. Наумовец; НАН Украины. – К.: Академперіодика, 2014. – 768 с., С. 290-295.
  24. Safriuk, N.V., Stanchu, G.V., Kuchuk, A.V., Kladko, V.P., Belyaev, A.E., Machulin, V.F. X-ray diffraction investigation of GaN layers on Si(111) and  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  substrates //Semiconductor physics quantum electronics & optoelectronics. – 2013. – V. 16. – № 3. – P. 265-272.



25. Kladko, V., Kuchuk, A., Naumov, A., Safriuk, N., Kolomys, O., Kryvyi, S., Stanchu, H., Belyaev, A., Strelchuk, V., Mazur, Yu.I, Ware, M.E., Salamo, G.J. Effect of strain-polarization fields on optical transitions in AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> multi-quantum well structures //Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2016. – V. 76. – P. 140-145.
26. Kladko, V.P., Safriuk, N.V., Stanchu, H.V., Kuchuk, A.V., Melnyk, V.P., Oberemok, A.S., Kriviy, S.B., Maksymenko, Z.M., Belyaev, A.E., Yavich, B.S. Deformation state of short-period AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> superlattices at different well-barrier thickness ratios //Semiconductor physics quantum electronics & optoelectronics. – 2014. – V. 17. – № 4. – P. 317-324.
27. Strite, S., Lin, M.E., Morkoc, H. Progress and prospects for Ga<sub>N</sub> and the III–V nitride semiconductors //Thin Solid Films. – 1993. – V. 231. – № 1-2. – P. 197-210.
28. Vurgaftman, I., Meyer, J.R., Ram-Mohan, L.R. Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys //Journal of applied physics. – 2001. – V. 89. – № 11. – P. 5815-5875.
29. Vurgaftman, I., Meyer, J.R. Band parameters for nitrogen-containing semiconductors //Journal of Applied Physics. – 2003. – V. 94. – № 6. – P. 3675-3696.
30. Amano, H., Kito, M., Hiramatsu, K., Akasaki, I. P-type conduction in Mg-doped Ga<sub>N</sub> treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI) //Japanese Journal of Applied Physics. – 1989. – V. 28. – № 12A. – P. L2112.
31. Nakamura, S., Pearton, S., Fasol, G. The blue laser diode: the complete story. – Springer Science & Business Media, 2013. – P. 368.
32. Kneissl, M., Rass, J. (ed.). III-Nitride Ultraviolet Emitters: Technology and Applications. – Springer, 2015. – V. 227.
33. Aoki, Y., Kuwabara, M., Yamashita, Y., Takagi, Y., Sugiyama, A., Yoshida, H. A 350-nm-band Ga<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> multiple-quantum-well laser diode on bulk Ga<sub>N</sub> //Applied Physics Letters. – 2015. – V. 107. – № 15. – P. 151103.

34. Cheng, K., Liang, H., Van Hove, M., Geens, K., De Jaeger, B., Srivastava, P., Kang, X., Favia, P., Bender, H., Dekoster, J. AlGaIn/GaN/AlGaIn double heterostructures grown on 200 mm silicon (111) substrates with high electron mobility //Applied Physics Express. – 2011. – V. 5. – № 1. – P. 011002.
35. Orton, J.W., Foxon C.T. Group III nitride semiconductors for short wavelength light-emitting devices //Reports on progress in physics. – 1998. – V. 61. – № 1. – P. 1.
36. Hiralal, P., Unalan, H.E., Amaratunga, G.A.J. Nanowires for energy generation //Nanotechnology. – 2012. – V. 23. – № 19. – P. 194002.
37. Tans, S.J., Devoret, M.H., Dai, H., Thess, A., Smalley, R.E., Georlga, L.J., Dekker, C. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires //Nature. – 1997. – V. 386. – P. 474-477.
38. White, C.T., Todorov, T.N. Carbon nanotubes as long ballistic conductors //Nature. – 1998. – V. 393. – № 6682. – P. 240-242.
39. Cui, Y., Duan, X., Hu, J., Lieber, C.M. Doping and electrical transport in silicon nanowires //The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – V. 104. – № 22. – P. 5213-5216.
40. Zhong, Z., Qian, F., Wang, D., Lieber, C.M. Synthesis of p-type gallium nitride nanowires for electronic and photonic nanodevices //Nano Letters. – 2003. – V. 3. – № 3. – P. 343-346.
41. Cui, Y., Lieber, C.M. Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks //science. – 2001. – V. 291. – № 5505. – P. 851-853.
42. Duan, X., Huang, Y., Cui, Y., Wang, J., Lieber, C.M. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices //Nature. – 2001. – V. 409. – № 6816. – P. 66-69.
43. Tsakalakos, L., Balch, J., Fronheiser, J., Korevaar, B.A., Sulima, O., Rand, J. Silicon nanowire solar cells //Applied Physics Letters. – 2007. – V. 91. – № 23. – P. 233117.

