

ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ІМ. В.Є. ЛАШКАРЬОВА
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

КРИВИЙ СЕРГІЙ БОРИСОВИЧ

УДК 538.975; 539.23; 539.26

ДИСЕРТАЦІЯ

**ВИСОКОРОЗДІЛЬНА Х-ПРОМЕНЕВА ДІАГНОСТИКА ВПЛИВУ
ДЕФОРМАЦІЙ НА СТРУКТУРУ НАНОРОЗМІРНИХ СИСТЕМ**

01.04.07 – Фізика твердого тіла

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
(доктора філософії)

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ С.Б. Кривий

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

Київ – 2017

АНОТАЦІЯ

Кривий С.Б. Високороздільна X-променева діагностика впливу деформацій на структуру нанорозмірних систем. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла». Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ, 2017.

В дисертації викладено результати дослідження структурно-деформаційного стану надграток AlGaIn/GaN, шарів GeSn на Ge/Si (001) та нанопористих систем.

Проведений аналіз механізмів релаксації вбудованих напружень в надгратках (НГ), які складаються з симетричних шарів GaN і AlN. Вперше встановлено, що рівень релаксації системи зростає при збільшенні числа періодів, в той час як релаксація для докритичних товщин НГ пояснюється через накопичення нахилу Нагаї на кожному інтерфейсі НГ. Поверхнева щільність ям корелює з кількістю залишкової деформації в плівках поряд з появою тріщин в НГ, в яких перевищена критична товщина пластичної деформації. Показано, що деформація стиску в буферних шарах, а також в шарах БШС з низьким вмістом Al в бар'єрі призводить до ситуації, коли п'єзоелектричні поля мають однаковий знак в ямі і бар'єрних шарах. В результаті цього рекомбінація донорно-акцепторних пар домінує над переходами між електронними і дірковими станами в квантовій ямі.

Вперше X-променева рефлектометрія застосована для визначення впливу умов формування методом імпульсного лазерного осадження нанокompозитних плівок з масивом наночастинок золота на їх пористість. Встановлені зв'язки пористості наноструктур та їх плазмонних властивостей. Показано, що нанесення плівок золота з прямого потоку високоенергетичних наночастинок ерозійного факела при залишковому тиску менше ніж 10^{-2} Па дозволяє одержати низьку їх пористість в 0,1%. Показано, що додаткові вимірювання параметра

гратки (деформації) плівок золота дозволяють коректніше визначити величину їхньої пористості.

Для шарів $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ з Sn молярною часткою x близько 0,04 і 0,07, вирощених методом молекулярно-променевої епітаксії на релаксованих (001) буферних шарах Ge, було встановлено, що вони є частково релаксовані з ступенем релаксації від 8% для шарів з $x = 0,04$ до 14% для шарів з $x = 0,07$. Для шару $\text{Ge}_{0,93}\text{Sn}_{0,07}$ виявлено аномально великий нахил $0,2^\circ$ площин (001) щодо відповідних площин підкладки. Показано також, що вісь епітаксійного нахилу повертається на кут 90° по відношенню до напрямку розорієнтації підкладки, що обумовлено в основному локальними нахилами поверхні при утворенні фасет, викликаних анізотропією розподілу дислокацій в шарі.

Таким чином встановлено, що структурні, оптичні та електрофізичні властивості багатошарових структур та НГ визначаються процесами релаксації напружень (пружний та пластичний).

Ключові слова: Високороздільна X-променева дифракція і рефлектометрія, надгратки $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ та AlN/GaN , нанопористі системи, розорієнтація, кристалографічний нахил.

АННОТАЦІЯ

Кривой С. Б. Высокораesрешающая X-лучевая диагностика влияния деформаций на структуру наноразмерных систем. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (доктора философии) по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, 2017.

В диссертации изложены результаты исследования структурно-деформационного состояния сверхрешеток AlGaN/GaN, слоев GeSn на Ge/Si (001) и нанопористых систем.

Проведен анализ механизмов релаксации встроенных напряжений в сверхрешетках (СР), состоящих из симметричных слоев GaN и AlN. Впервые установлено, что уровень релаксации системы возрастает при увеличении числа периодов, в то время как релаксация для докритических толщин СР объясняется накоплением “наклона Нагаи” на каждом интерфейсе СР. Поверхностная плотность ямок коррелирует со значением остаточной деформации в пленках наряду с появлением трещин в СР, в которых превышена критическая толщина пластической деформации. Показано, что сильная деформация сжатия в буферных слоях, а также в слоях многослойных структур с низким содержанием Al в барьере приводит к ситуации, когда пьезоэлектрические поля имеют одинаковый знак в слоях ямы и барьера. В результате этого рекомбинация донорно-акцепторных пар доминирует над переходами между электронными и дырочными состояниями в квантовой яме.

Впервые X-лучевая рефлектометрия использована для определения влияния условий формирования нанокompозитных пленок с массивом плазмонных наночастиц золота на их пористость. Установлена связь пористости наноструктур и их плазмонных свойств. Показано, что нанесение пленок золота из прямого потока высокоэнергетических наночастиц эрозионного факела при остаточном давлении меньше чем 10^{-2} Па позволяет получить низкую их пористость около 0,1%. Показано, что дополнительные измерения параметра решетки (деформации) пленок золота дают возможность корректно определить величину их пористости.

Для слоев $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ с содержанием Sn около 0,04 и 0,07, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на релаксированных буферных слоях Ge было установлено, что они являются частично релаксированными со степенью релаксации от 8% при $x = 0,04$ до 14% для слоев с $x = 0,07$. Для слоя $\text{Ge}_{0,93}\text{Sn}_{0,07}$ выявлено аномально большой наклон $0,2^\circ$ плоскостей (001)

относительно плоскостей подложки. Показано также, что ось эпитаксиального наклона поворачивается на угол 90° по отношению к направлению разориентации подложки, что обусловлено, в основном, локальными наклонами поверхности при образовании фасет, вызванными анизотропией распределения дислокаций в слое.

Таким образом установлено, что структурные, оптические и электрофизические свойства многослойных структур определяются процессами релаксации напряжений (упругой и пластической).

Ключевые слова: высокоразрешающая рентгеновская дифракция и рефлекто-метрия, сверхрешетки $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ и AlN/GaN , нанопористые системы, разориентация, кристаллографический наклон.

ANNOTATION

Kryvyi S. B. High resolution X-ray diagnostic of the influence of deformations on structure of nanosize systems.

The Ph.D thesis for a scientific degree of the candidate of science on physics and mathematics, field 01.04.07 – solid state physics. V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, Kyiv, 2017.

In the thesis, the results of complex investigation of the structural quality and deformation state of $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ superlattices, GeSn layers on Ge/Si (001) and nanoporous systems are presented.

An analysis of the relaxation mechanisms of the embedded stresses in the AlN/GaIn superlattices (SL) is carried out. It was established that the relaxation level of the AlN/GaIn system increases with increasing number of periods. The relaxation for subcritical SL layers is explained by the accumulation of the Nagai tilt at each AlN/GaIn interface of the SL. The density of the pits on the samples surfaces correlates with the amount of residual deformation in the SLs. The observed cracks in the SL indicates that the critical thickness of the plastic deformation is exceeded. It is shown

that compressive deformation in the buffer layers as well as in the barrier layers of the SL leads to a situation where piezoelectric fields have the same sign in the well and barrier layers. As a result, the recombination of the donor-acceptor pairs dominates the transitions between the electron-hole in a quantum well.

For the first time the X-ray reflectometry is used to investigate the porosity of nanocomposite films with an array of gold nanoparticles, which were formed by pulsed laser deposition. The interconnection of the porosity in nanostructures with their plasmonic properties was established. More accurate determination of the porosity in the gold films was obtained by additional measurements of the lattice parameters (deformation). It is shown, that the application of gold films from the direct flow of high-energy nanoparticles of the erosion torch at a residual pressure of less than 10^{-2} Pa allows them to obtain a low porosity of 0,1%.

The high-resolution X-ray diffraction was used to investigate the $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ layers with different Sn molar fraction grown by molecular-beam epitaxy on Ge(001) buffer layers. The relaxation of about 8% and 14% was determined for Sn contenten $x = 0,04$ and $x = 0,07$, respectively. For a $\text{Ge}_{0,93}\text{Sn}_{0,07}$ layer, an abnormally large tilt of about $0,2^\circ$ relative to the substrate planes was found. It was also shown that the axis of the epitaxial tilt is rotated to an angle of 90° with respect to the direction of the substrate miscut, which is mainly due to the local tilt of the surface during the formation of facets caused by the anisotropy of the distribution of dislocations in the layer.

Thus it was established that the structural, optical and electrophysical properties of multilayer structures and SL are determined by the mechanism of stress relaxation (elastic and plastic).

Key words: High resolution X-ray diffraction and reflectivity, superlattices $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ and AlN/GaN , nanoporous systems, miscut, crystallographic tilt.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1*. V. Kladko, N. Safriuk, H. Stanchu, A. Kuchuk, V. Melnyk, A. Oberemok, S. Kriviy, Z. Maksymenko, A. Belyaev, B. Yavich, “Deformation state of short-period AlGa_N/Ga_N superlattices at different well-barrier thickness ratios” *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, vol. 17, no 4, pp. 317–324, 2014.

2*. В.П. Кладько, О.Й. Гудименко, С.Б. Кривий, П.М. Литвин, Е.Б. Каганович, І.М. Крищенко, Е.Г. Манойлов, “Рефлектометричні дослідження нанопористих плівок з масивом наночастинок золота”, *Український фізичний журнал*, Т. 59, № 9, сс. 917–924, 2014.

3*. А. Гудыменко, С. Кривой, Г. Станчу, В. Кладько, Н. Сафрюк, Н. Слободян, “Исследование плазмонных плёночных наноструктур золота методами рентгеновской рефлектометрии и дифрактометрии”, *Металлофизика и новейшие технологии*, Т. 37, № 9, сс. 1215–1223, 2015.

4*. V. Kladko A. Kuchuk, A. Naumov, N. Safriuk, O. Kolomys, S. Kryvyi, H. Stanchu, A. Belyaev, V. Strelchuk, B. Yavich, Yu. Mazur, M. Ware, G. Salamo, “Effect of strain-polarization fields on optical transitions in AlGa_N/Ga_N multi-quantum well structures”, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 76, pp. 140–145, 2016.

5*. A.S. Nikolenko, V.V. Strelchuk, N.V. Safriuk, S.B. Kryvyi, V.P. Kladko, O.S. Oberemok, L.V. Borkovska, Yu.G. Sadofyev, “Structural and optical study of strain relaxation in Ge_{1-x}Sn_x layers grown on Ge/Si(001) by molecular beam epitaxy”, *Thin Solid Films*, vol. 613, pp.68-74, 2016.

6*. М.О. Stetsenko, L.S. Maksimenko, S.P. Rudenko, I.M. Krishchenko, A.A. Korchovy, S.B. Kryvyi, E.B. Kaganovich and B.K. Serdega, “Surface plasmon’s dispersion properties of porous gold films”, *Nanoscale Research Letters*, vol. 11, 116, 2016.

7*. A.V. Kuchuk, S. Kryvyi, P.M. Lytvyn, Sh. Li, V. Kladko, M.E. Ware, Yu.I. Mazur, N. Safryuk, H. Stanchu, A.E. Belyaev and G.J. Salamo, “the peculiarities of strain relaxation in GaN/AlN superlattices grown on vicinal GaN (0001) substrate: comparative XRD and AFM study”, *Nanoscale Research Letters*, vol. 11, 252, 2016.

8*. Е.Б. Каганович, І.М. Крищенко, Е.Г. Манойлов, В.П. Кладько, О.Й. Гудименко, С.Б. Кривий, “Спосіб одержання плазмонної плівкової наноструктури золота”, Патент України, №99318 від 25.05.2015.

9*. O.Y. Gudymenko, S.B. Kriviy, V.P. Kladko, P.M. Lytvyn, E.B. Kaganovich, I.M. Krishchenko, E.G. Manoilov, O.O. Kudryavtsev, “Development of films for plasmonic elements obtained using laser ablation of gold”, 2nd International research and practice conference “NANOTECHNOLOGY and NANOMATERIALS NANO-2014”, Abstract book – Lviv, Ukraine, 23 - 30 August, p. 505, 2014.

10*. N. Safriuk, A. Kuchuk, S. Li, Yu. Mazur, M. Ware, P. Lytvyn, S. Kryvyi, H. Stanchu, V. Kladko, A. Belyaev, G. Salamo, “The peculiarities of strain relaxation in GaN/AlN superlattices grown on vicinal GaN(0001) substrates”, 2nd International research and practice conference “NANOTECHNOLOGY and NANOMATERIALS NANO-2014”, Abstract book – Lviv, Ukraine, 23 - 30 August, p. 431, 2014.

11*. О.И. Гудыменко, С.Б. Кривой, В.П. Кладько, Э.Б. Каганович, И.М. Крищенко, Э.Г. Манойлов, “Рентгеновские рефлектометрические исследования пленок, полученных лазерной абляцией золота, для плазмонных сенсорных наноструктур и SERS подложек”, материалы IV международной научной конференция “НАНО-2014” – Минск, Беларусь, Октябрь 7 – 10, сс. 198-199, 2014.

12*. С.Б. Кривий, В.П. Кладько, А.В. Кучук, Н.В. Сафрюк, Г.В. Станчу, “Особливості релаксації деформацій в AlN/GaN надгратках вирощених на GaN(0001) підкладках”, Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання-2015”. Збірник тез – Київ, Україна, 01-03 квітня, с. 64, 2015.

13*. O.Y. Gudymenko., S.B. Kriviy, E.B. Kaganovich, I.M. Krishchenko, E.G. Manoilov, V.P. Kladko, “Investigation of the structure of nanoporous gold plasmon films by X-ray diffraction and reflectometry”, XV International conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, Abstract book – Ivano-Frankivsk, Ukraine, May, 11-16, p. 127, 2015.

14*. S.B. Kryvyi, A.V. Kuchuk, S. Li, Yu.I. Mazur, M.E. Ware, H.V. Stanchu, N.V. Safriuk, P.M. Lytvyn, V.P. Kladko, A.E. Belyaev, G.J. Salamo, “Structural properties and evolution of the deformation state in GaN/AlN superlattices grown on vicinal GaN(0001) substrates”, 3rd International research and practice conference “NANOTECHNOLOGY and NANOMATERIALS NANO-2015”, Abstract book – Lviv, Ukraine, 26 - 29 August, p. 471, 2015

15*. С.Б. Кривий, А.В. Кучук, П.М. Литвин, Н.В. Сафрюк, В.П. Кладько, “Структурні дослідження короткоперіодних GaN/AlN надграток вирощених на GaN(0001) підкладках”, Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання-2017”, Збірник тез. – Київ, Україна, 05-07 квітня, с. 65, 2017.

ЗМІСТ

| | |
|--|-----------|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ..... | 13 |
| ВСТУП..... | 14 |
| Обґрунтування вибору теми дослідження..... | 14 |
| Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами..... | 16 |
| Мета, завдання, об'єкт, предмет та методи дослідження..... | 17 |
| Наукова новизна одержаних результатів..... | 18 |
| Практичне значення одержаних результатів..... | 19 |
| Особистий внесок здобувача..... | 20 |
| Апробація результатів дисертації..... | 20 |
| Структура та обсяг дисертації..... | 21 |
| РОЗДІЛ 1 ОСНОВНІ ВІДОМОСТІ ПРО НАНОРОЗМІРНІ СИСТЕМИ ТА МЕТОДИ ЇХ ДІАГНОСТИКИ..... | 22 |
| 1.1 Напівпровідникові надґратки III-нітридів..... | 22 |
| 1.1.1 Загальна характеристика надґраток III-нітридів. Роль деформацій у формуванні фізичних властивостей НГ..... | 22 |
| 1.1.2 Механізми релаксації деформацій в наноструктурах..... | 26 |
| 1.2 Нанопористі плівки з масивом наночастинок..... | 28 |
| 1.3 Методи дослідження структури наноматеріалів..... | 30 |
| 1.3.1 X-променева рефлектометрия. Можливості методу та застосування до наносистем..... | 32 |
| 1.3.2. Основні принципи тривісної рефлектометрії багатошарових напівпровідникових наноструктур..... | 35 |
| 1.3.3. Вторинна нейтральна мас-спектрометрія..... | 36 |
| 1.3.4. Атомно-силова мікроскопія..... | 38 |
| 1.4. Висновки і постановка задачі..... | 40 |
| РОЗДІЛ 2. ДЕЩО ПРО ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ..... | 41 |
| 2.1. Вимірювання параметрів ґратки з використанням КОП..... | 41 |

| | |
|--|-----|
| 2.2. Методика визначення розорієнтації та кристалографічного нахилу..... | 45 |
| 2.3. Методика визначення інструментальної функції тримача зразка..... | 47 |
| 2.4 Висновки до розділу 2..... | 49 |
| РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНІ ТА ГЕОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОПОРИСТИХ СИСТЕМ З МАСИВАМИ НАНОЧАСТИНОК..... | |
| 3.1. Вступ..... | 50 |
| 3.2. Рефлектометричні дослідження нанопористих плівок з масивом наночастинок золота..... | 51 |
| 3.3 Дослідження плазмонних властивостей нанопористих плівок з масивом наночастинок золота..... | 60 |
| 3.4 Дослідження деформацій у нанопористих структурах золота..... | 63 |
| 3.5 Висновки до розділу 3..... | 67 |
| Розділ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕФОРМАЦІЙНО-РЕЛАКСАЦІЙНОГО СТАНУ AlGaN/GaN БАГАТОШАРОВИХ СИСТЕМ, ВИРОЩЕНИХ НА (0001) GaN/Al₂O₃ ПІДКЛАДКАХ..... | |
| 4.1. Вступ..... | 69 |
| 4.2. Особливості релаксації напружень в GaN/AlN надгратках з різною кількістю періодів. Вплив розорієнтації..... | 72 |
| 4.3. Особливості релаксації напружень в AlN/GaN надгратках при різних співвідношеннях товщини бар'єр/КЯ..... | 82 |
| 4.4. Дослідження деформаційного стану короткоперіодних AlGaN/GaN надграток при різних співвідношеннях товщини бар'єр/яма..... | 91 |
| 4.5 Висновки до розділу 4..... | 100 |
| РОЗДІЛ 5. СТРУКТУРНІ І ОПТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЛАКСАЦІЇ НАПРУЖЕНЬ В Ge_{1-x}Sn_x ШАРАХ, ВИРОЩЕНИХ НА Ge/Si (001). ПРОБЛЕМИ ДІАГНОСТИКИ..... | |
| 5.1. Вступ..... | 101 |
| 5.2 Методика експерименту..... | 103 |

| | |
|--|-----|
| 5.3 Дослідження релаксації напружень в $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ шарах, вирощених на Ge/Si (001) підкладках..... | 104 |
| 5.4 Висновки до розділу 5..... | 117 |
| ВИСНОВКИ..... | 118 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 121 |
| ДОДАТКИ..... | 140 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

| | |
|---------------------------|---|
| ВРХД | високороздільна X-променева дифрактометрія |
| НГ | надгратка |
| КОП | карта оберненого простору |
| АСМ | атомна силова мікроскопія |
| ХПР | X-променева рефлектометрія |
| ПЕМ | просвітлююча електронна мікроскопія |
| ПАМПЕ | плазмо-активована молекулярно-променева епітаксія |
| ВНМС | вторинна нейтральна мас-спектроскопія |
| ЛППР | локальний поверхневий плазмонний резонанс |
| ППП | поверхневий плазмон-поляритон |
| КЯ | квантова яма |
| α_S | кут розорієнтації підкладки |
| N_S | густина гвинтових дислокацій |
| a | латеральний параметр ґратки |
| a_S | латеральний параметр ґратки підкладки |
| a_F | латеральний параметр ґратки плівки |
| $a_{НГ}$ | латеральний параметр ґратки надґратки |
| c | вертикальний параметр ґратки |
| c_F | вертикальний параметр ґратки плівки |
| $c_{НГ}$ | вертикальний параметр ґратки надґратки |
| ε_{\parallel} | горизонтальна деформація |
| ε_{\perp} | вертикальна деформація |
| \mathbf{b}_S | вектор Бюргерса для дислокацій гвинтового типу |
| \mathbf{b}_m | вектор Бюргерса для дислокацій змішаного типу |
| C_{ij} | константи пружності |

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження

В останні десятиліття особливу увагу науковців привертають бінарні напівпровідникові епітаксійні (Ga, Al)N системи, світловипромінювальні та транспортні властивості яких знаходять зараз широке використання. Завдяки своїм унікальним властивостям (термічна та механічна стабільність, механічна, радіаційна стійкість, висока потужність) вони є базовими для різних застосувань, що мають фундаментальне значення. Прикладом яких є високоефективні та надійні джерела світла, які покривають увесь видимий діапазон, а при використанні міжзонних переходів і діапазон для оптичних телекомунікацій; потужні високочастотні польові транзистори (2-6 ГГц), які за параметрами продуктивності та ціни випереджають кремнієві аналоги.

Сучасний розвиток технологій вирощування епітаксійних систем дозволяє з високою точністю керувати їх композиційним складом та товщинами шарів, тобто параметрів від яких в значній мірі залежать фізичні властивості. Однак серйозною перешкодою для отримання високоякісних (Ga, Al)N структур є проблема підкладкового матеріалу. Вона обумовлена в основному різницею параметрів ґратки і коефіцієнтів термічного розширення між шарами у багатошарові структурі (БШС) та БШС-підкладка. Це є причиною виникнення значних механічних напруг, наявність та подальша релаксація котрих створює ряд труднощів для якісного росту та ефективного функціонування приладових структур. Так присутність механічних напруг може змінювати товщину (швидкість осадження) епітаксійної плівки порівняно із номінальною, що в свою чергу впливає на електрооптичні характеристик системи. У той же час релаксація напружень кристалічної ґратки призводить до утворення великої кількості точкових дефектів (10^{15} - 10^{18} см⁻³) і дислокацій (10^7 - 10^{10} см⁻²), а при наявності значних напруг розтягу можливе розтріскування структури. З іншого боку контроль залишкових деформацій відкриває перспективи п'єзо-поляризаційної інженерії.

Окремо слід зазначити, що зацікавленість до досліджень і розробок напівпровідникових приладів на основі GeSn мотивована багатообіцяючими перспективами для їх використання в оптоелектронних і мікроелектронних пристроях на базі Si. Прогнозується, що GeSn може мати у 4 рази більшу рухливість електронів і дірок у порівнянні з Ge. Теоретичні розрахунки також передбачають перехід GeSn від непрямозонного до прямозонного напівпровідника при рівні вмісту Sn близько 6-10% в недеформованому матеріалі. Крім цього, недеформовані буферні шари з GeSn можуть бути використані також в якості одновісьових стресорів для каналів Ge у високопродуктивних МДН та тунельно-польових транзисторах. Проте при епітаксійному рості GeSn шарів виникає ряд проблем, а саме: велике неузгодження кристалічної ґратки між Ge і α -Sn (~14,7%), низька розчинність Sn в матриці Ge (~1%) і поверхнева сегрегація Sn при температурах росту вище, ніж 140°C. Тому комплексні структурні дослідження та розуміння механізмів релаксації напружень в гетероструктурах GeSn/Ge має особливе значення для їх якісного використання в сучасних пристроях.

Все більш широке практичне застосування для сучасних оптоелектронних та сенсорних пристроїв знаходять тонкі плівки та нанопористі структури. Особливе місце серед них займають системи на базі благородних металів, зокрема золота, для яких спостерігається поверхневі плазмон-поляритонні (ППП) хвилі та локалізовані поверхневі плаزمони (ЛПП).

Вимоги до структури плівок золота для сенсорних пристроїв, що базуються на поширенні PPP хвилі, включають: "суцільність", однорідність, малу шорсткість поверхні, товщини в декілька десятків нанометрів. У той же час ЛПП властивості плівок з Au наночастинками (НЧ), що призначені для поверхневого підсилення комбінаційного розсіяння світла, флуоресценції молекул, фотолюмінесценції квантових точок та ін., визначаються розмірами, формою, просторовим розподілом наночасток, діелектричними властивостями оточуючого середовища, параметрами ґратки самих наночасток і в значній мірі пористістю плівок. А структурні властивості самих наночасток визначаються

наявністю поверхні, яка обумовлює поверхневі напруги і як наслідок – зміну параметрів ґратки в порівнянні з масивним твердим тілом. В тонких плівках благородних металів наявність границь зерен також впливає на зміну параметрів кристалічної ґратки і, відповідно, на однорідність структури плівок та параметри ППП резонансу. Тому проблема вимірювання товщини, пористості, параметрів ґратки наноструктурованих плівок золота є актуальним завданням для контролю та розуміння плазмонних властивостей цих матеріалів.

Розвиток швидких та надійних методів структурної діагностики нанорозмірних систем спрямований на вирішення фундаментальних проблем нанофізики, нанотехнології і їх прикладних застосувань. Основними методами неруйнівного структурного аналізу є високороздільна Х-променева дифрактометрія (ВРХД) та Х-променева рефлектометрія, тому дослідження такого рівня є актуальними з огляду на можливість отримання інформації про структуру нанорозмірних об'єктів, їх деформаційний стан, геометричні параметри та товщинний розподіл масової густини.

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 „Державна цільова науково-технічна програма розроблення і створення сенсорних наукоємних продуктів на 2008-2017 роки” проект „Розроблення і створення високороздільних рентгенівських методів і обладнання для сертифікації нанорозмірних матеріалів” (№ державної реєстрації 0108U003196) – (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).

- Цільова науково-технічна програма НАН України „Дослідження і розробки з проблем підвищення обороноздатності і безпеки держави” проект “Розробка технології виготовлення дводіпазонних багатоелементних фотоприймальних інфрачервоних пристроїв спеціального призначення на основі антимоніду індію” (№ державної реєстрації 0117U001509) – (виконавець).

Мета, завдання, об’єкт, предмет та методи дослідження

Метою дисертаційної роботи є встановлення фізичних механізмів формування деформаційного стану в надґраткових структурах GaN/AlN та його впливу на поляризаційні поля і оптичні властивості цих систем; розробка методик аналізу карт оберненого простору для розорієнтованих поверхонь, а також адаптація методики X-променевої рефлектометрії для дослідження багатошарових систем (БШС) та нанопористих структур.

Для досягнення поставленої мети було визначено такі **завдання**:

1. Розробити методики вимірювання параметрів ґратки та деформаційного стану при використанні карт розподілу інтенсивності навколо вузлів оберненої ґратки, а також методику визначення кристалографічної розорієнтації площин під впливом деформацій.
2. Дослідити деформаційний стан короткоперіодних AlGa_n/Ga_n надґраток при різних співвідношеннях товщини бар'єр/яма та встановити роль деформацій у формуванні фізичних властивостей НГ, зокрема величини спонтанної та наведеної поляризації.
3. Визначити особливості релаксації напружень в AlN/GaN надґратках, вирощених на GaN (0001) поверхнях методами ВРХД і АСМ.
4. Дослідити вплив деформацій стиску в наночастках золота на зміну усередненого параметра густини речовини, що дозволить більш коректно визначати параметр пористості методом X-променевої рефлектометрії шляхом заміни табличного значення густини на значення, отримане з дифрактометрії.

5. Встановити вплив розорієнтації поверхні та вмісту олова на деформаційний стан та релаксацію напружень в $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ шарах, вирощених на $\text{Ge}/\text{Si}(001)$ за допомогою молекулярно-променевої епітаксії.

Об'єкт дослідження – надграткові структури GaN/AlN на підкладках Al_2O_3 (0001), багат шарові системи AlGaN/GaN , $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ шари на $\text{Ge}/\text{Si}(001)$ підкладках; нанопористі структури золота.

Предмет дослідження – вплив співвідношення товщин яма-бар'єр, кількості періодів, а також розорієнтації поверхні підкладки на деформаційно-релаксаційний стан БШС, трансформацію вбудованих електричних полів та особливості дифракції X-променів в цих структурах. Вплив умов формування нанопористих плівок золота на їх структурні властивості.

Методи дослідження: високороздільні методи X-променевої дифрактометрії та рефлектометрії, просвітлююча електронна мікроскопія (ПЕМ), атомна силова мікроскопія (АСМ), вторинна нейтральна мас-спектрометрія (ВНМС), комбінаційне розсіяння світла (КРС).

Наукова новизна одержаних результатів

- *Вперше встановлено*, що релаксація вбудованих напружень в надгратках (НГ), які складаються з симетричних шарів GaN і AlN зростає із збільшенням числа періодів; проте релаксація для докритичних товщин НГ пояснюється через накопичення нахилу Нагаї на кожному інтерфейсі НГ.
- *Вперше встановлено*, що деформація стиску в буферних шарах, а також в шарах БШС з низьким вмістом Al в бар'єрі призводить до ситуації, коли п'єзо-електричні поля мають однаковий знак в ямі і бар'єрних шарах. В результаті цього рекомбінація донорно-акцепторних пар домінує над переходами між електронними і дірковими станами в квантовій ямі.
- *Вперше* метод X-променевої рефлектометрії застосовано для визначення впливу умов формування нанокмпозитних плівок з масивом плазмонних наночастинок золота на їх пористість. *Встановлено* зв'язок пористості наноструктур з їх плазмонними властивостями. *Показано*, що нанесення плівок

золота з прямого потоку високоенергетичних наночастинок ерозійного факела при залишковому тиску менше ніж 10^{-2} Па дозволяє одержати низьку пористість плівок в 0,1%.

- *Вперше* показано, що для коректного визначення величини пористості тонких плівок золота необхідно проводити додаткові вимірювання параметра ґратки для врахування його зміни під впливом деформації.
- *Встановлено*, що товщина окремих шарів в НГ залежить від стану деформації всієї системи, яка залежить від ступеня релаксації буферного шару. *Показана* залежність між швидкістю росту окремого шару і станом деформації: збільшення рівня деформації призводить до підвищення швидкості росту для бар'єрного шару. *Встановлено*, що структурні, оптичні та електрофізичні властивості НГ визначаються процесами пружної релаксації напружень, які призводять до зміни товщин ями і бар'єру.
- *Вперше* для шарів $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ з молярною часткою Sn $x \approx 0,04$ і $0,07$, вирощених методом молекулярно-променевої епітаксії на релаксованих (001) буферних шарах Ge було *встановлено*, що вони частково релаксовані, і ступінь релаксації зростає з 8% при $x = 0,04$ до 14% для $x = 0,07$. При цьому для структури $\text{Ge}_{0,93}\text{Sn}_{0,07}$ виявлено аномально великий нахил близько $0,2^\circ$ площин (001) епітаксійного шару щодо відповідних площин підкладки. *Показано* також, що поворот осі епітаксійного нахилу на кут 90° по відношенню до напрямку розорієнтації підкладки обумовлений в основному локальними нахилами поверхні внаслідок утворення фасеток, що є наслідком анізотропії розподілу дислокацій в шарі.

Практичне значення одержаних результатів

- Встановлена залежність структурних параметрів в БШС GaN/AlN від співвідношення товщини шарів яма-бар'єр, що дозволить оптимізувати технологію вирощування, а також сприятиме створенню новітніх нанопристроїв на основі III нітридів з наперед заданими властивостями та необхідними параметрами для високотемпературної, -потужної, -частотної наноелектроніки.
- Встановлено інтервал товщини НГ, в якому процес росту для формування

високоякісних когерентних кристалічних структур може бути обмежений. Знайдено інтервал технологічних параметрів, котрий дозволяє підібрати умови росту для зменшення числа пронизуючих дислокацій (ПД) шляхом контрольованої релаксації епітаксійних структур.

- Встановлена можливість регулювання величини і напрямку поляризації за рахунок зміни деформаційного стану систем, що відкриває шлях для поляризаційної інженерії в галузі електроніки на основі III-нітридних сполук. Контроль над рівнем напруг в підкладках і шарах БШС дозволить створити рівні за величиною і протилежні за напрямками спонтанну і п'єзоелектричну поляризації, наприклад, для досягнення такого ж результату, як і з використанням неполярних площин.

Особистий внесок здобувача

Особистий внесок автора дисертації полягає в одержанні експериментальних результатів за допомогою X-променевої дифрактометрії та рефлектометрії. Також, автору дисертації належать математичні обчислення в роботах [1*–7*]. Здобувач брав активну участь у постановці завдань, інтерпретації результатів [2*–8*] та представленні результатів на конференціях [9*–15*]. Тексти статей написані у співавторстві з іншими авторами.

Апробація результатів дисертації

Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на українських та міжнародних конференціях:

2nd International research and practice conference “NANOTECHNOLOGY and NANOMATERIALS NANO-2014”, August 27 – 30, 2015, Lviv, Ukraine;

IV международная научная конференция “НАНО-2014”, Октябрь 7 – 10, 2014, Минск, Беларусь;

Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарівські читання-2015”. Квітень 1 – 3, 2015, Київ, Україна;

XV International conference on Physics and Technology of Thin Films and

Nanosystems. May 11-16, 2015, Ivano-Frankivsk, Ukraine;

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

Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання 2016”, Квітень 6 – 8, 2016, Київ, Україна;

Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання 2017”, Квітень 5 – 7, 2017, Київ, Україна;

Структура та обсяг дисертації

Дисертаційна робота складається із вступу, літературного огляду з теми дослідження (розділ 1), чотирьох оригінальних розділів, які присвячені основним результатам роботи та методикам дослідження і розрахунків, висновків та списку цитованої літератури з 175 найменувань. Дисертація викладена на 142 сторінках тексту і містить 47 рисунків та 10 таблиць.

РОЗДІЛ 1 ОСНОВНІ ВІДОМОСТІ ПРО НАНОРОЗМІРНІ СИСТЕМИ ТА МЕТОДИ ЇХ ДІАГНОСТИКИ

1.1 Напівпровідникові надгратки III-нітридів

1.1.1 Загальна характеристика надграток III-нітридів. Роль деформацій у формуванні фізичних властивостей НГ

Нітридні напівпровідники III групи, їх сплави та наноструктури вирощені на їх основі є одними з найбільш широко досліджених матеріалів сучасної електроніки та оптоелектроніки. Ці напівпровідники залишаються у центрі уваги завдяки низці властивостей, таких як велика ширина забороненої зони (3.4 eV для GaN та 6.2 eV для AlN), висока мобільність (до $1000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ для GaN та до $300 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ для AlN) та дрейфова швидкість електронів ($\sim 10^7 \text{ cm/s}$). Для приладів на базі III нітридів характерні високі електричні поля пробою ($\sim 10^6 \text{ V/cm}$) та потужності ($>100 \text{ Вт}$). Крім зазначених вище особливостей, для нітридних напівпровідників характерна висока термічна, хімічна стабільність та міцність матеріалу [1]–[5].

Окремий клас таких матеріалів складають $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ надгратки (НГ) – періодичні наноструктури з плоскими гетеропереходами. Такі структури представляють інтерес як вельми специфічні об'єкти досліджень в галузі фізики твердого тіла і як матеріали, важливі для застосування в фотонних пристроях, що працюють в широкому оптичному діапазоні [6]–[8].

Зокрема, НГ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ використовуються в світлодіодах, які випромінюють у видимому та ультрафіолетовому діапазоні спектра. Крім того із-за великого зміщення зони провідності ($\sim 1,7 \text{ eV}$ в AlN/GaN) [9], нітридні НГ знайшли потенційне застосування в інфрачервоній області спектра [10]–[12]. Міжпідзонні переходи в нітридних НГ покривають спектральний діапазон в області 1.3-1.55 мм, що робить перспективним їх використання у телекомунікаційній оптоволоконній техніці. III-нітридні НГ активно використовують для розробки надшвидких оптичних перемикачів, що працюють

на швидкості до декількох Тбіт/с, інфрачервоних фотодетекторів, модуляторів інтенсивності і квантових каскадних лазерів [13], [14].

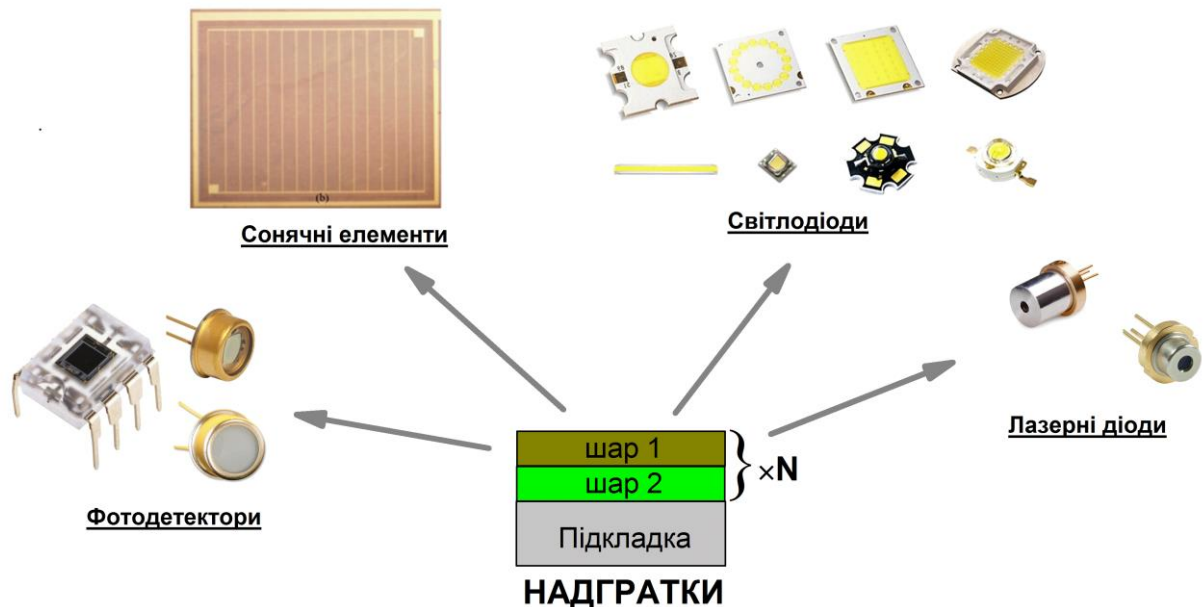


Рисунок 1.1 Основні сфери застосування надграток.

Товщина GaN квантових ям (КЯ) в таких структурах, як правило, дуже мала (3-15 МШ) і невеликі варіації в товщині тільки одного моношару ($1 \text{ МШ} = c/2 \approx 0.26 \text{ нм}$) призводять до відносно великих змін енергії в міжпідзонних ($\sim 100 \text{ меВ}$) та міжзонних ($\sim 150 \text{ меВ}$) переходах [7], [15], [16]. Таким чином, на оптичні властивості КЯ III-нітридних пристроїв сильно впливають якість інтерфейсів та флуктуація товщини кожного шару. Ця висока чутливість до відхилення товщини є однією з ключових перешкод для створення оптоелектронних пристроїв на основі III-нітридних НГ. Зокрема, зміна товщини призводять до червоного (збільшення товщини) або синього зсуву (зменшення товщини) довжини хвилі основного оптичного відгуку КЯ. Ці ефекти було неодноразово експериментально підтверджені за допомогою низькотемпературної фотолюмінесценції [7], [9], [15]–[24].

Незважаючи на досягнення значного прогресу в отриманні III нітридів, наявні технології для створення пристроїв високої якості на основі НГ далекі від

бажаного. Епітаксійний ріст AlN/GaN НГ є досить складним завданням через неспівпадіння параметрів ґраток ($\sim 2,4\%$) між GaN КЯ та AlN бар'єром.

$$M = \frac{a_{\text{GaN}} - a_{\text{AlN}}}{\langle a \rangle} = 2.4\% \quad (1.1)$$

Через різницю латеральних параметрів ґраток та великі п'єзоелектричні константи в III-нітридах для AlN/GaN НГ характерна значна деформаційно-індукована п'єзоелектрична поляризація [25]. Одним з відомих обмежень напружених НГ в присутності електричних полів є так званий квантовий локалізований ефект Штарка, який призводить до просторового розділення хвильових функцій електронів і дірок. Це спричиняє загальне зниження енергії пари електрон-дірка, зменшує швидкість рекомбінації і зсуває край смуги випромінюванні [26].