44. Garnett, E.C., Balch, J., Fronheiser, J., Korevaar, B.A., Sulima, O., Rand, J. Nanowire solar cells //Annual Review of Materials Research. – 2011. – V. 41. – P. 269-295.
45. Li, Y., Qian, F., Xiang, J., Lieber, C.M. Nanowire electronic and optoelectronic devices //Materials today. – 2006. – V. 9. – № 10. – P. 18-27.
46. Cui, Y., Wei, Q., Park, H., Lieber, C.M. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species //Science. – 2001. – V. 293. – № 5533. – P. 1289-1292.
47. Kong, J., Franklin, N.R., Zhou, C., Chapline, M.G., Peng, S., Cho, K., Dai, H. Nanotube molecular wires as chemical sensors //science. – 2000. – V. 287. – № 5453. – P. 622-625.
48. Hahm, J., Lieber, C.M. Direct ultrasensitive electrical detection of DNA and DNA sequence variations using nanowire nanosensors //Nano letters. – 2004. – V. 4. – № 1. – P. 51-54.
49. Carnevale, S.D., Myers, R.C. Compositionally Graded III-Nitride Nanowire Heterostructures: Growth, Characterization, and Applications //Handbook of Nanomaterials Properties. – Springer Berlin Heidelberg, 2014. – P. 85-119.
50. Burnham, S.D., Namkoong, G., Look, D.C., Clafin, B., Doolittle, W.A. Reproducible increased Mg incorporation and large hole concentration in GaN using metal modulated epitaxy //Journal of Applied Physics. – 2008. – V. 104. – № 2. – P. 024902.
51. Li, S., Ware, M., Wu, J., Minor, P., Wang, Z., Wu, Z., Jiang, Y., Salamo, G.J. Polarization induced pn-junction without dopant in graded AlGaIn coherently strained on GaN //Applied Physics Letters. – 2012. – V. 101. – № 12. – P. 122103.
52. Taniyasu, Y., Kasu, M., Makimoto, T. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres //Nature. – 2006. – V. 441. – № 7091. – P. 325-328.
53. Zhang, L., Ding, K., Yan, J.C., Wang, J.X., Zeng, Y.P., Wei, T.B., Li, Y.Y., Sun, B.J., Duan, R.F., Li, J.M. Three-dimensional hole gas induced by