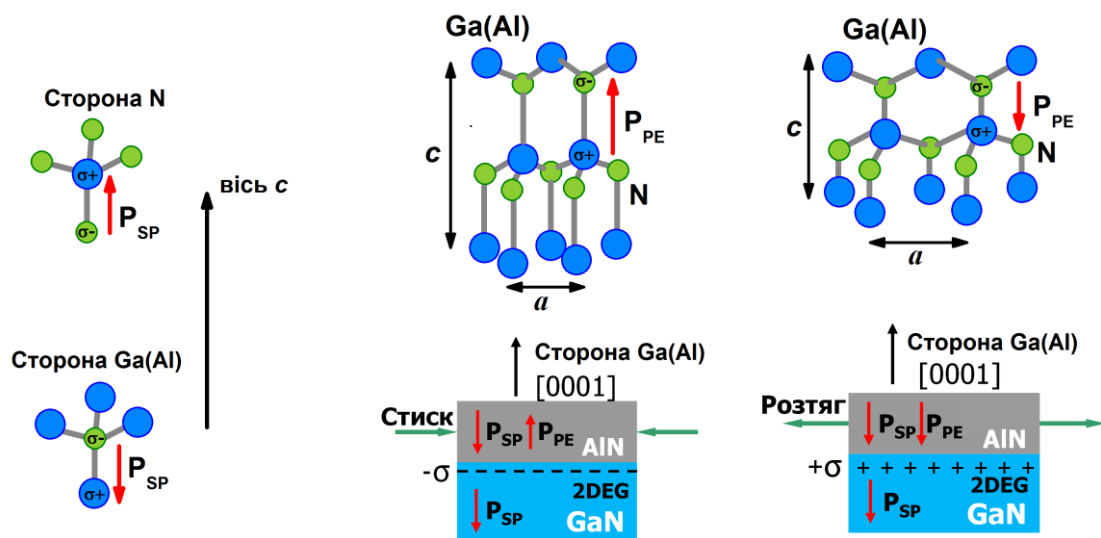


Рисунок 1.2 Схема формування спонтанної (P_{SP}) та п'єзоелектричної (P_{PZ}) поляризації

Значний вплив у п'єзоелектричну поляризацію, що виникає у НГ внаслідок неспівпадіння параметрів ґраток індивідуальних шарів, вносить і вибір типу підкладки (рис. 1.2). Величина та напрямок п'єзоелектричної поляризації буде сильно залежати від типу викликаної підкладкою деформації (тобто буде це деформація стиску чи розтягу). Так вибравши відповідним чином деформацію,

можно досягти формування 2D електронного або ж діркового газу. Все це відкриває перспективи використання III-нітридних структур у поляризаційній інженерії. Детальне вивчення поляризаційних ефектів та можливостей їх використання у приладових структурах розглянуто у роботі [27].

У той же час, у випадку значних деформацій, при досягненні деякої критичної товщини епітаксійні структури починають релаксувати до рівноважного значення параметрів ґратки, яке визначається мінімумом пружної енергії

$$a_0^{\text{НГ}} = \frac{a_{\text{шар1}}K_{\text{шар1}} + a_{\text{шар2}}K_{\text{шар2}}}{K_{\text{шар1}} + K_{\text{шар2}}} \quad (1.2)$$

$$K_{\text{шар1}} = \frac{t_{\text{шар1}}}{a_{\text{шар1}}^2} \left(C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{13}^2}{C_{33}} \right)_{\text{шар1}} \quad (1.3)$$

$$K_{\text{шар2}} = \frac{t_{\text{шар2}}}{a_{\text{шар2}}^2} \left(C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{13}^2}{C_{33}} \right)_{\text{шар2}} \quad (1.4)$$

де C_{ij} – пружні константи, $a_{\text{шар1}}$ і $a_{\text{шар2}}$ релаксовані латеральні параметри ґраток шарів НГ. Збільшення значення релаксації:

$$R = \left| \frac{a_{\text{експ}} - a_{\text{підкладки}}}{a_0 - a_{\text{підкладки}}} \right| \times 100\% \quad (1.5)$$

призводить до зміни п'єзоелектричної поляризації, що у свою чергу істотно впливає на оптичні та електричні властивості приладової структури. Небажані зміни оптичних і електричних властивостей пристроїв, потенційно можуть привести до їх деградації. Тому проектування та контроль деформаційного стану і релаксації напружень критично важливі для отримання приладової структури із заданими властивостями.

1.1.2 Механізми релаксації деформацій в наноструктурах

Добре відомо, що релаксація напружень в гетероепітаксійних системах сильно залежить від умов росту, типу підкладки та її дефектного стану [28], [29]. Крім того, велика неузгодженість коефіцієнтів теплового розширення спричиняє складні процеси релаксації напружень в таких структурах. У випадку інших рівних умов росту, релаксація в загальному випадку є функцією товщини епітаксійної структури та невідповідності латеральних параметрів ґраток $R=f(H, M)$. Іншими словами, із збільшенням товщини чи неспівпадіння параметрів ґраток, зростатиме релаксація системи. Основні механізми релаксації представлені на рис. 1.3. Їх умовно можна поділити на три групи. До першої групи відноситься взаємна дифузія. Вона зумовлює утворення твердого розчину на межі двох матеріалів що зменшує стрибок механічної напруги на гетерограниці через зменшення невідповідності параметрів ґраток. Такий тип релаксації властивий матеріалам із великими коефіцієнтами дифузії, а також він проявляється при високих температурах росту епітаксійних шарів.

До іншого типу відносять пружну релаксацію рис. 1.3. Такий тип не вносить структурних дефектів а тільки спричиняє зміну геометрії зразка (зростання кривизни, хвилястість). При подальшому накопиченні напруг, пружної релаксації стає недостатньо, тоді вмикається механізм пластичної релаксації, який на перших етапах характеризується активною генерацією дислокацій. Якщо цього недостатньо для зменшення механічного напруження, до деякого рівноважного значення, епітаксійна структура може розтріскуватися [30], [31] (у випадку деформації розтягу) чи відшаровуватися (у випадку деформації стиску). Для реальних структур майже не спостерігається одного типу релаксації, а всі вони присутні у більшій чи меншій мірі. Це тим більше призводить до труднощів передбачення релаксаційних процесів.

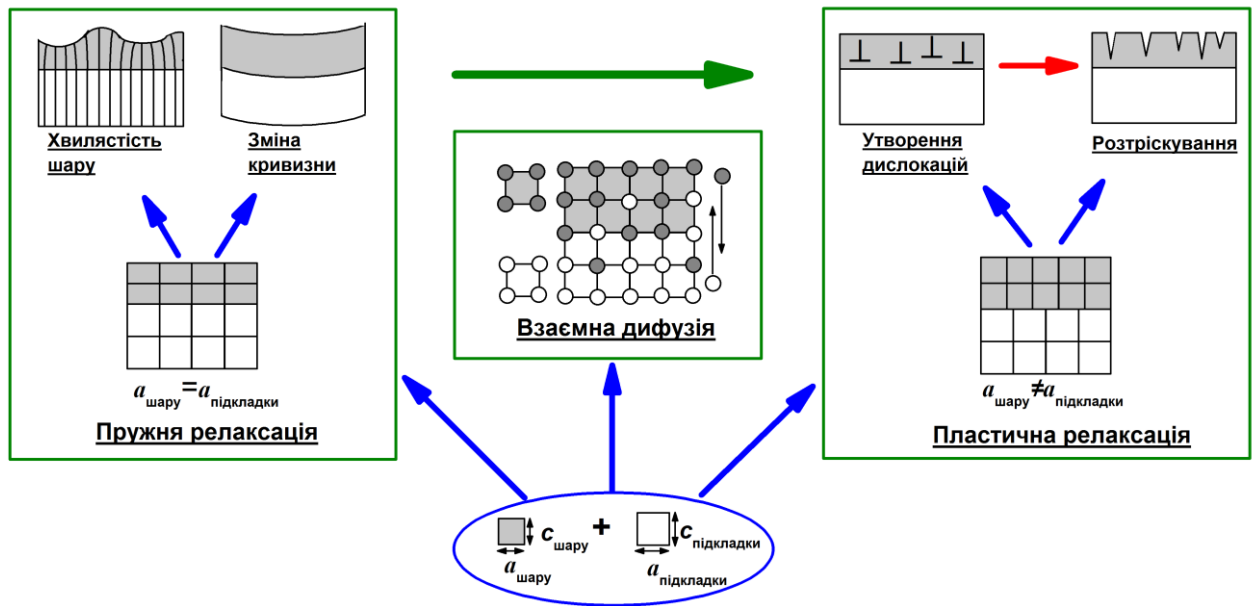


Рисунок 1.3 Основні механізми релаксації напружень у гетероепітаксійних структурах

Таким чином, релаксація напружень спричиняє утворення високої густини структурних дефектів (дислокацій, тріщин і т.д.) порядку 10^8 до 10^{10} см^{-2} і неконтрольованих деформаційних модифікацій профілю забороненої зони (п'єзоелектричний ефект).

Для запобігання релаксації напружень і, як наслідок, утворенню дефектів в структурах, як загальна товщина НГ структури так і товщини AlN(GaN) шарів повинні бути нижче деякого критичного значення. Вуковски і ін. передбачив, що процес поступової релаксації в GaN/AlN НГ починається при товщинах окремого шару близько 3 нм [32].

В [16], [26] при дослідженні 30- і 40-період-них НГ на різних підкладках AlN-сапфір та GaN-сапфір, було встановлено, що після досягнення 10 періодів НГ досягають усереднених параметрів кристалічної ґратки, які не залежать від типу підкладки. Також було показано, що релаксація деформацій, які виникають внаслідок значної невідповідності параметрів ґраток, відбувається за рахунок утворення великої кількості дислокацій. В цих роботах також спостерігалось відхилення товщин бар'єрів і КЯ в НГ від технологічно заданих. В [33] експериментально встановлено, що різна величина залишкової деформації,

викликаної невідповідністю параметрів ґратки підкладки і шару, викликає різні величини зміни товщини GaN КЯ. Ріст на GaN- і AlN-на-сапфірі підкладках викликає зменшення товщин КЯ відповідно на 1 і 2 МШ. Розрахунки *ab-initio* показали, що заміна Ga поверхневих атомів Al-адатомами в GaN ґратці призводить до істотного пониження енергії системи.

Таким чином, дослідження деформації і релаксації напружень, важливо для розуміння не лише структурних, але й оптичних та електрофізичних властивостей III-нітридних гетероструктур.

1.2 Нанопористі плівки з масивом наночастинок

В останні десятиліття особливу увагу науковців привертають різного роду наночастинок, які володіють рядом властивостей, відмінних масивним кристалам. Так їх характерні розміри складають порядку від ~1 до ~10 нм, то завдяки великій ефективній площі поверхні структури з масивами НЧ активно використовують у якості каталізаторів, фільтрів, сорбентів та ін. [34].

Крім того, у металевих НЧ під дією зовнішніх факторів (опромінення електромагнітні хвилями, повільними електронами), спостерігаються колективні коливання електронів, так звані поверхневі плазмони. Це зумовило появу нового наукового напрямку – плазмоніки [35]. Розрізняють два типи поверхневих плазмонів. До першого відносять поверхневі плазмони обмежені в 3D нанорозмірних системах: тонкі плівки із великою поверхневою шорсткістю, острівцеві плівки, ізольовані НЧ та масиви НЧ. Поверхневі плазмони у таких системах ще називають локалізованим поверхневим плазмонним резонансом (ЛППР), так к вони обмежені самою НЧ. До другого типу відносять поверхневі плазмонні поляритони (ППП), що поширюються вздовж протяжної межі поділу метал–діелектрик і являють собою неоднорідні електромагнітні хвилі. Тобто ППП є суперпозицією електромагнітної хвилі і хвилі поляризації обмеженого поверхнею газу вільних електронів [35].



Рисунок 1.4 Сфери застосування структур з масивом наночастинок.

В останні роки плазмоніка є областю активних досліджень [36]. Окремо виділяють НЧ благородних металів, а особливо золота [37], [38] для яких плазмонний резонанс припадає на видимий спектральний діапазон [39]–[41]. НЧ золота вже знайшли своє застосування в таких напрямках як гігантське комбінаційне розсіяння світла [42], інфрачервоне поглинання, сенсорна техніка, плазмонна фотовольтаїка, нелінійна оптика та ін. [43]–[45].

У залежності від типу плазмонних властивостей (ЛППР чи поширення ППП хвилі) до наноструктур ставлять різні вимоги. Так для поширення ППП хвилі, вимоги включають: “суцільність”, однорідність, малу шорсткість поверхні, товщини в декілька десятків нанометрів. У той же час ЛПП властивості плівок з Au НЧ визначаються розмірами, формою, просторовим розподілом наночастинок, діелектричними властивостями оточуючого середовища, параметрами ґратки самих НЧ і в значній мірі пористістю плівок [46]–[48]. Існує багато методів вимірювання пористості плівок. Так пористість визначають за допомогою еліпсометрії, шляхом контролю газової адсорбції, поглинання X-променів, густини плівки [49]–[52]. Але такі методи є непрямими і потребують додаткового визначення інших параметрів структури, таких як товщина плівки та її маса, а це у свою чергу вносить додаткові похибки. Дані методи не дозволяють з високою точністю визначити пористість структур для яких співрозмірні розміри НЧ, пор та товщина плівки. Похибка вимірювання пористості (як і товщини) може

досягати 50% і більше. Іншим потужним методом дослідження є спектроскопія часу життя позитронів [53]. Однак це не лабораторний метод, його використання можливе тільки на прискорювачі елементарних частинок.

Тому проблема вимірювання товщини, пористості та параметрів ґраток тонких наноструктурованих плівок золота є актуальним завданням для контролю та розуміння плазмонних властивостей цих матеріалів.

1.3 Методи дослідження структури наноматеріалів

Основна частина роботи була виконана на високороздільному X-променевому дифрактометрі PANalitical X-Pert PRO MRD XL (PANalytical B.V., Almelo, Нідерланди), з використанням $\text{Cu}_{K\alpha 1}=1,54056 \text{ \AA}$ характеристичного випромінювання. В основі X-променевої дифракції лежить відома умова Вульфа-Брегга:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (1.6)$$

де λ – довжина хвилі X-променів, d_{hkl} – міжплощинна відстань для площин з індексами Міллера hkl , θ – кут при якому спостерігається максимум дифракції. Схема дифракції представлена на рис. 1.5.

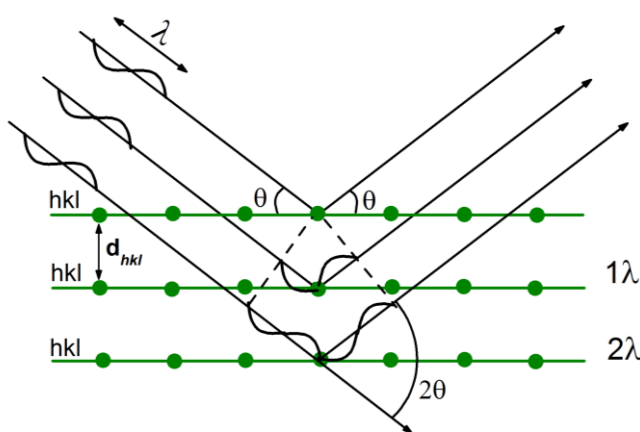


Рисунок 1.5 Схема дифракції X-променів у геометрії Брегга, hkl – індекси Міллера, d_{hkl} – міжплощинна відстань, θ – кут Брегга.

Для гексагональної сингонії зв'язок параметрів ґратки та міжплощинної відстанні для кристалографічних площин з індексами Міллера (hkl) записується наступним співвідношенням:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{4h^2 + hk + l^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (1.7)$$

Як видно з рівнянь (1.6) та (1.7), точність визначення параметрів ґратки прямо залежить від точності вимірювання кута дифракції θ та точності визначення довжини хвилі X-променів, та величини монохроматизації випромінювання $\Delta\lambda/\lambda$.

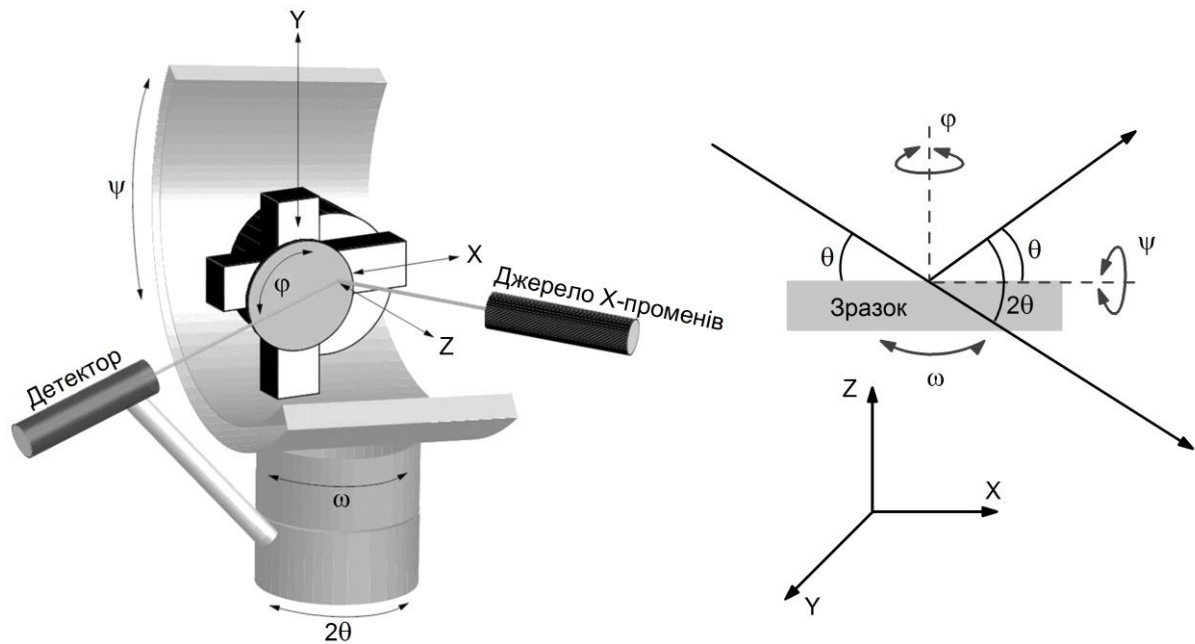


Рисунок 1.6 Вигляд гоніометра дифрактометра PANalytical X'Pert PRO MRD. Стрілками зображено осі по яких проводиться юстування та вимірювання.

Тому для проведення високороздільних вимірювань, дифрактометр обладнаний гоніометром із роздільною здатністю $0,0001^\circ$ по осях ω та θ які відповідають за кут падіння X-променів на зразок та за кут повороту детектора відповідно (рис. 1.6). Це основні вісі, що використовуються для вимірювання, мінімальний крок яких і визначає роздільну здатність гоніометра. До того ж гоніометр дозволяє азимутально повертати зразок в інтервалі $0-360^\circ$ із кроком $0,01^\circ$ (вісь ϕ) та керувати його нахилом до горизонту у межах від -90° до 90° із кроком $0,01^\circ$ (вісь ψ). Разом із можливістю руху столика у трьох взаємно перпендикулярних напрямках (x, y, z), це дає змогу із високою точністю проводити юстування зразка, що підвищує точність вимірювання.

Оптична схема дифрактометра (рис. 1.7) включає в себе використання чотирикратного Ge (220) монохроматора та трьохкратного Ge (022) аналізатора (який по суті виконує роль щілини), що дозволяє отримувати пучок із монохроматизацією до $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-5}$ та розбіжністю до 12 кут. сек. Це у свою чергу дає змогу визначати значення параметрів ґратки із точністю до 10^{-5} нм.

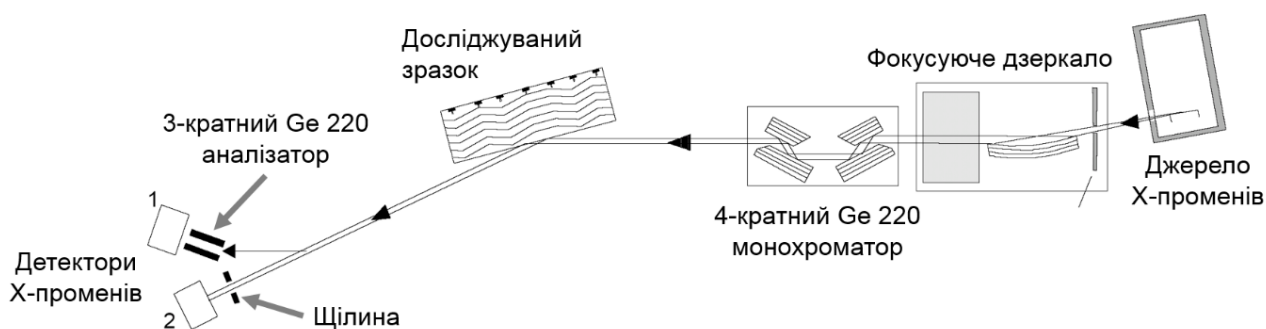


Рисунок 1.7 Оптична схема високороздільного дифрактометра PANalitical X`Pert PRO MRD.

Завдяки високій роздільній здатності дифракція X-променів є чутливим методом для аналізу тонких плівок товщиною від кількох атомних площин до десятків мікрометрів, надґраткових структур та масиву наночастинок. 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

1.3.1 X-променева рефлектометрія. Можливості методу та застосування до наносистем

X-променева рефлектометрія – неруйнівний метод, який широко використовується для визначення товщин епітаксійних шарів, електронних густин, поверхневої та інтерфейсної шорсткості. ХІР базується на ефекті повного зовнішнього відбивання X-променів на межі розділу двох середовищ. При куті падіння, на межу розділу, менше критичного – кута повного зовнішнього відбивання, промені дзеркально відбиваються, проникаючи при

цьому на 1-2 нм у глибину. Значення критичного кута визначається електронною густиною досліджуваного зразка [46]:

$$\theta_{cr} = \sqrt{\frac{\lambda^2 r_{el}}{\pi} \rho_{el}} \quad (1.8)$$

де r_{el} – класичний радіус електрона, ρ_{el} – середня електронна густина, λ – довжина хвилі X-променів.

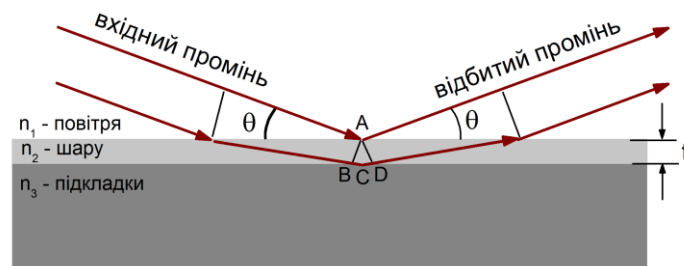


Рисунок 1.8 Схема X-променевої рефлектометрії для випадку тонкого шару. BCD – різниця ходу променів, t – товщина шару.

При умові, що відомий елементний склад досліджуваної структури, масова густина отримується за наступним співвідношенням:

$$\rho_m = \frac{\rho_{el} A}{N_A Z} M \quad (1.9)$$

де Z – атомний номер, A – масове число, N_A – число Авогадро, M – молярна маса. На рис. 1.9а представлені профілі ХПР від товстих плівок кремнію, нікелю та золота. Характерно, що збільшення густини досліджуваної плівки, производить до зростання значення критичного кута θ_{cr} .

Для кутів більших критичного, основний вклад у профіль ХПР вносить розсіяння на електронній густині. Якщо досліджувана поверхня має ненульову шорсткість, у такому випадку спостерігається збільшення дифузного розсіяння та зменшення вкладу дзеркальної складової у профіль ХПР (рис. 1.9б).

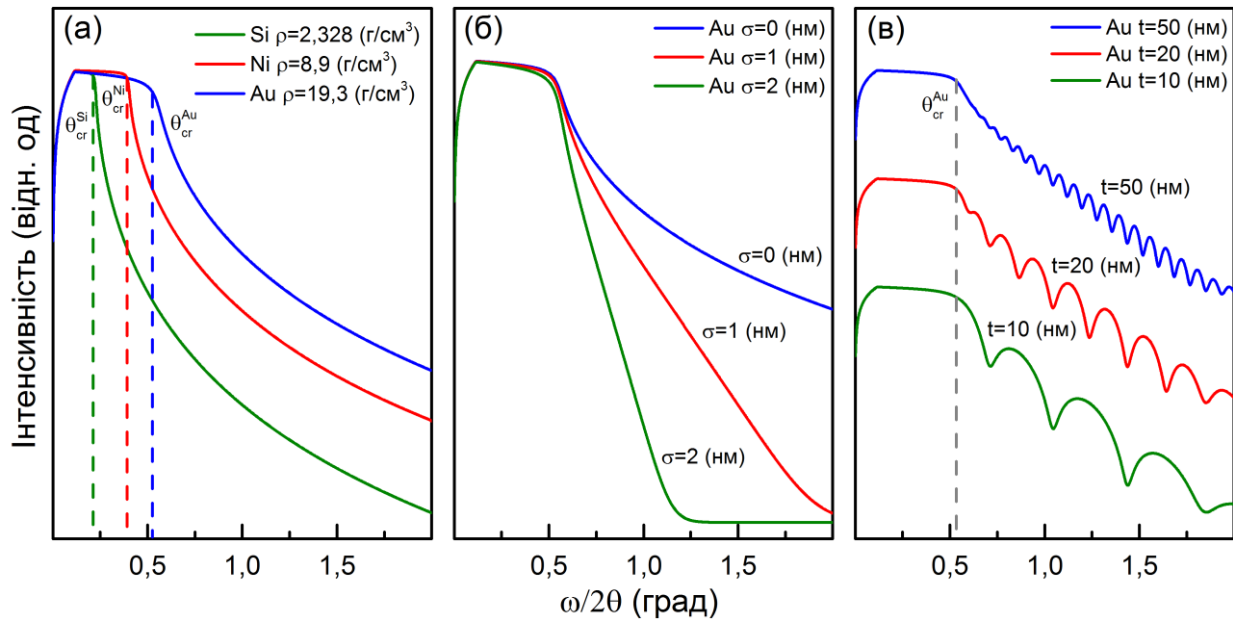


Рисунок 1.9 Симульовані профілі ХПР у залежності від (а) – густини досліджуваного матеріалу, (б) – шорсткості поверхні та (в) – товщини плівки.

Якщо плівка характеризується малою шорсткістю має достатню рівномірну по площі товщину, яка знаходиться у межах від ~ 1 до ~ 100 нм, то на профілі ХПР спостерігаються інтерференційні максимуми (рис. 1.9в) відстань між якими і визначається товщиною плівки згідно співвідношення:

$$t = \frac{(m - n)\lambda}{2(\sin\theta_m - \sin\theta_n)} \quad (1.10)$$

де t – товщина плівки, m, n – порядки інтерференційних максимумів; θ_m, θ_n – кути при яких ці максимуми спостерігаються.

У останні десятиліття, у зв'язку з переходом технологій на нанометровий масштаб та з ростом зацікавленості до нанорозмірних структур, все частіше для досліджень використовують ХПР. Вона практично незамінна для експрес аналізу геометричних параметрів тонких плівок, таких як товщина та шорсткість. Завдяки ковзним кутам падіння Х-променів, які використовуються у ХПР, отримана інформація є інтегральною по великій площі досліджуваної структури.

Однак крім використання методу для плоских планарних об'єктів у літературі зустрічаються і досить екзотичні приклади застосування ХПР. Так у роботі [54] ХПР використовували для дослідження острівкових плівок, а у роботі

[55] досліджувалися застигші НЧ у середовищі фосфоліпідів, а у роботі [56] наведені спроби використання методики для дослідження нанодротів кремнію, отриманих шляхом каталітичного росту. Це свідчить, що метод себе ще не вичерпав і у подальшому можлива його оптимізація для дослідження більш складних чи навіть неординарних об'єктів

1.3.2. Основні принципи тривісної рефлектометрії багат шарових напівпро-відникових наноструктур

Враховуючи, що профіль ХПР у загальному випадку нечутливий до змін параметрів ґраток (тобто деформацій) тому основний вклад вносять геометричні параметри структури. Це відрізняє даний метод від ВРХД, де для визначення індивідуальних товщин шарів НГ потрібна додаткова інформація про усереднений параметр ґратки для НГ структури. і робить ХПР потужним засобом для дослідження НГ. У такому випадку НГ грає роль деякої періодичної модуляції електронної густини, тоді на профілях ХПР проявляються дві системи інтерференційних максимумів рис. 1.10. Перша система, для якої характерні відносно високі інтенсивності та великі кутові відстані між максимумами визначається періодом НГ ($T=t_1+t_2$), а друга система – загальною товщиною ($d=T \times P$).

Для більш детального вивчення впливу геометричних параметрів НГ на профіль ХПР розглянуто серію симульованих профілів ХПР. Так на рис. 1.10 представлені симульовані профілі ХПР для AlN/GaN НГ, із різними геометричними параметрами. Видно, що збільшення кількості періодів з 5 для S1 до 10 для S2 викликає зменшення кутової відстані між швидкими осциляціями інтенсивності, що узгоджується з формулою (1.10) для випадку збільшення товщини плівки. У той ж час, ще не викликає зміну положень максимумів які відповідають товщині періоду але спричиняє зменшення їхньої напівширини.

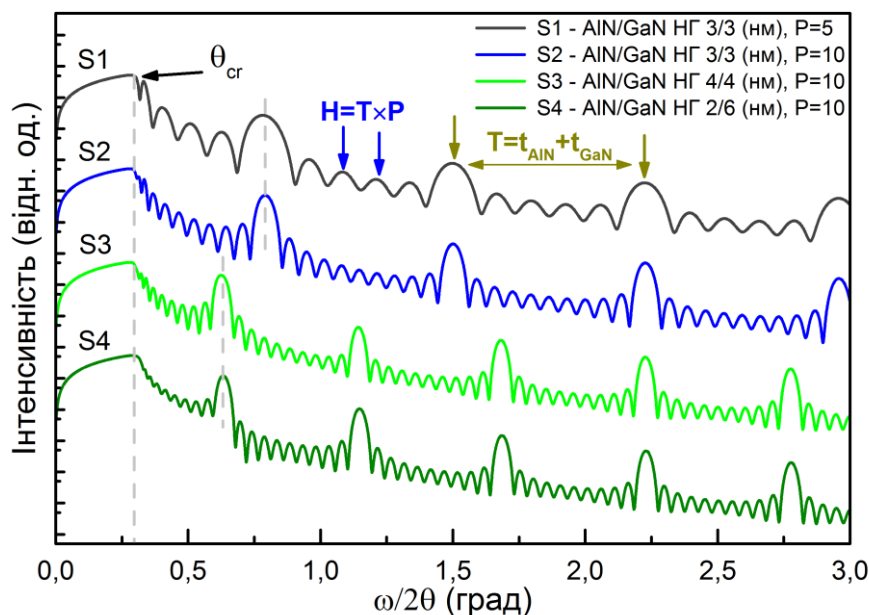


Рисунок 1.10 Симульовані профілі ХПР для AlN/GaN НГ у залежності від кількості періодів (S1 і S2), товщини шарів (S2 і S3), співвідношення товщин шарів у періоді (S3 і S4).

Збільшення товщини індивідуальних шарів НГ, при збереженні їхнього співвідношення з 3/3 нм для S2 до 4/4 нм для S3 спричиняє зміну положень максимумів двох систем, так як зміна товщини періоду буде впливати і на загальну товщину НГ. У той же час цікавий результат спостерігається при зміні співвідношення товщин у періоді при незмінному значенні товщини періоду (S3 та S4 рис. 1.10). Порівнюючи S3 та S4 можна побачити, що для них характерна тільки незначна зміна форми профілів і що положення інтерференційних максимумів практично не змінилося. Також можна побачити незначну зміну положення критичного кута, який у випадку НГ визначається усередненим значенням густини.

Цей результат свідчить про необхідність використання комп'ютерного моделювання із подальшою підгонкою для точного визначення геометричних параметрів НГ структур.

1.3.3. Вторинна нейтральна мас-спектрометрія

ВНМС – один з найбільш ефективних методів для аналізу профілю глибинного розподілу атомів [57]. Це деструктивний метод, який полягає в бомбардуванні первинними іонами (у нашому випадку Ar^+) поверхні,

розпилюючи з неї іони, атоми, молекули та кластери, що приводить до формування глибинного кратеру. Неперервне детектування розпилених часток дозволяє методу визначати профілі розподілу елементів по глибині.

Ключовою відмінністю ВНМС від вторинної іонної мас-спектрометрії є чітка сепарація між розпиленими та іонізованими частинками. Після бомбардування поверхні зразка іонним пучком, розпилені нейтральні атоми та кластери піддаються пост-іонізації, після чого детектуються мас-спектрометром. Так як іонізація відбувається вже після того як нейтральні частинки покинуть поверхню досліджуваного зразка, то різні частинки у загальному зазнають однакового ступеню іонізації. Це дозволяє усунути вплив так званих матричних ефектів, які проявляються для вторинної іонної мас-спектрометрії [58]. У такому випадку сигнал ВНМС прямо і кількісно корелює з дійсною концентрацією елементів у зразку [59]. Це робить ВНМС надійним методом кількісного визначення складу зразка.

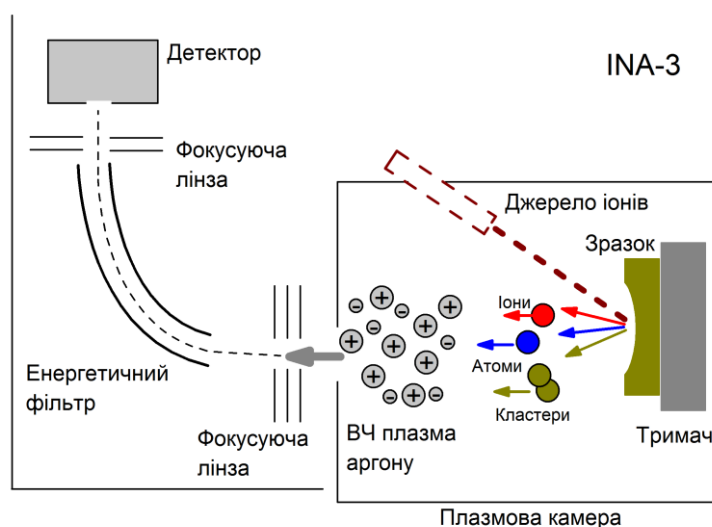


Рисунок 1.11 Спрощена блок-схема вторинного нейтрального мас-спектрометра INA-3.

Аналіз профілів розподілу елементів по глибині, у вирощених структурах, проводився з використанням системи ВНМС INA-3 (Laybold-Heraeus, Німеччина). Схематична діаграма приладу представлена на рис. 1.11. Це система використовує високочастотну плазму як для розпилення поверхні так і для пост-

іонізації розпилених нейтральних частинок. Частинки, що іонізувалися у високочастотній плазмі аргону, збираються та фокусуються за допомогою лінзи, після чого проходять через енергетичний фільтр, який проводить сепарацію по масі. У кінцевій стадії вторинно-електронний помножувач підсилює надходжені сигнали від кожного елемента. За допомогою компютера будується залежність елементного профілю від часу розпилення. Щоб отримати глибинний розподіл, проводиться калібрування глибини кратера за допомогою профілометра. Прилад дозволяє визначати концентрації елементів у межах від 0,1 до 100 % із роздільною здатністю по глибині до ~1 нм.

1.3.4. Атомно-силова мікроскопія

Атомно-силова мікроскопія – потужний метод дослідження поверхні зразків із роздільною здатністю, що сягає атомарного рівня [60]. Характерною особливістю АСМ є можливість отримання псевдо-трьохмірного зображення поверхні. Крім того відносна дешевизна, компактність, висока степінь компютеризації забезпечили широке використання методу. Викликано це також переходом до нанорозмірних масштабів – характерних для сучасних технологій. Все частіше АСМ використовують для експрес аналізу поверхні досліджуваних структур.

В основі АСМ лежить залежність енергія Ван-дер-Ваальса взаємодії двох атомів на відстані r один від одного, яку зазвичай апроксимують потенціалом ЛенардаДжонса:

$$U(r) = U_0 \left(-2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right) \quad (1.11)$$

де U_0 – значення мінімуму енергії, r_0 – рівноважна відстань між атомами. Отримання зображення поверхні за допомогою АСМ відбувається шляхом реєстрації малого згину пружної консолі (кантилевера) зондового датчика (рис. 1.12).

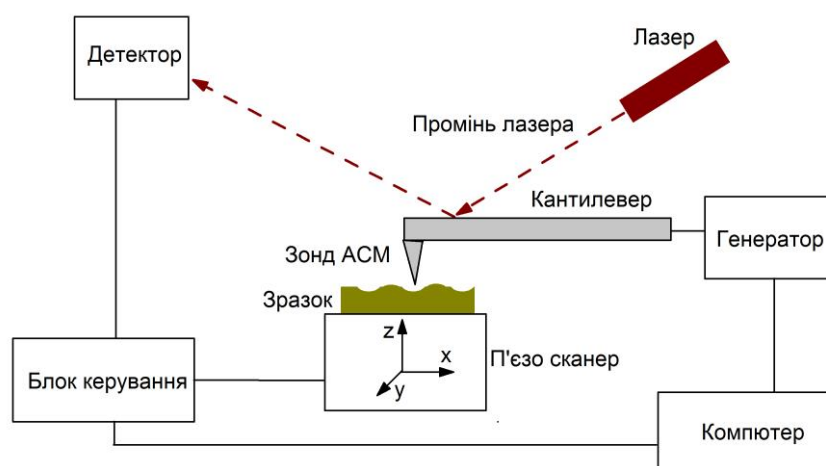


Рисунок 1.12 Блок-схема атомно-силового мікроскопа.

Дослідження морфології, шорсткості поверхні, розміру зерен проводилось атомно-силовим мікроскопом NanoScope IIIa Dimension 3000™ (Digital Instruments, США). Вимірювання проводились в режимі періодичного контакту, для цього за допомогою п'єзодавача збуджуються коливання кантилевера. Це зводить до мінімуму взаємодію зонда із досліджуваною поверхнею. Для отримання високої оздільної здатності використовувався кремнієвий зонд із номінальним радіусом ~ 10 нм. Щоб одержати інтегральні та локальні характеристик поверхні, аналіз зображень АСМ проводився за допомогою програмного забезпечення АСМ NanoScope IIIa. Середньоквадратичну шорсткість σ розраховувалась за формулою:

$$\sigma = \sqrt{(y_1^2 + \dots + y_n^2)/n} \quad (1.12)$$

де y_n – максимальне відхилення профілю на ділянці n від деякого середнього значення.

Виходячи з вище написаного, можна стверджувати, що АСМ практично незамінна методика для локального дослідження поверхні. Також вона дозволяє отримувати інформацію як від масиву так і від окремих НЧ.

1.4. Висновки і постановка задачі

Підсумовуючи вище написане, можна стверджувати, що НГ є перспективними об'єктами у сучасній наноелектроніці. Але складні процеси релаксації напружень НГ III-нітридів зумовлюють утворення великої кількості дефектів, які погіршують приладні характеристики об'єктів, а також зміну величин п'єзоелектричних полів, що також впливає на електрооптичні властивості системи. Тому, для створення якісної приладної структури із прогнозованими фізичними властивостями необхідне детальне дослідження механізмів релаксації III-нітридних гетероептаксійних НГ.

Масиви з НЧ золота володіють рядом характеристик, які дозволили їм отримати широке застосування у наноплазмоніці. Але через співмірність розмірів НЧ, пор та товщин плівки, виникають значні труднощі для контролю їх геометричних властивостей, це не дозволяє у повній мірі передбачати та керувати їх плазмонними властивостями. Тому розробка таких методів необхідна для подальшого успішного розвитку наноплазмоніки.