- polarization in (0001)-oriented metal-face III-nitride structure //Applied Physics Letters. – 2010. – V. 97. – № 6. – P. 062103.
54. Li, S., Ware, M.E., Kunets, V.P., Hawkrigde, M., Minor, P., Wu, J., Salamo, G.J. Polarization induced doping in graded AlGa<sub>N</sub> films //physica status solidi (c). – 2011. – V. 8. – № 7-8. – P. 2182-2184.
  55. Carnevale, S.D., Kent, T.F., Phillips, P.J., Mills, M.J., Rajan, S., Myers, R.C. Polarization-induced pn diodes in wide-band-gap nanowires with ultraviolet electroluminescence //Nano letters. – 2012. – V. 12. – № 2. – P. 915-920.
  56. Carnevale, S.D., Kent, T.F., Phillips, P.J., Sarwar, A.T.M.G., Selcu, C., Klie, R.F., Myers, R.C. Mixed polarity in polarization-induced p–n junction nanowire light-emitting diodes //Nano letters. – 2013. – V. 13. – № 7. – P. 3029-3035.
  57. Fortgeschrittenpraktikum. High Resolution X-Ray Diffraction. Technische Universität München. 2009.
  58. Metzger T. Höpler, R., Born, E., Ambacher, O., Stutzmann, M., Stömmer, R., Schuster, M., Gobel, H., Christiansen, S., Albrecht, M., Strunk, H. P. Defect structure of epitaxial GaN films determined by transmission electron microscopy and triple-axis X-ray diffractometry //Philosophical magazine A. – 1998. – V. 77. – № 4. – P. 1013-1025.
  59. Chierchia, R., Böttcher, T., Heinke, H., Einfeldt, S., Figge, S., Hommel, D. Microstructure of heteroepitaxial GaN revealed by x-ray diffraction //Journal of Applied physics. – 2003. – V. 93. – № 11. – P. 8918-8925.
  60. James, R. W. The Optical Principles of the Diffraction of X-rays. – G. Bell and sons, 1948. – P. 624.
  61. Kidd, P. XRD of Gallium Nitride and Related Compounds: Strain, Composition and Layer Thickness. – Panalytical: Almelo, Netherlands, 2009. – P. 119.
  62. Tilley, R.J.D. Crystals and crystal structures. – John Wiley & Sons, 2006. – P. 272.

63. Prince, E., Finger, L.W., Konnert, J.H. International Tables for Crystallography, Vol. C //C. Dordrecht, The Netherlands. – 2004.– P. 1000.
64. Єфанов, О.М., Кладько, В.П., Мачулін, В.Ф., Молодкін, В.Б. Динамічна дифракція Х-променів у багатошарових структурах. –Київ: Наукова Думка, 2008.– С. 223.
65. Williamson, G.K., Hall, W.H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram //Acta metallurgica. – 1953. – V. 1. – № 1. – P. 22-31.
66. Zielińska-Rohozińska, E., Regulska, M., Harutyunyan, V.S., Pakuła, K., Borowski, J. High resolution X-ray diffraction defect structure characterization in Si-doped and undoped GaN films //Materials Science and Engineering: B. – 2002. – V. 91. – P. 441-444.
67. Jenichen, B., Brandt, O., Pfueller, C., Dogan, P., Knelangen, M., Trampert, A. Macro-and micro-strain in GaN nanowires on Si (111) //Nanotechnology. – 2011. – V. 22. – № 29. – P. 295714.
68. Srikant, V., Speck, J.S., Clarke, D.R. Mosaic structure in epitaxial thin films having large lattice mismatch //Journal of applied physics. – 1997. – V. 82. – № 9. – P. 4286-4295.
69. Delhez, R., De Keijser, T.H., Mittemeijer, E.J. Determination of crystallite size and lattice distortions through X-ray diffraction line profile analysis //Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. – 1982. – V. 312. – № 1. – P. 1-16.
70. De Keijser, T.H., Langford, J.I., Mittemeijer, E.J., Vogels, A.B.P. Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening //Journal of Applied Crystallography. – 1982. – V. 15. – № 3. – P. 308-314.
71. Guinebretière, R. X-ray diffraction by polycrystalline materials. – John Wiley & Sons, 2013. – P. 351.
72. Fewster, P.F. X-ray Scattering from Semiconductors. – London : Imperial College Press, 2003. – P. 292.