РОЗДІЛ 2. ДЕЩО ПРО ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Вимірювання параметрів ґратки з використанням КОП

Для точного визначення параметрів ґраток гетероепітаксійних структур необхідне вимірювання карт оберненого простору (КОП) [61]. Карта оберненого простору являє собою розподіл інтенсивності розсіяних X-променів як функцію координат в оберненому просторі, які задаються наступними співвідношеннями:

$$\mathbf{q}_x = \mathbf{k}(\sin\alpha_s + \sin\alpha_i) \quad (2.1)$$

$$\mathbf{q}_z = \mathbf{k}(\sin\alpha_i + \sin\alpha_s) \quad (2.2)$$

де α_i, α_s – кути падіння та відбиття X-променів відповідно, \mathbf{k} – хвильовий вектор, z та x відповідно відповідають напрямкам осей вздовж нормалі до поверхні та паралельно поверхні.

У оберненому просторі зручно оперувати поняттям 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 кристалічна ґратка. Тому, визначивши властивості оберненої ґратки можна легко отримати ті ж самі властивості і для реальної ґратки. Вектор оберненої ґратки визначається як:

$$\mathbf{q} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \quad (2.3)$$

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

Реальна та обернена ґратки пов'язані між собою формулами (2.4-2.6):

$$\mathbf{b}_1 = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (2.4)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (2.5)$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (2.6)$$

де $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ це базисні вектори.

Довжина вектора оберненої ґратки задається наступним співвідношенням:

$$|\mathbf{q}| = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (2.7)$$

де d_{hkl} це міжплощинна відстань для двох сусідніх кристалічних площин. 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 [62], [63].

У той же час довжина вектора оберненої ґратки через координати оберненого простору виражається наступним чином:

$$|\mathbf{q}| = \sqrt{q_x^2 + q_z^2} \quad (2.8)$$

Перший доданок у виразі (2.8) визначає положення точки в оберненому просторі у напрямку паралельному до поверхні, а другий у перпендикулярному. Тобто кристалографічні площини з індексами (hkl) у оберненому просторі зображуються точками, а відстань від центра координат до точки на оберненому просторі визначається величиною міжплощинної відстані. Приклад побудови двовимірної оберненої ґратки представлено на рис. 2.1. Тут і далі розглядаються модельні структури з кристалографічною орієнтацією (001) .

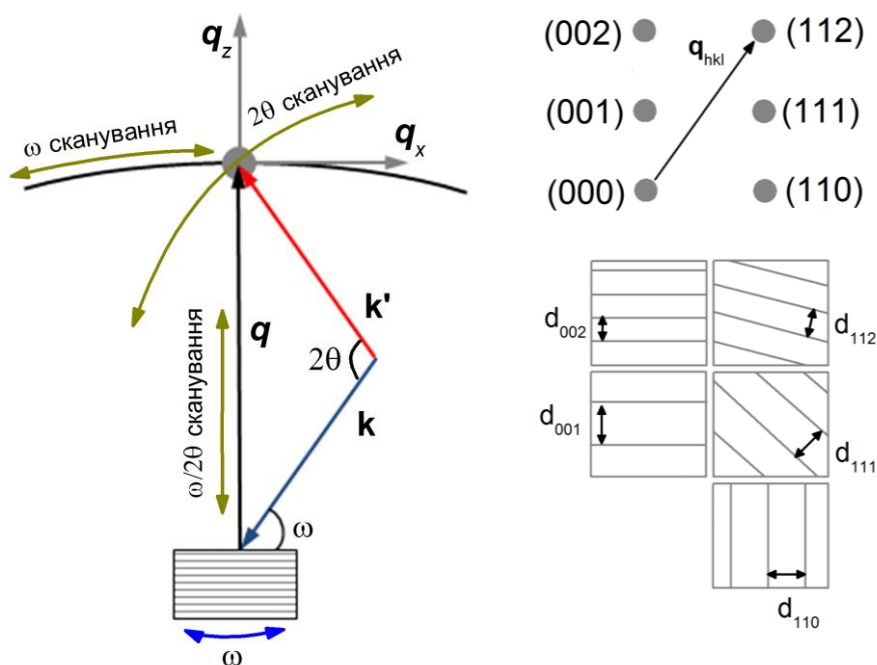


Рисунок 2.1 Схематичне зображення геометрії сканування та приклад побудови двовимірної оберненої ґратки для кількох груп кристалографічних площин. У дужках вказані індекси Міллера для відповідних площин.

Для вимірювання КОП потрібно провести сканування деякої ділянки поблизу вузла оберненого простору. Для цього зазвичай проводять вимірювання серії $\omega/2\theta$ профілів при зміні кута падіння ω . Однак можна використовувати і 2θ профілі при зміні кута падіння ω і $\omega/2\theta$ при зміні кута 2θ рис. 2.1. Зміна методу вимірювання КОП тільки визначає шлях сканування (тобто рух кінця вектора оберненої ґратки \mathbf{q} в оберненому просторі) і у загальному, не впливає на результат.

Використовуючи вираз міжплощинної відстані для гексагональної симетрії, можна записати:

$$|\mathbf{q}| = \frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{4h^2 + hk + l^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (2.9)$$

Співставляючи (2.8) та (2.9) можна записати:

$$q_x = \sqrt{\frac{4h^2 + hk + l^2}{3a^2}} \quad (2.10)$$

$$q_z = \frac{l}{c} \quad (2.11)$$

Тоді із координат вузла на КОП можна легко отримати значення параметрів ґратки. Ця умова добре виконується в ідеальному випадку, за відсутності кристалографічної розорієнтації, що на практиці майже не зустрічається. Розорієнтація викликає зміщення максимуму відбиття на КОП вздовж лінії, що відповідає ω скануванню рис. 2.1. Це зміщення викликане необхідністю підлаштовувати зразок по осі ω , щоб отримати максимум дифракції. Зміна положення відбиття на КОП призводить до значної похибки у визначенні параметрів ґратки з використання формул (2.10) та (2.11). Варто зазначити, що кристалографічна розорієнтація зумовлює зміну положення кінця вектора оберненої ґрати, але не змінює його довжину.

Щоб позбутися впливу розорієнтації на точність вимірювання параметрів ґратки використовуються дві КОП. Симетричні КОП нечутливі до зміни латеральних параметрів ґратки, а положення відбиття визначається тільки значенням параметра c рис. 2.2. У той же час на асиметричних КОП положення

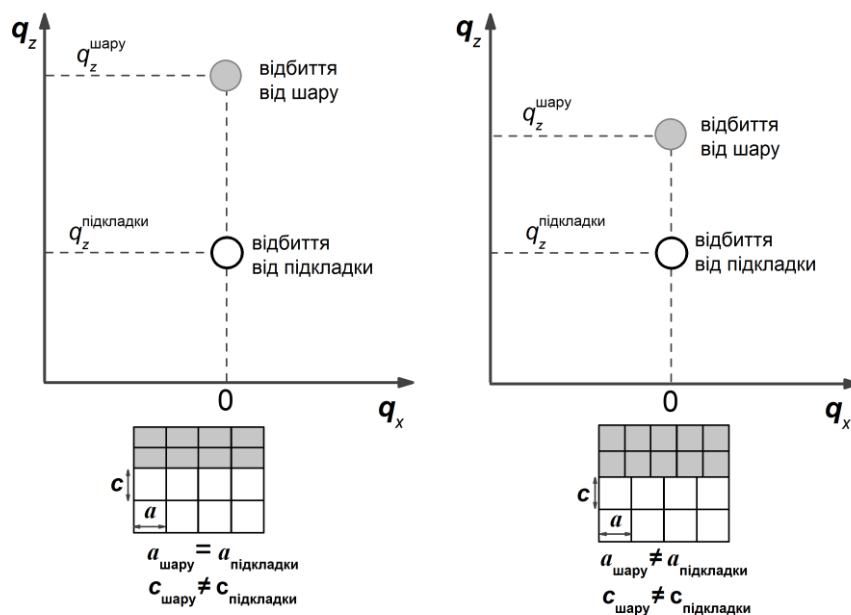


Рисунок 2.2 Приклад побудови симетричного $(00l)$ відбиття у оберненому просторі для двошарової структури із однаковими та різними латеральними параметрами ґраток, при цьому вертикальні параметри ґратк для них різні.

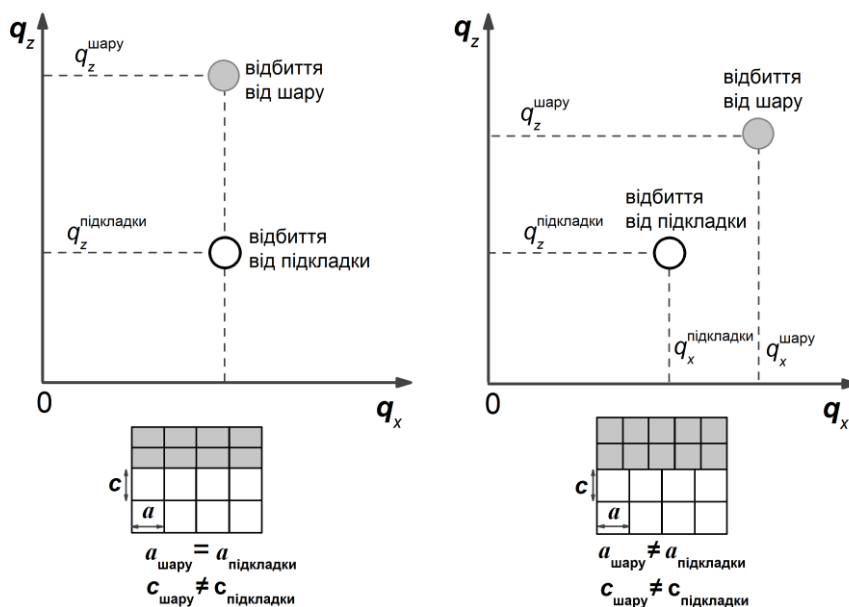


Рисунок 2.3 Приклад побудови асиметричного (hkl) відбиття у оберненому просторі для двошарової структури із однаковими та різними латеральними параметрами ґраток, при цьому вертикальні параметри ґратк для них різні.

відбиття залежить від значень обох параметрів a і c . Тому одну з КОП вимірюють для симетричного $(000l)$ відбиття для якого значення довжини вектора оберненої ґратки, використовуючи формулу (2.9), буде безпосередньо визначати значення параметра ґратки c . Тоді використовуючи значення довжини

вектора оберненої ґратки \mathbf{q} , та підставляючи у формулу (2.9) розраховане значення c , знаходиться латеральний параметр ґратки a . Такий підхід дозволяє усунути вплив розорієнтації на точність визначення параметрів ґратки.

2.2. Методика визначення розорієнтації та кристалографічного нахилу

Протягом останніх років з'явилася велика кількість робіт присвячених дослідженню об'єктів (епітаксійних шарів, надґраток) вирощених на підкладках з розорієнтацією [64]–[76]. В основному автори досліджували впливи величини розорієнтації підкладки на подальший ріст та деформаційно-релаксаційний стан вже вирощених структур [64], [65], [68], [69], [75], [77]. Для таких досліджень критично важливим є точне визначення значення розорієнтації, так як досить мала зміна кута розорієнтації підкладки може кардинально впливати на ріст і деформаційний стан вирощених епітаксійних шарів (наприклад, деформація стиску може помінятися на деформацію розтягу чи навпаки) [64], [67], [68], [76].

У випадку росту на розорієнтованих поверхнях епітаксійних шарів, вертикальні параметри ґратки яких відрізняються відрізняються, спостерігається нахил кристалографічних площин шару відносно відповідних площин підкладки рис. 2.4. Першим такий ефект описав Нагаї (Nagai) у роботі [78], відповідно такий нахил носить його ім'я. Величина нахилу розраховується із геометричних уявлень:

$$\tan(\Delta\alpha_0^f)(Nagai) = (c_f - c_s)/c_s \times \tan(\alpha_0^s) \quad (2.12)$$

де c_s та c_f вертикальні параметри ґратки підкладки та епітаксійного шару; α_0^s , α_0^f та $\Delta\alpha_0^f$ кристалографічна розорієнтація підкладки, епітаксійного шару та кристалографічний нахил (Нагаї) епітаксійного шару. Тобто в ідеальному випадку, значення нахилу Нагаї визначається тільки вертикальними параметрами ґратки шару та підкладки, а також величиною кристалографічної розорієнтації підкладки. Це так званий теоретичний нахил Нагаї. У реальних структурах значення цього нахилу може відрізнятися від теоретично розрахованого згідно формули (2.12). Зміна нахилу Нагаї для гетероепітаксійних структур може бути одним із джерел релаксації напружень.

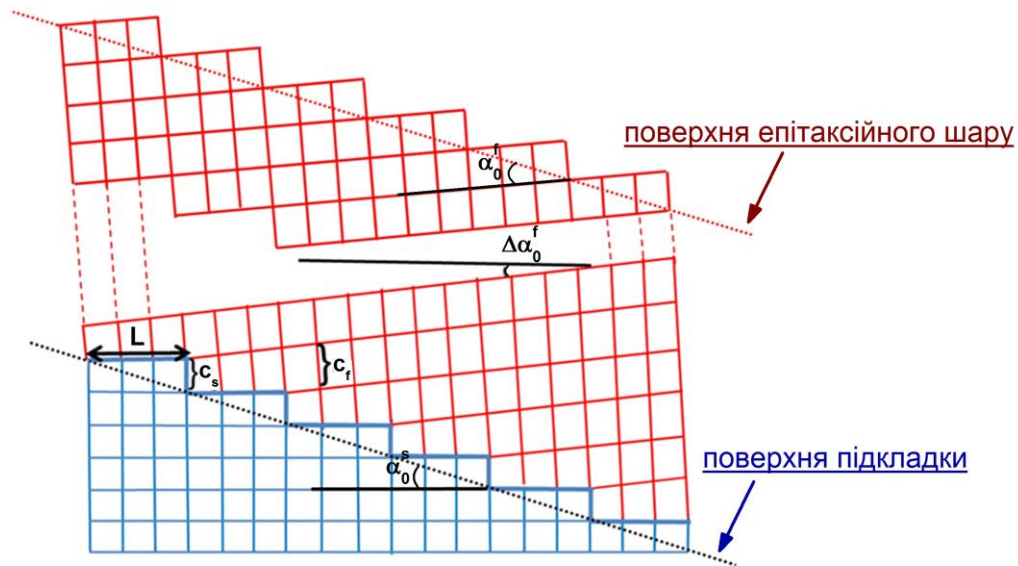


Рисунок 2.4 Схема формування кристалографічного нахилу для гетероепітаксійних структур з кристалографічною розорієнтацією; c_s та c_f відповідають вертикальним параметрам ґратки підкладки та епітаксійного шару; α_0^s , α_0^f та $\Delta\alpha_0^f$ відповідають кристалографічній розорієнтації підкладки, епітаксійного шару та кристалографічному нахилу епітаксійного шару.

Дійсне значення епітаксійного нахилу визначається як різниця розорієнтацій кристалічної ґратки шару та підкладки. Для точного визначення розорієнтації і відповідно епітаксійного нахилу НГ структур, запропоновано використовувати вимірювання $\omega - \varphi$ 2D карт розсіяння інтенсивності. Для цього, в азимутальному діапазоні $0-360^\circ$ із кроком 10° проводиться вимірювання ω профілів для симетричного $(000l)$ відбиття. Із положень максимумів дифракції на ω профілях, величина зміни ω отримується як функція від азимуту:

$$\alpha(\varphi) = \omega(\varphi) - \theta_B \quad (2.13)$$

де $\omega(\varphi)$ положення максимуму дифракції, θ_B – кут Брегга. Кут розорієнтації α_0 кристалографічних площин знаходиться шляхом підгонки експериментальної функції $\alpha(\varphi)$ з наступним виразом [76]:

$$\tan(\alpha(\varphi) + c_1) = \cos(\varphi + c_2) \times \tan(\alpha_0) \quad (2.14)$$

де c_1 та c_2 – підгоночні параметри. Для випадку НГ, значення епітаксійного нахилу знаходиться із виразу:

$$\Delta\alpha_0^{\text{НГ}} = \alpha_0^{\text{підкладки}} - \alpha_0^{\text{НГ}} \quad (2.15)$$

Для точного визначення кристалографічного напрямку розорієнтації та епітаксійного нахилу, проводиться вимірювання φ сканів для асиметричного відбиття в діапазоні $0-360^\circ$ із тими же параметрами налаштування зразка, що і для вимірювання $\omega - \varphi$ карт.

Характер впливу епітаксійного нахилу на положення відбиттів на КОП подібний до впливу розорієнтації, що також вимагає використання двох КОП для точного визначення параметрів ґратки.

2.3. Методика визначення інструментальної функції тримача зразка

Як було зазначено вище, визначення епітаксійного нахилу відіграє важливе значення для розуміння релаксійних процесів у епітаксійних структурах. Тому для підвищення точності визначення кристалографічної розорієнтації запропоновано враховувати інструментальну функцію (ІФ) тримача зразка. Виходячи із таких міркувань, отримані експериментальні дані являють суму цієї функції і реального значення розорієнтації.

Для перевірки існування інструментальної функції достатньо провести виміри при різному азимутальному положенні зразка на тримачу. Якщо при цьому змінюється не тільки азимутальний напрямок розорієнтації, а і її величина, то в експериментальних даних є вклад інструментальної функції. Особливо сильно відчутний вплив ІФ для структур з низькою розорієнтацією, для яких навіть малі значення ІФ будуть давати великі відносні відхилення від дійсного значення.

Фізичним пояснення ІФ може бути наступним: площина тримача, а отже і зразок прикріплений на ньому, при азимутальному повороті не лежить в одній площині. Іншими словами: нормаль, проведено до площини тримача описує деякий конус при його повороті відносно осі обертання – φ (прояв прецесії). Причиною цього може слугувати механічна зношеність вузлів гоніометра у процесі його експлуатації. Крім того важко досягнути абсолютної співвісності системи, тому даний ефект у більшій чи меншій мірі може проявлятися і на абсолютно нових гоніометрах.

Для визначення ІФ запропоновано наступний підхід:

1. Згідно процедури, описаної в параграфі 2.2 визначається значення розорієнтації як функція азимутального кута φ .
2. Після цього проводиться закріплення зразка на тримачі із поворотом на 90° відносно його початкового положення
3. Повторно виконується процедура описана в пункті 1.
4. Отримані залежності будуються в координатах $\alpha_0(\varphi)$.
5. До аргументу функції отриманої у пункті додається (чи віднімається, у залежності від напрямку, в якому проводився поворот зразка у пункті 2) кут повороту зразка (90°)
6. Проводиться віднімання функцій отриманих з пунктів 1 та 5.

Отримана у результаті залежність і буде ІФ. Приклад впливу ІФ на точність визначення розорієнтації представлено на рис. 2.5.

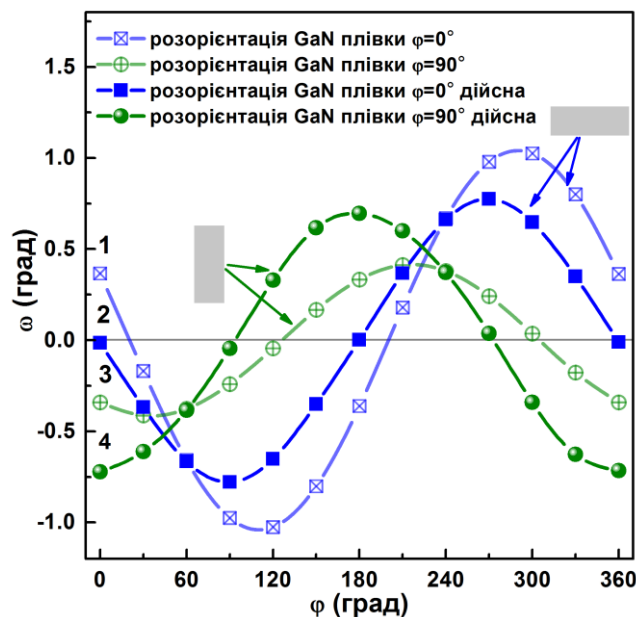


Рисунок 2.5 Експериментальна азимутальна залежність кута розорієнтації: 1, 3 – без врахування інструментальної функції, 2, 4 – із врахуванням інструментальної функції, виміряні при переклейці зразка на 90° . Прямокутниками показано схематичне положення зразка після приклейки.