73. Kozłowski, J., Paszkiewicz, R., Korbutowicz, R., Tlaczala, M. Distribution of the lateral correlation length in GaN epitaxial layers //Physica B: Condensed Matter. – 2001. – V. 308. – P. 114-116.
74. Sun, Y.J., Brandt, O., Liu, T.Y., Trampert, A., Ploog, K.H., Blasing, J., Krost, A. Determination of the azimuthal orientational spread of GaN films by x-ray diffraction //Applied physics letters. – 2002. – V. 81. – № 26. – P. 4928-4930.
75. Kaganer, V.M. Jenichen, B., Brandt, O., Fernández-Garrido, S., Dogan, P., Geelhaar, L., Riechert, H. Inhomogeneous strain in GaN nanowires determined from x-ray diffraction peak profiles //Physical Review B. – 2012. – V. 86. – № 11. – P. 115325.
76. Largeau, L., Dheeraj, D.L., Tchernycheva, M., Cirlin, G.E., Harmand, J.C. Facet and in-plane crystallographic orientations of GaN nanowires grown on Si (111) //Nanotechnology. – 2008. – V. 19. – № 15. – P. 155704.
77. Daniš, S., Holý, V., Zhong, Z., Bauer, G., Ambacher, O. High-resolution diffuse x-ray scattering from threading dislocations in heteroepitaxial layers //Applied physics letters. – 2004. – V. 85. – № 15. – P. 3065-3067.
78. Kaganer, V.M. Hauswald, C., Jenichen, B., Ramsteiner, M., Consonni, V., Geelhaar, L., Brandt, O. Correlation between the structural and optical properties of spontaneously formed GaN nanowires: a quantitative evaluation of the impact of nanowire coalescence //Nanotechnology. – 2014. – V. 25. – № 45. – P. 455702.
79. Pal, S., Jacob, C. Silicon—a new substrate for GaN growth //Bulletin of Materials Science. – 2004. – V. 27. – № 6. – P. 501-504.
80. Hashimoto, A., Aiba, Y., Motizuki, T., Ohkubo, M., Yamamoto, A. Initial growth stage of GaN on Si substrate by alternating source supply using dimethyl-hydrazine //Journal of crystal growth. – 1997. – V. 175. – P. 129-133.
81. Marchand, H., Zhang, N., Zhao, L., Golan, Y., Rosner, S.J., Girolami, G., Fini, P.T., Ibbetson, J.P., Keller, S., DenBaars, S., Speck, J.S., Mishra, K. Structural and optical properties of GaN laterally overgrown on Si (111) by metalorganic

- chemical vapor deposition using an AlN buffer layer //MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research. – 1999. – V. 4. – № 01. – P. e2.
82. Dadgar, A., Poschenrieder, M., Contreras, O., Christen, J., Fehse, K., Bläsing, J., Diez, A., Schulze, F., Riemann, T., Ponce, F.A., Krost, A. Bright, Crack-Free InGaN/GaN Light Emitters on Si (111) //physica status solidi (a). – 2002. – V. 192. – № 2. – P. 308-313.
83. Amano, H., Iwaya, M., Kashima, T., Katsuragawa, M., Akasaki, I., Han, J., Hearne, S., Floro, J.A., Chason, E., Figiel, J. Stress and defect control in GaN using low temperature interlayers //Japanese journal of applied physics. – 1998. – V. 37. – № 12B. – P. L1540.
84. Fu, Y., Gulino, D.A., Higgins, R. Residual stress in GaN epilayers grown on silicon substrates //Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2000. – V. 18. – № 3. – P. 965-967.
85. Terao, S., Iwaya, M., Nakamura, R., Kamiyama, S., Amano, H., Akasaki, I. Fracture of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  Heterostructure—Compositional and Impurity Dependence— //Japanese Journal of Applied Physics. – 2001. – V. 40. – № 3A. – P. L195.
86. Amano, H., Iwaya, M., Hayashi, N., Kashima, T., Nitta, S., Wetzel, C., Akasaki, I. Control of dislocations and stress in AlGaN on sapphire using a low temperature interlayer //Physica Status Solidi B Basic Research. – 1999. – V. 216. – P. 683-690.
87. Wang, L., Huang, F., Cui, Z., Wu, Q., Liu, W., Zheng, C., Mao, Q., Xiong, C., Jiang, F. Crystallographic tilting of AlN/GaN layers on miscut Si(111) substrates //Materials Letters. – 2014. – V. 115. – P. 89-91.
88. Rosner, S.J., Carr, E.C., Ludowise, M.J., Girolami, G., Erikson, H.I. Correlation of cathodoluminescence inhomogeneity with microstructural defects in epitaxial GaN grown by metalorganic chemical-vapor deposition //Applied Physics Letters. – 1997. – V. 70. – № 4. – P. 420-422.