Описана вище процедура, дещо складна і для якісного визначення ІФ потребу досить точного повороту зразка, описаного в пункті 2. Тому запропоновано оригінальний підхід знаходження ІФ за допомогою використання

ХПР та надграткових структур. Так, як ХПР нечутлива до змін кристалічної ґратки, то її профілі не будуть зазнавати впливу розорієнтації кристалічної ґратки. Для випадку НГ структур, положення максимумів відбиття на профілі ХПР визначається тільки геометричними параметрами структури та її електронною густиною. Тому використання ХПР та НГ дозволяє полегшити знаходження ІФ. Для цього потрібно налаштуватися на один максимум відбивання на профілі ХПР для НГ (рис. 1.10) та виконати процедуру згідно пункту 1. Отримана залежність і буде шуканою ІФ. Замість використання максимуму відбиття від НГ структури, таким же чином можна використати положення критичного кута. Але у зв'язку з тим, що для критичного кута характерні значно більші напівширини ω профілів, ніж для відбиття від НГ, то знайдене у цьому випадку значення ІФ не відрізняється особливою точністю.

2.4 Висновки до розділу 2

У розділі розглянуто особливості вимірювання параметрів ґратки для розорієнтованих структур. Показано необхідність використання двох КОП (симетричної та асиметричної) для точного визначення параметрів ґратки. Також представлено методику визначення кристалографічної розорієнтації та епітаксійного нахилу. Продемонстровано, що врахування інструментальної функції тримача зразків дозволяє значно підвищити точність визначення значення розорієнтації. Запропоновано оригінальний підхід для визначення ІФ використовуючи ХПР та НГ.

РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНІ ТА ГЕОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОПОРИСТИХ СИСТЕМ З МАСИВАМИ НАНОЧАСТИНОК

3.1. Вступ

Нанопористі структури – важливий клас наноструктурованих матеріалів, що широко застосовуються в ролі мембран, каталізаторів, сенсорів, накопичувачів енергії та ін. [44], [79]. Серед таких матеріалів особливе місце займають нанопористі структури благородних металів, зокрема і золота [35]. Їх оптичні властивості визначають можливість застосування в оптоелектроніці, фотоніці, наноплазмоніці, для підкладок для поверхнево-підсиленого комбінаційного розсіювання світла (surface-enhanced Raman scattering) [80], для підсилення флуоресценції молекул і фотолюмінесценції Si, Ge квантових точок та ін.

Плівки пористого золота (пор-Au) є нанокомпозитами, що включають наночастинки золота (Au НЧ) та нанопори. Визначні оптичні властивості Au НЧ пов'язані з плазмонним поглинанням електромагнітних хвиль. Поглинання зумовлює когерентні колективні осциляції вільних електронів, що зазнають конфайнмент в наночастинках. Традиційні колоїдні Au НЧ отримують хімічним способом у монодисперсному вигляді. Дипольний пік поглинання спостерігається і в Au НЧ, що занурені в тверде, рідке або газоподібне середовище. Оптичні властивості Au НЧ залежать від розмірів, форми НЧ, їх діелектричного оточення, просторової організації, відстані між НЧ [35], тобто і від пористості наноструктур.

Актуальною задачею є розробка способів отримання плівок з керованими плазмонними властивостями для сенсорних наноструктур, для створення підкладок із поверхнево-підсиленим комбінаційним розсіянням світла. В останньому випадку це пов'язано не тільки з великою внутрішньою поверхнею для аналітів, а і з можливостями формування в порах “гарячих плям”, точок з високими значеннями електромагнітних локальних полів, які в основному і забезпечують підсилення комбінаційного розсіювання світла аналітом [35].

Відомі пористі системи, в яких стінки пор шаблонів з оксидів алюмінію, кремнію, одержаних електрохімічним травленням, покриті тонким шаром благородних металів [81]. Існує мало способів отримання пористих плівок золота, які не вимагають використання шаблонів. У [82] був запропонований спосіб формування тонких мезопористих Au мембран, що полягає у селективному травленні срібла зі сплаву Ag/Au. Серед вакуумних методів формування плівок з масивами Au(Ag) НЧ особливе місце займає метод імпульсного лазерного осадження (ІЛО) [83], [84]. При цьому в умовах високого вакууму отримують суцільні “непористі” плівки.

Складність структурних дослідження таких об’єктів пов’язана із малою (~10 нм) товщиною осадженого шару. Особливо труднощі виникають при визначенні параметра пористості плівок, так як більшість методів (гравіметричний, оптичний, метод контролю газової адсорбції) дають похибку ~50% і більше для структур, де розміри НЧ та пор співмірні із товщиною шару. Лабораторні методи характеристики пористості тонких плівок відстають від технологій формування. Відсутність ефективного методу контролю пористості не дозволяє пов’язати структурні та оптичні властивості таких систем.

3.2. Рефлектометричні дослідження нанопористих плівок з масивом наночастинок золота

У даному розділі методом X-променевої рефлектометрії досліджено вплив умов формування імпульсним лазерним осадженням плівок золота на їх пористість, товщину та шорсткість.

Плівки золота (Au) і пористого золота (пор-Au) були отримані методом імпульсного лазерного осадження (ІЛО). Крім традиційного осадження з прямого потоку (D) частинок ерозійного факела (підкладка розташована по нормалі до мішені (7 на рис. 3.1) були отримані структури із зворотного потоку (B) (підкладка знаходиться у площині мішені (6 на рис. 3.1). При осадженні із зворотного потоку частинок ерозійного факела на ділянці підкладки, яка розташована поблизу осі факела, формуються наноструктури більшої товщини,

а на відстані від осі факела – меншої товщини (рис. 3.1). Плівки були отримані у вакуумній камері із залишковим тиском 10^{-2} Па та при тиску аргону $P_{\text{Ar}} = 5 - 100$ Па з використанням ІАГ:Nd³⁺ лазера (довжина хвилі випромінювання 1.06 мкм, енергія імпульсу 0.2 Дж, тривалість 10 нс, частота повторення 25 Гц). Густина енергії в імпульсі була в діапазоні $j = 5 - 20$ Дж/см². Число імпульсів N змінювалось від $1,5 \cdot 10^4$ до $6 \cdot 10^4$.

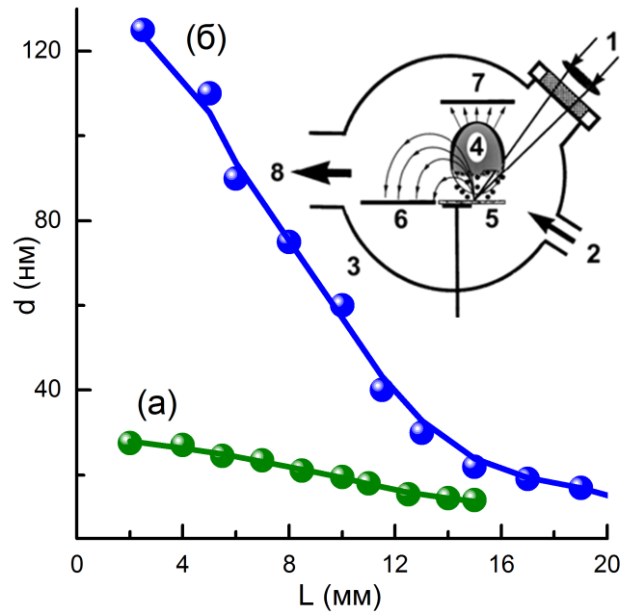


Рисунок 3.1 Залежності товщин плівок пор-Au, В-типу (кр.(а), (б)) від відстані L точки плівки від осі ерозійного факела, для плівок отримані при тиску аргону 13,5 Па (крива (а)) та 100 Па (крива (б)). Вставка: схема вакуумної установки ІЛЮ: 1 – промінь лазера, 2 – напуск газу, 3 – вакуумна камера, 4 – ерозійний факел, 5 – мішень, 6, 7 – підкладки, 8 – до вакуумного насосу.

Отримані плівки пор-Au є нанокompозитами, що включають наночастинки золота (Au НЧ) та нанопори. При цьому в умовах високого вакууму, з прямого потоку частинок ерозійного факела, отримують суцільні “непористі” плівки. Дослідження фазового складу проводилось за допомогою X-променевої дифракції. Встановлено, що осаджені структури відносяться до полікристалічної фази золота із гранецентрованою кубічною кристалічною ґраткою. Типовий профіль X-променевої дифракції структур золота отриманих ІЛЮ представлений на рисунку 3.2

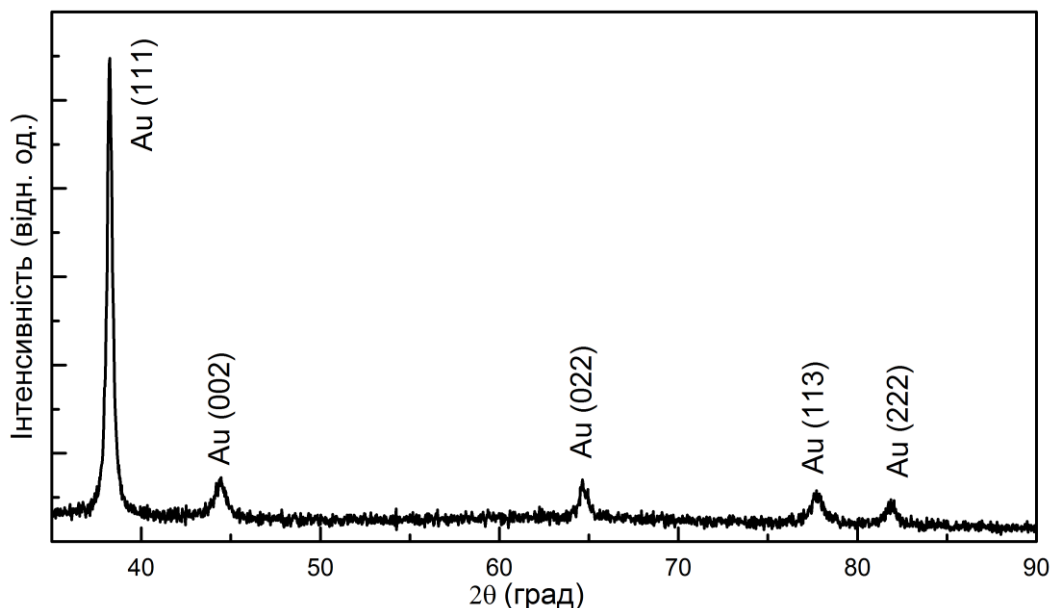


Рисунок 3.2 Типовий X-променевий профіль структур золота, отриманих ІЛО. У дужках вказані індекси Міллера для кожного відбиття.

Для характеристики отриманих структур використовували метод X-променевої рефлектометрії, який детально описаний у розділі 1. Значення пористості розраховувалося за співвідношенням:

$$\Pi = (\rho_{teor} - \rho_m) / \rho_{teor} \times 100\% \quad (3.1)$$

де ρ_{teor} – літературне значення густини, яке для золота рівне $19,3 \text{ г/см}^3$, ρ_m – густина виміряна з ХПР.

Використання комп'ютерного моделювання профілів ХПР разом із їх подальшою підгонкою (рис. 3.3) дозволило з точністю до 0,1% розраховувати значення пористості та з точністю до 0,1 нм товщину і шорсткість осаджених структур золота. Варто зазначити, що значення товщини не може бути визначене методом ХПР у випадках значної неоднорідності, шорсткості чи товщини структури. Типові профілі ХПР представлені на рис. 3.3а. Як видно з рисунка 3.3а, для всіх трьох представлених зразків чітко проявляються відмінності в профілях. А саме: для них різні значення критичних кутів, кутової відстані між інтерференційними максимумами і кутів нахилу профілю (тобто, швидкість спаду інтенсивності). Це відповідно свідчить, що густини, товщини та шорсткості поверхні для кожного із зразків різні. Так для зразка D733

спостерігається мала пористість та шорсткість поверхні і велика товщина осадженої структури. У той же час для зразка В709(2) навпаки характерна та велика пористість та шорсткість і мала товщина. Розраховані значення пористості, товщини та шорсткості наведені в таблиці 3.1.

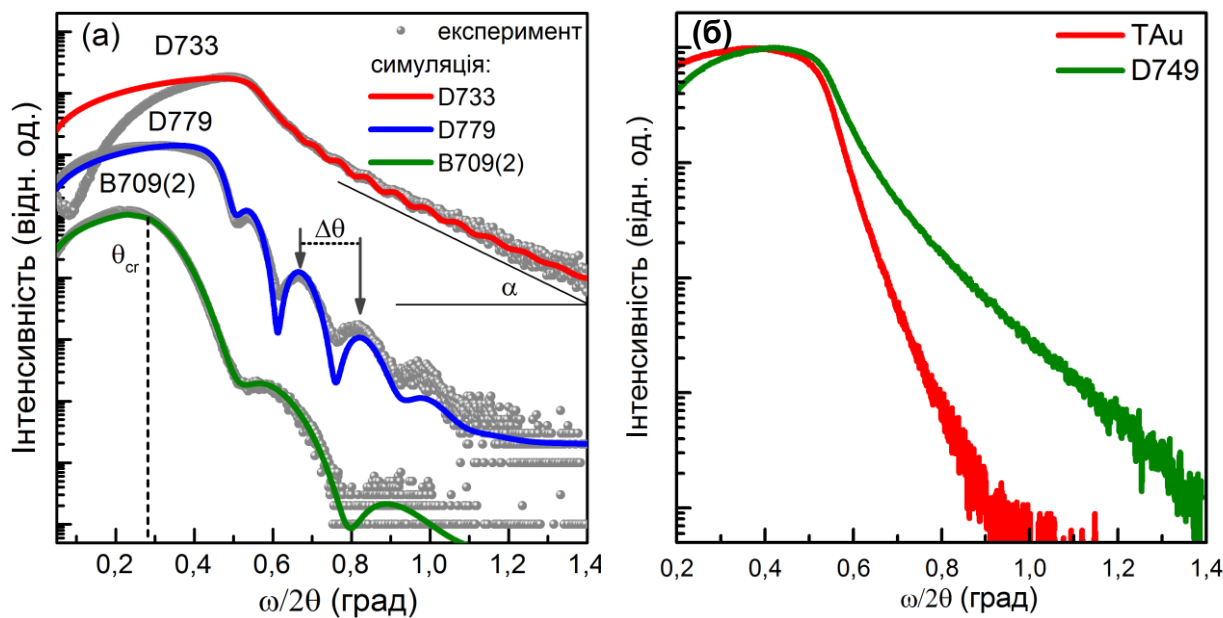


Рисунок 3.3 (а) експериментальні (точки) та симульовані (лінії) профілі ХПР для нанопористих структур золота. (б) профілі ХПР для зрака отриманого термічним осадженням (ТАu) та методом ІЛЮ з прямого потоку ерозійного факела, при тиску аргону $P_{Ar}=5$ Па.

Одержані результати рефлектометричних досліджень пористості плівок залежно від умов їх формування зводяться до такого. Плівки пор-Аu, осаджені з прямого потоку частинок ерозійного факела, характеризуються пористістю, значення якої знаходяться переважно в діапазоні 0,1 – 30%, а із зворотного потоку частинок – в діапазоні 30 – 70% (див. таблицю). Відповідно, найбільшою густиною, близькою до густини масивного полікристалічного золота, характеризуються плівки D, найменшою – плівки В. Слід відзначити, що густина плівок D, одержаних при $P_{Ar} = 10^{-2}$ Па (D733), більша за густину плівок, одержаних термічним напыленням (ТАu), їх пористість $\Pi \approx 0,1\%$. При $P_{Ar} = 5$ Па пористість плівок (D749) не перевищує одиниць відсотків, але все ще менша ніж для ТАu(рис. 3.3б). Починаючи з $P_{Ar} = 10 - 13,5$ Па (D746 – D734) пористість зростає до 20–30 % (див табл.3.1).

Якщо пористість в значній мірі залежить від тиску аргону, то зміна щільності енергії в імпульсі в діапазоні 5–20 Дж/см² та числа імпульсів – в діапазоні 30–60 тисяч при значеннях $P_{\text{Ar}} \geq 10$ Па не призводить до суттєвих змін пористості. Залежність пористості плівок від тиску в камері пов’язана з тим, що при його збільшенні відбувається розсіяння енергії атомів, кластерів на атомах газу та плівки формуються з наночастинок менш високоенергетичних. Число атомів в Au НЧ різко зростає, їх розміри досягають до 10 нм (див. також [84]). Осадження таких Au НЧ приводить до одержання пористих структур, в той час, як при залишковому тиску 10^{-2} Па плівки формуються найбільш суцільними, “непористими” з високоенергетичних Au НЧ малих розмірів.

Як показало симулювання теоретичних кривих рефлектометрії з їх подальшою підгонкою, при низьких тисках газу в камері шорсткість плівок низька (< 1 нм), товщина плівок $d \approx 50$ нм. При тисках аргону $P_{\text{Ar}} \geq 10$ Па, шорсткість плівок зростає до 1 – 2,6 нм, а товщина плівок зменшується до $d \approx 10$ нм. Такий характер залежностей параметрів плівки від тиску газу корелює із зменшенням енергії наночастинок і збільшенням їх розмірів.

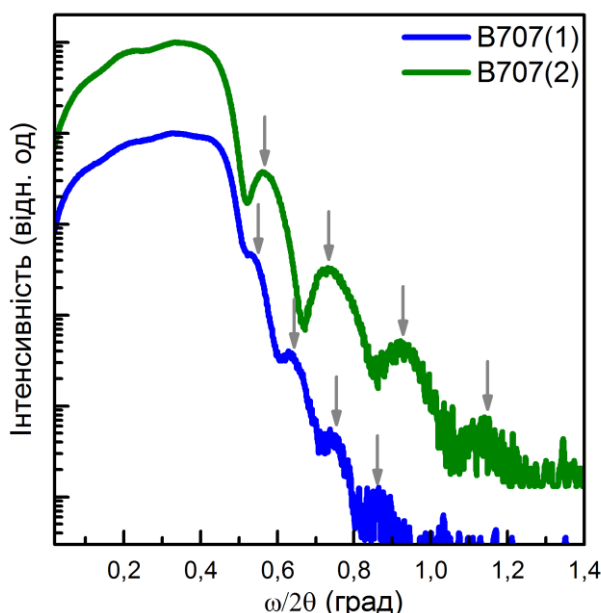


Рисунок. 3.4 XPR профілі для структур золота отриманих із зворотнього потоку (В-тип) на відстані $L=5$ мм від осі факела (B707(1)) та $L=15$ мм від осі факела (B707(2)).

Характерною особливістю формування плівок із зворотного потоку частинок ерозійного факелу (В-тип) є те, що поряд з трьома параметрами осадження (p , j , N) існує і четвертий – L , який пов'язаний з віддаленням ділянки плівки від осі факелу. На ділянці підкладки, яка розташована поблизу осі факелу, формуються наноструктури більшої товщини з більшими розмірами Au НЧ, а на віддалі від осі факелу – меншої товщини з меншими розмірами Au НЧ. Це дозволяє сепарувати НЧ та пори на підкладці за розмірами. Значення пористості таких плівок треба розглядати як ефективні, усереднені, що пов'язано з градієнтами товщини, розмірів НЧ та пор. Варто відмітити, що градієнт пористості структур В-типу крім відстані до ерозійного факелу сильно залежить від інших параметрів осадження і по мірі віддалення від осі ерозійного факелу зазвичай спочатку зростає до деякого максимального значення, а потім починає зменшуватись (див. табл. 3.1, зразки В705(1), В705(2), В705(3)). Це зумовлено тою ж самою сепарацією НЧ по розмірам, коли однакова пористість може бути обумовлена малою кількістю великих пор або великою кількістю малих пор. До дальніх ділянок плівки долітають тільки малі за розміром НЧ, що зумовлює низьку пористість.