89. Langford, J.I. A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function //Journal of Applied Crystallography. – 1978. – V. 11. – № 1. – P. 10-14.
90. Dunn, C.G., Kogh, E.F. Comparison of dislocation densities of primary and secondary recrystallization grains of Si-Fe //Acta Metallurgica. – 1957. – V. 5. – № 10. – P. 548-554.
91. Ertekin, E., Greaney, P.A., Chrzan, D.C., Sands, T.D. Equilibrium limits of coherency in strained nanowire heterostructures //Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 97. – № 11. – P. 114325.
92. Hugues, M., Shields, P.A., Sacconi, F., Mexis, M., der Maur, M.A., Cooke, M., Dineen, M., Di Carlo, A., Allsopp, D.W.E., Zúñiga-Pérez, J. Strain evolution in GaN nanowires: From free-surface objects to coalesced templates //Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 114. – № 8. – P. 084307.
93. Tseng, W.J., Gonzalez, M., Dillemans, L., Cheng, K., Jiang, S.J., Vereecken, P.M., Borghs, G., Lietsen, R.R. Strain relaxation in GaN nanopillars //Applied Physics Letters. – 2012. – V. 101. – № 25. – P. 253102.
94. Zhang, X., Dubrovskii, V.G., Sibirev, N.V., Ren, X. Analytical study of elastic relaxation and plastic deformation in nanostructures on lattice mismatched substrates //Crystal Growth & Design. – 2011. – V. 11. – № 12. – P. 5441-5448.
95. Bourret, A., Barski, A., Rouviere, J.L., Renaud, G., Barbier, A. Growth of aluminum nitride on (111) silicon: microstructure and interface structure //Journal of applied physics. – 1998. – V. 83. – № 4. – P. 2003-2009.
96. Litvinov, D., Gerthsen, D., Vöhringer, R., Hu, D.Z., Schaadt, D. M. Transmission electron microscopy investigation of AlN growth on Si(111) //Journal of Crystal Growth. – 2012. – V. 338. – № 1. – P. 283-290.
97. Geelhaar, L., Chèze, C., Jenichen, B., Brandt, O., Pfüller, C., Münch, S., Rothmund, R., Reitzenstein, S., Forchel, A., Kehagias, T., Komninou, P., Dimitrakopoulos, G.P., Karakostas, T., Lari, L., Chalker, P.R., Gass, M.H., Riechert, H. Properties of GaN nanowires grown by molecular beam epitaxy



- //IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. – 2011. – V. 17. – № 4. – P. 878-888.
98. Wierzbicka, A., Zytewicz, Z.R., Kret, S., Borysiuk, J., Dluzewski, P., Sobanska, M., Klosek, K., Reszka, A., Tchutchulashvili, G., Lusakowska, E. Influence of substrate nitridation temperature on epitaxial alignment of GaN nanowires to Si (111) substrate //Nanotechnology. – 2012. – V. 24. – № 3. – P. 035703.
  99. Nakada, Y., Aksenov, I., Okumura, H. GaN heteroepitaxial growth on silicon nitride buffer layers formed on Si (111) surfaces by plasma-assisted molecular beam epitaxy //Applied physics letters. – 1998. – V. 73. – № 6. – P. 827-829.
  100. Arslan, E., Ozturk, M.K., Duygulu, Ö., Kaya, A.A., Ozcelik, S., Ozbay, E. The influence of nitridation time on the structural properties of GaN grown on Si (111) substrate //Applied Physics A. – 2009. – V. 94. – № 1. – P. 73-82.
  101. Wang, Y.L., Gao, H.J., Guo, H.M., Liu, H.W., Batyrev, I.G., McMahon, W.E., Zhang, S.B. Tip size effect on the appearance of a STM image for complex surfaces: Theory versus experiment for Si (111)-(7× 7) //Physical Review B. – 2004. – V. 70. – № 7. – P. 073312.
  102. Yoshimura, M., Takahashi, E., Yao, T. Initial stages of the nitridation of the Si(111) surface observed by scanning tunneling microscopy //Journal of Vacuum Science & Technology B. – 1996. – V. 14. – № 2. – P. 1048-1050.
  103. Ha, J.S., Park, K.H., Yun, W.S., Ko, Y.J., Kim, S., K. Interaction of nitrogen with Si (111)-7× 7 surfaces at elevated temperatures //Surface science. – 1999. – V. 426. – № 3. – P. 373-383.
  104. Wu, C.L., Hsieh, J.L., Hsueh, H.D., Gwo, S. Thermal nitridation of the Si (111)-(7× 7) surface studied by scanning tunneling microscopy and spectroscopy //Physical Review B. – 2002. – V. 65. – № 4. – P. 045309.
  105. Yang, B., Trampert, A., Brandt, O., Jenichen, B., Ploog, K.H. Structural properties of GaN layers on Si(001) grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy //Journal of applied physics. – 1998. – V. 83. – № 7. – P. 3800-3806.

106. Iliopoulos, E., Moustakas, T.D. Growth kinetics of AlGa<sub>N</sub> films by plasma-assisted molecular-beam epitaxy //Applied physics letters. – 2002. – V. 81. – № 2. – P. 295-297.
107. Radtke, G., Couillard, M., Botton, G.A., Zhu, D., Humphreys, C.J. Scanning transmission electron microscopy investigation of the Si (111)/AlN interface grown by metalorganic vapor phase epitaxy //Applied Physics Letters. – 2010. – V. 97. – № 25. – P. 251901.
108. Hestroffer, K., Leclere, C., Cantelli, V., Bougerol, C., Renevier, H., Daudin, B. In situ study of self-assembled GaN nanowires nucleation on Si(111) by plasma-assisted molecular beam epitaxy //Applied Physics Letters. – 2012. – V. 100. – № 21. – P. 212107.
109. Verma, J., Islam, S.M., Protasenko, V., Kandaswamy, P.K., Xing, H.G., Jena, D. Tunnel-injection quantum dot deep-ultraviolet light-emitting diodes with polarization-induced doping in III-nitride heterostructures //Applied Physics Letters. – 2014. – V. 104. – № 2. – P. 021105.
110. Sun, H., Woodward, J., Yin, J., Moldawer, A., Pecora, E.F., Nikiforov, A.Y., Del Negro, L., Paiella, R., Karl Ludwig, Jr., Smith, D.J., Moustakas, T.D. Development of AlGa<sub>N</sub>-based graded-index-separate-confinement-heterostructure deep UV emitters by molecular beam epitaxy //Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2013. – V. 31. – № 3. – P. 03C117.
111. Du, Y., Droubay, T.C., Liyu, A.V., Li, G., Chambers, S.A. Self-corrected sensors based on atomic absorption spectroscopy for atom flux measurements in molecular beam epitaxy //Applied Physics Letters. – 2014. – V. 104. – № 16. – P. 163110.
112. Simon, J., Wang, A.K., Xing, H., Rajan, S., Jena, D. Carrier transport and confinement in polarization-induced three-dimensional electron slabs: Importance of alloy scattering in AlGa<sub>N</sub> //Applied physics letters. – 2006. – V. 88. – № 4. – P. 042109.