Приклад профілів ХПР для структур В-типу на ближній та дальній ділянці наведений на рис 3.4. Так як для наведеного зразка тиск аргону був незначний $P_{Ar} = 13.5$ Па, то значення пористості і товщин не сильно відрізняються в ближній та дальній точках. Відповідні умови одержання плівок та розраховані параметри плівок зведені до таблиці 3.1

Додатково проводилось дослідження морфології поверхні та товщини плівок методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) на мікроскопі NanoScope IIIa (Digital Instruments) у режимі періодичного контакту з використанням кремнієвих зондів із номінальним радіусом вістря 10 нм. Для пор-Au плівок оцінювали вертикальні та горизонтальні розміри Au НЧ та заглибин, з яких складається поверхня плівок. Для визначення товщини плівок вимірювали висоту сходинок підкладка–плівка, які формували методом підривної літографії.

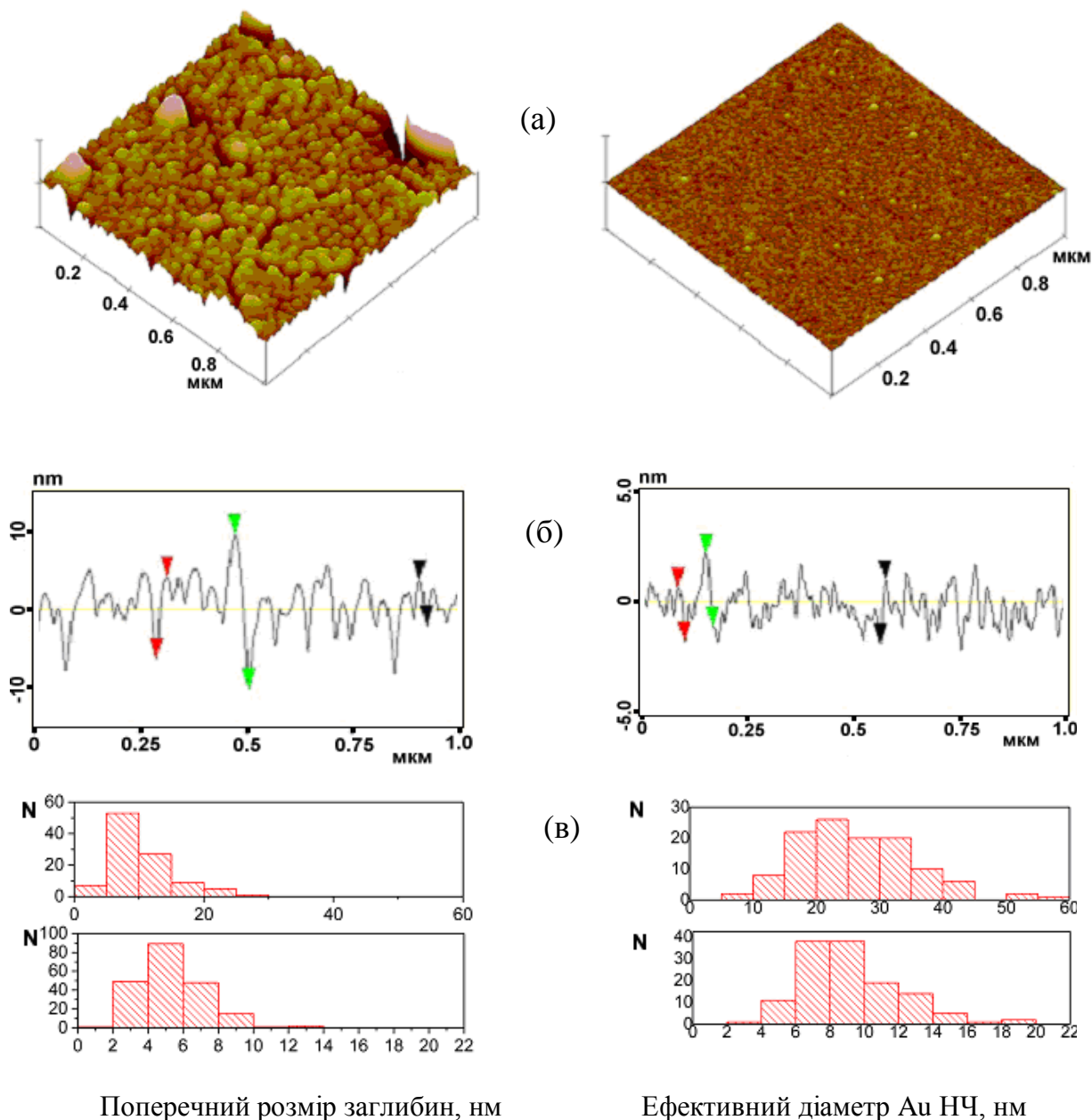


Рисунок 3.5. АСМ зображення фрагментів поверхні плівок пор-Ау ($j=5$ Дж/см², $N=3 \times 10^4$, $P_{Ar}=100$ Па) (а); її секційний аналіз (б). Зліва – ближня область плівки, справа – дальня; гістограми розмірів заглибин і Au НЧ (в). Зверху – ближня область плівки, знизу – дальня

Для плівок, що одержані із зворотного потоку частинок ерозійного факела, на рис. 3.1 за даними АСМ вимірювань наведено залежності товщини (d) від координати точки підкладки (L). Плівки, одержані при параметрах осадження $j = 5$ Дж/см², $N = 3 \times 10^4$ відрізняються значеннями тиску аргону: $P_{Ar} = 100$ Па (крива (б)), $P_{Ar} = 13,5$ Па (крива (а)). З рис. 3.1 видно, що профіль товщини близький до форми клину, з віддаленням від осі факела товщина плівки

зменшується. Для плівки, одержаної при $P_{Ar} = 100$ Па, спостерігається більш стрімке зменшення товщини на ділянці до 15 мм та більш полого залежність на великих відстанях від осі факела (від 15 до 25 мм) (рис. 3.1, крива (б)). Для плівки, одержаної при $P_{Ar} = 13,5$ Па, на всій відстані – залежність $d(L)$ – полого (рис. 3.1, крива (а)). З рис. 3.1 видно, що товщина плівок суттєво зростає при збільшенні тиску аргону в камері до $P_{Ar} = 100$ Па в найближчих точках плівки від осі факела – до $d = 120$ нм.

Було показано, що до збільшення товщини плівки приводить крім збільшення тиску аргону, збільшення числа імпульсів опромінення мішені до $N = 6 \times 10^4$ та збільшення густини енергії в імпульсі до $j = 20$ Дж/см². Товщини були майже однакові при такій сукупності параметрів: $j = 5$ Дж/см², $P_{Ar} = 20$ Па та при $j = 20$ Дж/см², $P_{Ar} = 13,5$ Па при $N = 3 \times 10^4$ та $N = 6 \times 10^4$, $j = 5$ Дж/см², $P_{Ar} = 13,5$ Па. Товщини плівок становили від декількох нанометрів до ≈ 100 нм

На рис 3.4а представлено АСМ зображення структури В-типу, яка одержана при $P_{Ar} = 100$ Па, $j = 5$ Дж/см², $N = 3 \times 10^4$ в двох точках на відстанях 5 та 15 мм від осі факела. На рис 3.4б наведені результати секційного аналізу, на рис 3.4в – гістограми розподілу розмірів Au НЧ та заглибин для цих двох точок плівки. Аналіз морфології поверхні плівок свідчить про наявність ансамблю Au НЧ та заглибин між ними порівняних розмірів та концентрації. Якщо в найближчих точках плівки від осі факела розміри Au НЧ та пор досягають десятків нанометрів, то в найдальших – декількох нанометрів. Значення товщини плівки одного порядку з розмірами Au НЧ та заглибин.

При залишковому тиску в вакуумній камері $P_{Ar} = 10^{-2}$ Па навіть при $j = 20$ Дж/см² та $N = 60$ тис. товщини плівок занадто малі. При невеликих тисках аргону $P_{Ar} = 5$ Па формуються плівки малої товщини (≈ 10 нм) (В709(2)). Товщина плівки, розміри Au НЧ та пор порівняні. Тому низька густина цієї плівки ($\rho_m^{exp} = 6,71$ г/см³) відповідно велика пористість ($\Pi = 65,2\%$) може бути пов'язана з великою кількістю пор малих розмірів. При великих тисках аргону $P_{Ar} = 50, 100$ Па (В719(2), В705(1), В705(2) В738(1), В738(2)), коли формуються

плівки більшої товщини з більшими розмірами Au НЧ та пор, їх велика пористість ($\Pi = 60 - 70\%$) зумовлена невеликою кількістю пор значних розмірів.

Таблиця 3.1 Умови формування плівок, осаджених з прямого (D) та зворотного (B) потоків частинок факелу та їх параметри: товщина d , густина ρ і пористість Π .

| Зразок | Умови формування | | | | Параметри плівок | | |
|---------|------------------|--------------------------|---------|-------|------------------|----------------------------|-----------|
| | P_{Ar} , Па | j , Дж/см ² | N, тис. | L, мм | d , нм | ρ , г/см ³ | Π , % |
| TAu | 0,01 | – | – | – | – | 18,79 | 2,6 |
| D733 | 0,01 | 20 | 60 | – | 45,8 | 19,28 | 0,1 |
| D749 | 5 | 20 | 60 | – | – | 19,1 | 1,0 |
| D746 | 13,5 | 20 | 60 | – | – | 15 | 22,3 |
| D745 | 13,5 | 5 | 30 | – | 11,4 | 14,3 | 25,9 |
| D718 | 13,5 | 20 | 30 | – | 9,4 | 14,19 | 26,5 |
| D734 | 50 | 20 | 30 | – | – | 13 | 32,6 |
| B709(1) | 5 | 20 | 30 | 5 | – | 7,71 | 60,1 |
| B709(2) | | | | 15 | 11,8 | 6,71 | 65,2 |
| B707(1) | 13,5 | 20 | 30 | 5 | 25,4 | 13,92 | 27,9 |
| B707(2) | | | | 15 | 22,4 | 12,7 | 34,2 |
| B706(1) | 13,5 | 5 | 30 | 5 | – | 8,75 | 54,7 |
| B706(2) | | | | 15 | 13,6 | 8,95 | 53,6 |
| B708(1) | 13,5 | 20 | 60 | 5 | – | 12,8 | 33,7 |
| B708(2) | | | | 15 | 30,2 | 12,25 | 36,5 |
| B719(2) | 50 | 20 | 30 | 15 | 15,4 | 7 | 63,7 |
| B705(1) | 5 | 5 | 30 | 5 | 47,6 | 6,86 | 64,5 |
| B705(2) | | | | 15 | 26,3 | 5,59 | 71 |
| B705(3) | | | | 25 | 4,1 | 12,85 | 36,4 |
| B738(1) | 100 | 20 | 30 | 5 | – | 7 | 63,7 |
| B738(2) | | | | 15 | – | 5,8 | 69,9 |

При тиску аргону $P_{Ar} = 13,5$ Па плівки (B706–B708) характеризуються значенням пористості $\Pi = 30 - 54\%$. При незмінних параметрах $P_{Ar} = 13,5$ Па,

$N = 3 \cdot 10^4$ із збільшенням щільності енергії в імпульсі від $j = 5$ до $j = 20$ Дж/см² (B706(1) та B707(1)) збільшується число атомів золота у факелі в результаті зміни режиму абляції, тому змінюється товщина осадженої плівки від ≈ 11 до ≈ 25 нм, збільшується і густина від 8,5 до 13,92 г/см³, відповідно пористість зменшується від 54,7 до 27,9%. При $P_{Ar} = 13,5$ Па, $j = 20$ Дж/см² із збільшенням числа імпульсів від 3 до $6 \cdot 10^4$ (B706 (2) та B708 (2)), товщина плівок збільшується більш ніж в 2 рази від ≈ 13 до ≈ 30 нм, що і визначає збільшення густини $\rho_m^{exp} = 8,95$ до 12,25 г/см³, відповідно пористість зменшується від 53,6 до 36,5 %. Середні товщини плівок В-типу, при вказаних технологічних параметрах лежать в діапазоні значень 10 – 40 нм, а шорсткість поверхні дорівнює $\sigma \approx 2$ нм. Визначені значення товщини плівок близькі до одержаних методом атомної силової мікроскопії

3.3 Дослідження плазмонних властивостей нанопористих плівок з масивом наночастинок золота

У даному розділі досліджено зв'язок параметра пористості структур золота, отриманих методом ІЛО, та їх плазмонних властивостей.

Плазмонні властивості досліджувались методом поверхневого плазмон-поляритонного резонансу (ППР) на спектрометрі “Плазмон-6”, який був розроблений в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України. Дослідженні плівок проводилось у геометрії Кречмана. Кутові залежності порушеного повного внутрішнього відбиття (ППВВ) були апроксимовані оптичною моделлю на основі рівнянь Френеля з визначенням ефективних значень показника заломлення (n_{eff}), коефіцієнта екстинкції (k_{eff}) та товщини плівки (d) за допомогою програмного забезпечення WinSpall 3.02 [85].

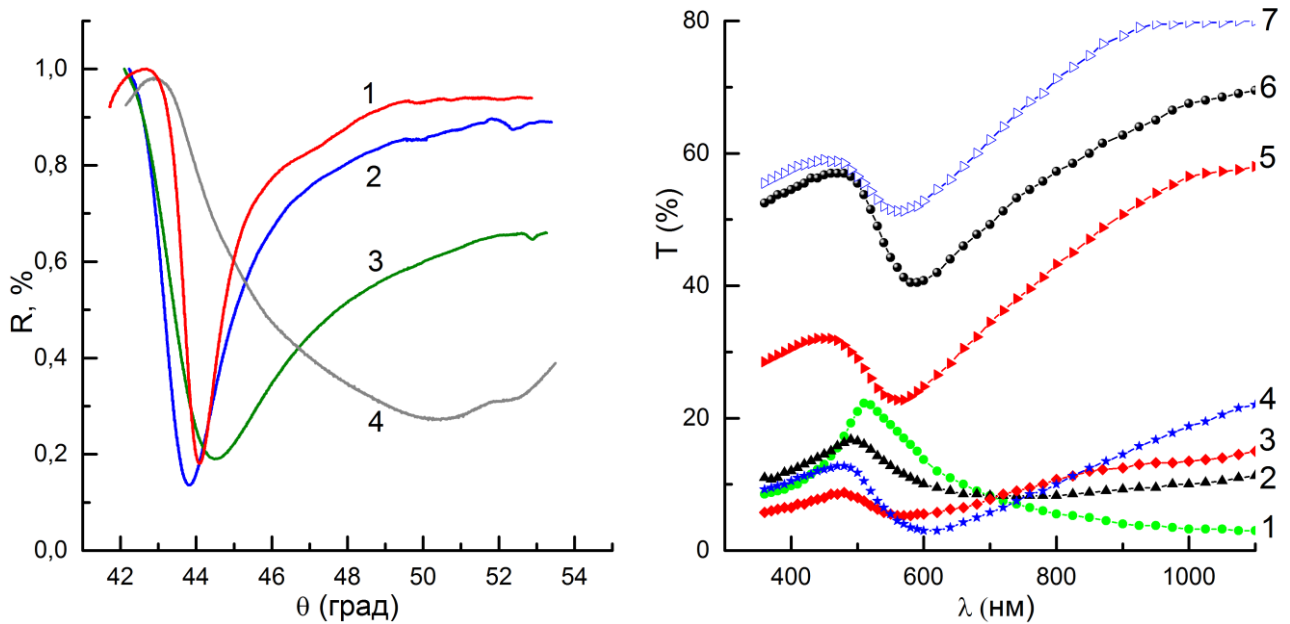


Рисунок 3.5 (а) – кутові залежності інтенсивності відбиття $R_{\text{ППВВ}}$ при збудженні світлом р-поляризації з $\lambda = 640$ нм для плівок, що одержані термічним напиленням (1), методом ІЛО з прямого потоку частинок ерозійного факелу при залишковому тиску 10^{-2} Па (2), при тисках аргону 5 Па (3) та 10 Па (4). (б) спектри пропускання нанопористих структур золота D-типу (кр. 1, 2, 4), V-типу (кр.3, 5–7); Технологічні параметри: P , Па: 10^{-2} (кр.1), 10 (кр.2), 13,5 (кр.5, 7), 100 (кр.3, 6); j , Дж/см²: 5 (кр.3, 5–7), 20 (кр.1, 2, 4); N , тис.: 30 (кр.3–7), 45 (кр.1), 60 (кр.2); L , мм: 5 (кр.3–5), 15 (6, 7).

На рис. 3.5 наведено кутові залежності інтенсивності порушеного повного внутрішнього відбиття $R_{\text{ППВВ}}(\theta)$ для плівок D-типу (криві 2–4) та для плівки золота, що одержана термічним напиленням (крива 1). З рис. 3.5, крива 2 видно, що для плівки, яка одержана при залишковому тиску $P_{\text{Ar}} = 10^{-2}$ Па здійснюється режим поверхневого плазмон-поляритонного резонансу при опроміненні світлом p -поляризації з $\lambda = 640$ нм. Крива $R_{\text{ППВВ}}(\theta)$ для цієї плівки майже збігається з такою для плівки, що одержана термічним напиленням. Але положення θ_{min} для плівки D зсунуто в бік трохи меншого значення кута. Це свідчить про її дещо зменшений показник заломлення. При близьких значеннях товщини плівок це вказує на менше значення і пористості плівки D. Необхідно відзначити, що цей результат збігається з одержаним методом X-променевої рефлектометрії. З рис. 3.5а, крива 3, видно, що для плівки D, яка одержана при тиску аргону $P_{\text{Ar}} = 5$ Па положення θ_{min} кривої $R_{\text{ППВВ}}(\theta)$ зсувається в порівнянні з попередньою плівкою D (крива 2) в бік більших кутів. Тобто, при близьких товщинах цих плівок значення показника заломлення збільшуються та

пористість зростає. Цей результат збігається з одержаним методом X-променевої рефлектометрії.

Розрахунки в рамках оптичної моделі дають значення $n_{\text{eff}} = 0,371$, $k_{\text{eff}} = 3,57$, $d = 51,62$ нм для плівки AuT, в той час як $n_{\text{eff}} = 0,34$, $k_{\text{eff}} = 3,76$ та $d = 46,13$ нм для плівки D733 та $n_{\text{eff}} = 0,48$, $k_{\text{eff}} = 3,37$, $d = 49,69$ нм для плівки D749. Слід зауважити, що плівка AuT одержана термічним напиленням в вакуумі без будь-яких умов для покращення її структури. Визначені значення n_{eff} для менш пористих плівок (D733), як і повинні, менші, а для більш пористих (D749) більші, бо значення $n_{\text{повітря}} = 1$, а $n_{\text{Au}} \approx 0,33$. При цьому визначені значення товщин плівок $d \approx 50$ нм збігаються з тими, що одержані методом рентгенівської рефлектометрії.

На рис. 3.5а, крива 4 відноситься до плівки D, що одержана при $P_{\text{Ar}} = 10$ Па. Видно, що зі збільшенням тиску аргону порушуються умови режиму поверхневого плазмон-поляритонного резонансу. Для усіх плівок типу В ці умови не виконуються.

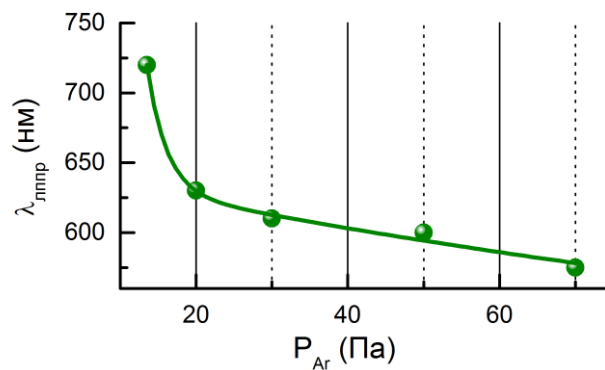


Рисунок 3.6 Залежність довжини хвилі ЛППР для структур D-типу від тиску аргону у камері при незмінних інших параметрах: $j=15$ Дж/см², $N=15 \times 10^3$.