113. Pietsch, U., Holy, V., Baumbach, T. High-resolution X-ray scattering: from thin films to lateral nanostructures. – Springer Science & Business Media, 2004.– P. 408.
114. Kuchuk, A.V., Kladko, V.P., Petrenko, T.L., Bryksa, V.P., Belyaev, A.E., Mazur, Y.I., Ware, M.E., De Cuir Jr, E.A., Salamo, G.J. et al. Mechanism of strain-influenced quantum well thickness reduction in GaN/AlN short-period superlattices //Nanotechnology. – 2014. – V. 25. – № 24. – P. 245602.
115. Redondo-Cubero, A., Gago, R., González-Posada, F., Kreissig, U., di Forte Poisson, M.A., Braña, A.F., Muñoz, E. Aluminium incorporation in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  heterostructures: A comparative study by ion beam analysis and X-ray diffraction //Thin Solid Films. – 2008. – V. 516. – № 23. – P. 8447-8452.
116. Kladko, V., Kuchuk, A., Lytvyn, P., Yefanov, O., Safriuk, N., Belyaev, A., Mazur, Yu.I., De Ciur Jr, E.A., Ware, M.E., Salamo, G.J. Substrate effects on the strain relaxation in GaN/AlN short-period superlattices //Nanoscale research letters. – 2012. – V. 7. – № 1. – P. 1-9.
117. Moram, M.A., Vickers, M.E. X-ray diffraction of III-nitrides //Reports on Progress in Physics. – 2009. – V. 72. – № 3. – P. 036502.
118. Zhang, L., Li, X., Shao, Y., Yu, J., Wu, Y., Hao, X., Yin, Z., Dai, Y., Tian, Y., Huo, Q., Shen, Y., Hua, Z., Shen, Y. Improving the quality of GaN crystals by using graphene or hexagonal boron nitride nanosheets substrate //ACS applied materials & interfaces. – 2015. – V. 7. – № 8. – P. 4504-4510.
119. Huang, X.R., Bai, J., Dudley, M., Dupuis, R.D., Chowdhury, U. Epitaxial tilting of GaN grown on vicinal surfaces of sapphire //Applied Physics Letters. – 2005. – V. 86. – № 21. – CP 211916.
120. Ehrlich, G., Hudda, F.G. Atomic View of Surface Self-Diffusion: Tungsten on Tungsten //The Journal of Chemical Physics. – 1966. – V. 44. – № 3. – P. 1039-1049.
121. Schwoebel, R.L., Shipsey, E.J. Step motion on crystal surfaces //Journal of Applied Physics. – 1966. – V. 37. – № 10. – P. 3682-3686.

122. Frank, F.C. Capillary equilibria of dislocated crystals //Acta Crystallographica. – 1951. – V. 4. – № 6. – P. 497-501.
123. Dalmau, R., Moody, B., Schlessner, R., Mita, S., Xie, J., Feneberg, M., Neuschl, B., Thonke, K., Collazo, R., Rice, A., Tweedie, J., Sitar, Z. Growth and characterization of AlN and AlGa<sub>N</sub> epitaxial films on AlN single crystal substrates //Journal of The Electrochemical Society. – 2011. – V. 158. – № 5. – P. H530-H535.
124. Romanov, A.E., Speck, J.S. Stress relaxation in mismatched layers due to threading dislocation inclination //Applied Physics Letters. – 2003. – V. 83. – № 13. – P. 2569-2571.
125. Follstaedt, D.M., Lee, S.R., Allerman, A.A., Floro, J.A. Strain relaxation in AlGa<sub>N</sub> multilayer structures by inclined dislocations //Journal of Applied Physics. – 2009. – V. 105. – № 8. – P. 083507.
126. Floro, J.A., Follstaedt, D.M., Provencio, P., Hearne, S.J., Lee, S.R. Misfit dislocation formation in the AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterointerface //Journal of applied physics. – 2004. – V. 96. – № 12. – P. 7087-7094.
127. Lee, S.R., Koleske, D.D., Cross, K.C., Floro, J.A., Waldrip, K.E., Wise, A.T., Mahajan, S. In situ measurements of the critical thickness for strain relaxation in AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructures //Applied physics letters. – 2004. – V. 85. – № 25. – P. 6164-6166.
128. Einfeldt, S., Kirchner, V., Heinke, H., Diebelberg, M., Figge, S., Vogeler, K., Hommel, D. Strain relaxation in AlGa<sub>N</sub> under tensile plane stress //Journal of Applied Physics. – 2000. – V. 88. – № 12. – P. 7029-7036.
129. Shen, X.Q., Okumura H., Matsuhata H. Studies of the annihilation mechanism of threading dislocation in AlN films grown on vicinal sapphire (0001) substrates using transmission electron microscopy //Applied Physics Letters. – 2005. – V. 87. – № 10. – P. 101910.
130. Shen, X.Q., Matsuhata H., Okumura H. Reduction of the threading dislocation density in Ga<sub>N</sub> films grown on vicinal sapphire (0001) substrates //Applied Physics Letters. – 2005. – V. 86. – № 2. – P. 021912.

131. Martin, Y., Abraham, D.W., Wickramasinghe, H.K. High-resolution capacitance measurement and potentiometry by force microscopy //Applied Physics Letters. – 1988. – V. 52. – № 13. – P. 1103-1105.
132. Bridger, P.M., Bandić, Z.Z., Piquette, E.C., McGill, T.C. Measurement of induced surface charges, contact potentials, and surface states in GaN by electric force microscopy //Applied physics letters. – 1999. – V. 74. – № 23. – P. 3522-3524.
133. Zhernokletov, D.M., Negara, M.A., Long, R.D., Aloni, S., Nordlund, D., McIntyre, P.C. Interface Trap Density Reduction for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN (0001) Interfaces by Oxidizing Surface Preparation prior to Atomic Layer Deposition //ACS applied materials & interfaces. – 2015. – V. 7. – № 23. – P. 12774-12780.
134. Kandaswamy, P.K., Guillot, F., Bellet-Amalric, E., Monroy, E., Nevou, L., Tchernycheva, M., Michon, A., Julien, F.H., Baumann, E., Giorgetta, F.R., Hofstetter, D., Remmele, T., Albrecht, M., Birner, S., Hofstetter, D. GaN/AlN short-period superlattices for intersubband optoelectronics: A systematic study of their epitaxial growth, design, and performance //Journal of Applied Physics. – 2008. – V. 104. – № 9. – P. 093501.
135. Wallis, D.J., Zhu, D., Oehler, F., Westwater, S.P., Pujol, A., Humphreys, C.J. Measuring the composition of AlGa<sub>N</sub> layers in GaN based structures grown on 150 mm Si substrates using (2 0 5) reciprocal space maps //Semiconductor Science and Technology. – 2013. – V. 28. – № 9. – P. 094006.

Автор висловлює щирю подяку своєму науковому керівнику професору Кладьку Василю Петровичу за наукові консультації, довіру та підтримку, а також за надану можливість працювати та навчатись у відділі "Дифракційних досліджень структури напівпровідників". Висловлюю щирю подяку старшому науковому співробітнику Кучуку Андріану Володимировичу за сприяння на всіх етапах роботи, наукові ідеї та всебічну допомогу.

Автор також висловлює щирю подяку співробітникам відділу, Проскуренко Н.М., Стаднику О.А., Поліщук Ю.О., Максименко З.В., Сафрюк Н.В., Гудименку О.Й., Кривому С.Б., Слободяну М.В. та Єфанову О.М. за допомогу у вирішенні будь-яких робочих питань.

Також хочу подякувати Dr. Gregory Salamo, Dr. Yuriy Mazur та Dr. Morgan Ware з "Institute for Nanoscience and Engineering, University of Arkansas" та Prof. Dr. hab. Zbigniew Żytkiewicz, Dr. Aleksandra Wierzbicka та Mgr. Marta Sobańska з "Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk" за співпрацю та надані зразки для дослідження.

Автор також висловлює подяку старшому науковому співробітнику "Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України" Литвину Петру Мар'яновичу за АСМ та ГЕСМ вимірювання.

Також хочу висловити щирю подяку моїй сім'ї за постійну підтримку.