Спектри пропускання плівок вимірювали за допомогою спектрофотометра СФ-26 в діапазоні довжин хвиль 360–1000 нм. На рис. 3.5б наведено спектри пропускання $T(\lambda)$ одержаних плівок. З рис. 3.5б видно відмінність оптичних властивостей двох груп плівок. Для плівки D-типу, що осаджена із прямого потоку частинок факела при $P_{\text{Ar}} = 10^{-2}$ Па (рис. 3.5, крива 1), світло сильно поглинається у ближній ІЧ і видимій областях спектра внаслідок поглинання на

вільних носіях. Загальна тенденція зміни довжини хвилі ЛППР для структур D-типу, в залежності від тиску арнону у камері представлено на рисунку 3.6. Як видно що збільшення тиску газу у камері (що викликає зростання пористості структур) призводить до зсуву частоти ЛППР у довгохвильову область.

Для всіх плівок В-типу (рис. 3.5б, криві 3, 5–7) це поглинання відсутнє в області довжин хвиль більше ≈ 650 нм. Для них чітко проявляються піки поглинання в області 550 – 600 нм, що пов'язані із збудженням локальних поверхневих плазмонів (ЛПП) на Au НЧ. Для обох груп плівок в області 350 – 450 нм характер спектрів аналогічний, зумовлений *d-sp* міжзонними переходами. Для плівок В-типу на рис. 3.5б, криві 3, 5–7, продемонстровано вплив усіх чотирьох параметрів (P, j, N, L) на характер залежностей $T(\lambda)$, а також той факт, що оптичні властивості з ЛПП визначаються сукупністю цих параметрів.

3.4 Дослідження деформацій у нанопористих структурах золота

Методом X-променевої дифрактометрії встановлено наявність напружень в наночастинках золота (рис. 3.7б), котрі приводять до зміни усередненого параметра густини речовини. Врахування цієї обставини дало можливість коректувати параметр пористості, визначений методом X-променевої рефлектометрії шляхом заміни ρ_m^{teor} на густину, визначену за допомогою дифрактометрії. Для випадку гранецентрованої кубічної ґратки:

$$\rho_m^{XRD} = \frac{4M_{Au}}{a^3N_A} \quad (3.2)$$

де 4 – кількість атомів у елементарній комірці, M_{Au} – молярна маса золота, N_A стала Авогадро, a – параметр ґратки визначений із даних X-променевої дифракції.

Дифрактометричні дослідження проводились на приладі ARL X'TRA (Thermo Scientific). Використовувалось $Cu_{K\alpha}$ випромінювання, напруга на трубі складала 45 кВ, струм – 30 мА. Через малу товщину плівки чітко проявлялося

тільки (111), яке прописувалося θ - θ скануванням у покроковому режимі. Крок сканування складав $0,01^\circ$, час набору – 2 сек. Отриманий дифракційний профіль фітувався за допомогою функції псевдо-Войта, по положенню центра визначався параметр ґратки.

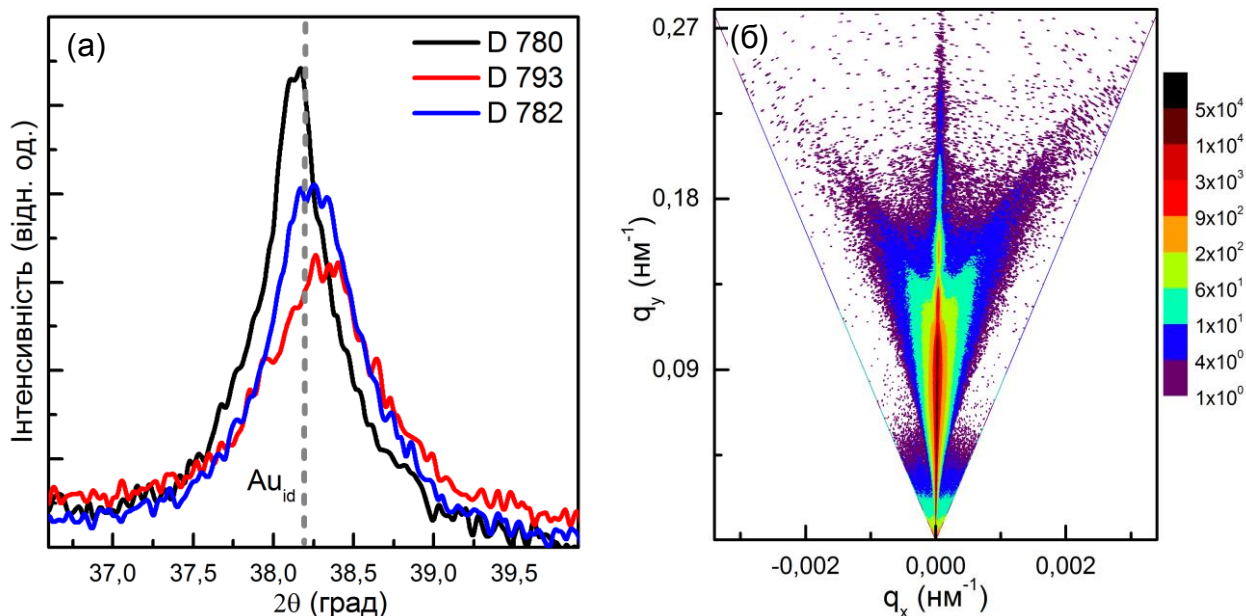


Рисунок 3.7 (а) дифракційні профілі поблизу (111) відбиття золота, разом із положенням максимуму дифракції для недеформованої кристалічної ґратки. (б) КОП поблизу нульового вузла оберненої ґратки для зразка D787.

Зсув максимуму (111) відбиття на дифрактограмах (рис. 3.7) свідчить про зміну параметра ґратки матеріалу досліджуваних плівок. Для плівок, які мають значну пористість, параметр ґратки менший порівняно із об'ємним золотом. Ефект зменшення параметра ґратки пояснюють наявністю сил поверхневого натягу у НЧ з малими розмірами [86].

Параметр ґратки у різних ділянках самої НЧ, а також для різних НЧ масиву, згідно [87], також може змінюватись. Однак лабораторні Х-променеві дослідження дають усереднений параметр ґратки всього масиву НЧ.

Розраховані параметри ґраток, густини та уточнені значення пористості, разом із технологічними параметрами подані в таблиці 3.2. Поправка у значенні пористості із врахуванням параметра ґратки незначна, але вона відіграє важливу роль при визначенні пористості плівок значення яких лежить у межах 1-2%. Це особливо важливо для оптичних сенсорів, що працюють на основі збудження

поверхневих плазмон-поляритонних хвиль, де поправка до густини речовини дає великий вклад у вимірювану величину. Також це корегування знімає питання методологічного характеру.

Таблиця 3.2 Розраховані параметри нанопористих структур золота.

| Зразок | Умови формування | | | Параметри плівок | | | |
|--------|------------------|--------------------------|---------|------------------|------------------------------------|-----------|-----------------|
| | P_{Ar} , Па | j , Дж/см ² | N, тис. | a , Å | ρ_m^{XRD} , г/см ³ | Π , % | Π^{XRD} , % |
| D780 | 0,01 | 15 | 15 | 4,0843 | 19,202 | 5,8 | 5,32 |
| D792 | 5 | 15 | 15 | 4,0822 | 19,232 | 6,4 | 6,04 |
| D779 | 20 | 15 | 15 | 4,0675 | 19,441 | 31,1 | 31,59 |
| D781 | 30 | 15 | 15 | 4,0688 | 19,422 | 26,9 | 27,4 |
| D782 | 50 | 15 | 15 | 4,074 | 19,348 | 43 | 43,15 |
| D783 | 70 | 15 | 15 | 4,0821 | 19,233 | 58,5 | 58,41 |
| D796 | 20 | 5 | 15 | 4,0688 | 19,422 | 44,6 | 44,91 |
| D794 | 20 | 10 | 15 | 4,0689 | 19,421 | 36,8 | 37,18 |
| D793 | 20 | 20 | 15 | 4,0722 | 19,374 | 20,7 | 21,03 |
| D776 | 0,01 | 15 | 30 | 4,0852 | 19,189 | 1,6 | 0,99 |
| D784 | 5 | 15 | 30 | 4,0834 | 19,215 | 1,6 | 1,12 |
| D787 | 20 | 15 | 22,5 | 4,0712 | 19,388 | 34,2 | 34,5 |
| D790 | 20 | 15 | 30 | 4,0714 | 19,385 | 26,9 | 27,26 |

На рис. 3.7б представлено розподіл інтенсивності на карті оберненого простору. У вище наведених рефлектометричних профілях сканування проходить через центр КОП ($q_x=0$). Дифузне розсіяння спостерігається у області справа і зліва від цієї лінії у «недзеркальній» області. На КОП не спостерігається резонансне дифузне розсіяння (так звані дифузні «банани»), що свідчить про відсутність вертикальної кореляції профілів шорсткості [88].

Відкритим питанням залишається питання про розмір частинок. У більшості робіт, цей параметр оцінюється за допомогою формули Шеррера. Однак присутність деформаційних полів у самій НЧ призводить до уширення

дифрактометричних профілів, що призводить до неточності визначення розміру НЧ цим методом [87]. Розділити розмірний та деформаційний ефект можна як методом Вільямсона-Холла, так і більш сучасними методами аналізу дифракційного профілю [89], [90]. Але стандартний лабораторний дифрактометр не дозволяє отримати достатньої корисної інтенсивності через малу товщину досліджуваних плівок, що робить такий аналіз практично неможливим.

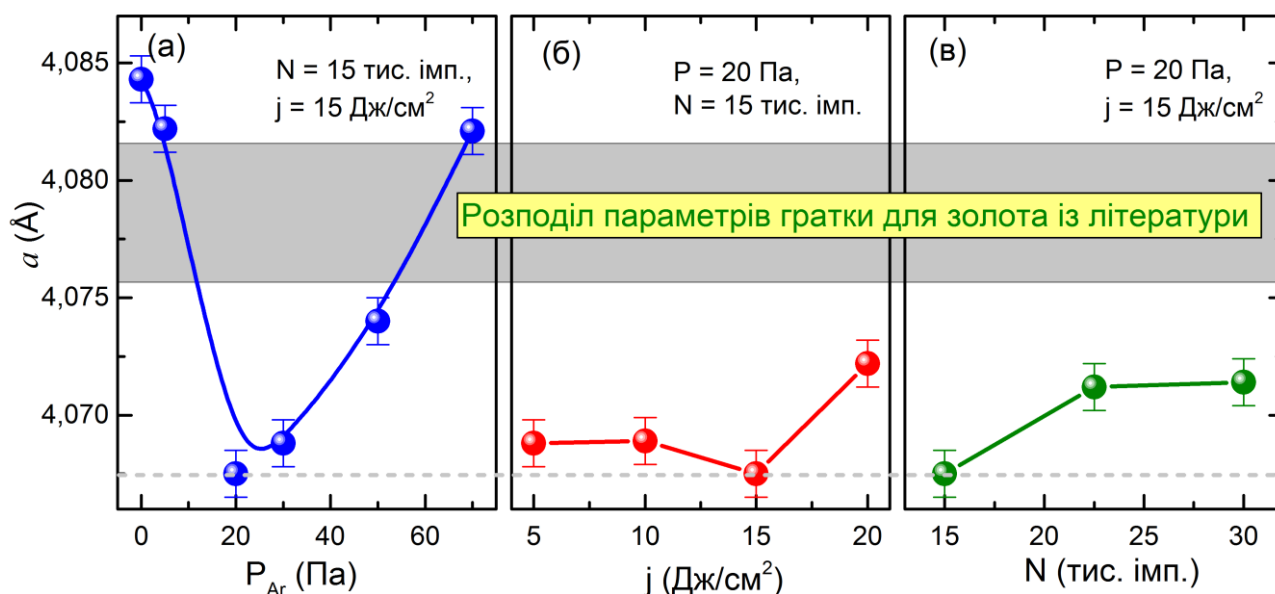


Рисунок 3.8 Залежності параметрів ґратки від умов росту наноструктур золота: (а) залежність від тиску газу при $N=15$ тис. імпульсів та $j=15$ Дж/см²; (б) залежність від густини енергії в імпульсі при $P_{Ar}=15$ Па та $N=15$ тис. імпульсів; (в) залежність від кількості імпульсів при $P_{Ar}=15$ Па та $j=15$ Дж/см². Сіра область показує літературний розкид параметрів ґратки для золота.

Ще один цікавий результат отриманий в цьому розділі – це нелінійна залежність параметра ґратки від тиску аргону, що чітко спостерігається для структур D-типу (рис. 3.8а). Очевидно, при малих тисках відбувається укрупнення частинок (коагуляція), при збільшенні тиску до 20 Па коагуляція зменшується, так як до підкладки долітає менше частинок, і їх енергія зменшується через взаємодію з газом у камері. Це створює умови для формування умовно ізольованих частинок, поверхневий натяг яких і зменшує параметр ґратки. При рості тиску до 70 Па тільки великі високоенергетичні частинки, які слабо розсіюються атмосферою аргону досягають підкладки. Через відносно великі розміри цих частинок деформація стиску зменшується. Крім

того для структури з найменшим параметром ґратки (отриманої при тиску $P_{Ar} = 20$ Па) показано, що як зміна густини енергій в імпульсі (рис. 3.8б) так і збільшення кількості імпульсів (рис. 3.8в) призводять до збільшення параметрів ґратки. Також на рис. 3.8а спостерігаються параметри ґраток, більші номінального значення (сіра область). Цей ефект може бути пояснений нерівномірним радіальним розподілом напружень у НЧ. При зміні розмірів частинок відбувається перерозподіл об'єму який який піддається деформацій стиску і деформації розтягу.

Такий підхід дозволяє використовуючи значення параметрів ґратки, знайдені з X-променевої дифрактометрії, опосередковано проводити оцінку розмірів наночастинок золота. Врахування такого характеру зміни параметра решітки (через зміну плазмонної частоти) дозволяє більш точно прогнозувати (та керувати) плазмонними властивостями нанопористих систем золота.

3.5 Висновки до розділу 3

Вперше застосована X-променева рефлектометрія для визначення впливу умов формування методом імпульсного лазерного осадження нанокмпозитних плівок з масивом плазмонних наночастинок золота на їх пористість. Встановлені зв'язки пористості наноструктур та їх плазмонних властивостей. Показано, що нанесення плівок золота з прямого потоку високоенергетичних наночастинок ерозійного факела при залишковому тиску менше ніж 10^{-2} Па дозволяє одержати низьку їх пористість в 0,1%. Це дає можливість їх рекомендувати для оптичних сенсорів, що працюють на основі збудження поверхневих плазмон-поляритонних (ПП) хвиль. З підвищенням тиску аргону в камері до 50 – 100 Па пористість зростає максимально до 60%. При $P_{Ar} = 10$ Па на плівках не спостерігається ПП резонанс. При цьому не реалізуються і умови для збудження локального поверхневого плазмонного (ЛПП) резонансу. Ці умови покращуються для плівок з пористістю більше 25–30%

Імпульсне лазерне осадження зі зворотного потоку частинок ерозійного факела дозволяє одержати нанокмпозитні пористі (з пористістю 30 – 70%)

плівки з ансамблем плазмонних Au НЧ. Товщина плівки (до 50 нм) співрозмірна з розмірами Au НЧ та пор (від декількох нанометрів до 10 – 20 нм). Сукупність технологічних параметрів: тиску аргону, кількості імпульсів, щільності енергії в імпульсі, положення ділянки плівки від осі факела визначають спектр ЛПП поглинання в діапазоні довжин хвиль 550 – 800 нм. Плазмонні характеристики цих плівок дають можливість їх використання для створення SERS підкладок для поверхневого підсилення комбінаційного розсіяння світла аналітом.

Показано у НЧ золота нелінійну залежність зміни параметрів ґратки із зміною тиску аргону у камері. Врахування деформацій кристалічної ґратки, дозволяє уточнити значення пористості структур.

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕФОРМАЦІЙНО-РЕЛАКСАЦІЙНОГО СТАНУ AlGaN/GaN БАГАТОШАРОВИХ СИСТЕМ, ВИРОЩЕНИХ НА (0001) $\text{GaN/Al}_2\text{O}_3$ ПІДКЛАДКАХ

4.1. Вступ

Епітаксiальний рiст складних напiвпровiдникових гетероструктур є головним завданням створення високопродуктивних електронних та оптоелектронних пристроїв [91]–[93]. Особливу увагу привертають III-нiтриди, перспективнi матерiали для виготовлення свiтло- i лазерних дiодiв, високопотужних, високочастотних транзисторiв, що працюють при високих температурах [6]–[8], [94], [95].

Зокрема багатошаровi структури на основi $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N/GaN}$ шарiв, так званi надгратки (НГ), розглядають для створення високопродуктивних фотонних пристроїв, що працюють в ультрафiолетовiй, видимiй та iнфрачервонiй областях спектру [6]–[8]. Серед таких факторiв як проектнi параметри та умови росту, структурнi, а отже i оптичнi властивостi НГ сильно залежать вiд типу пiдкладки та напруги у НГ. В основному, це напруга є результатом великої несумiсностi параметрiв ґратки мiж GaN квантовою ямою (КЯ) та AlN бар'єром (2,4%), однак, додатковий компонент деформацiї виникає з рiзницi мiж параметрами ґраток пiдкладки та усередненого параметру НГ.

Цi структури вже не один десяток рокiв широко дослiджуються рiзними групами вчених. У роботах [28], [96]–[99] було показано, що при епітаксiйному ростi нiтридних структур вiдбувається їх релаксацiя шляхом утворення дислокацiй та iнших дефектiв, а також шляхом змiни товщин шарiв порiвняно з технологiчно заданими у НГ. Деформацiйний стан, змiна товщин шарiв та дефекти в НГ негативно впливають на продуктивнiсть пристроїв, змiнюючи довжину хвилi, транспортнi властивостi i час життя носiїв [100]–[102].

Проведено багато дослiджень присвячених вивченню впливу пiдкладки на деформацiйно-релаксацiйнi процеси GaN/Al(Ga)N НГ. Зокрема у роботах [103], [104] було продемонстровано, що як молярний вiмiст Al так i тип буферного шару

(GaN – розтягує, або AlGaN – стискає) сильно впливають на процес релаксації для 40-періодних 4/7-нм $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ НГ. У той же час у роботі [26] показана мінімізація релаксації деформацій НГ AlN/GaN (3/1,5 нм), вирощених на AlN - і GaN -сапфір підкладках. В [28], [29] спостерігалась бімодальна релаксація деформацій короткоперіодних НГ структур AlN/GaN незалежно від типу підкладки (товстий шар GaN - або тонкий AlN -на-сапфірі). Це контрастує з даними, представленими у [105], які однозначно показують, що структурна якість 10-періодної GaN/AlGaN НГ обмежена структурними властивостями GaN підкладки.

Широко використовується методика для поліпшення кристалічної якості гетероепітаксійних шарів III-нітридів полягає у їх рості на розорієнтованих підкладках [65], [68], [76], [78], [106], [107], проте це викликає кристалографічний нахил гетероепітаксійних шарів. Це спостерігалось для шарів GaN вирощених на віцинальних Al_2O_3 та 6H-SiC підкладках [106], [107]. Де було встановлено взаємозв'язок між нахилом кристалічної ґратки GaN , кутами розорієнтації та терасами підкладки. Кристалографічний нахил AlN/GaN шарів, вирощених на підкладках Si (111) із різними кутами розорієнтації у напрямку [110] було представлено у роботах [65], [76]. Узагальненим результатом цих досліджень є додатковий, нахил кристалічних площин епітаксійних шарів до кристалічних площин підкладки, навідмінно від очікуваного із простих геометричних міркувань розорієнтації та густини терас на підкладці. Це так званий нахил Нагаї (Nagai tilt) [78]. Окрім цього, було продемонстровано вплив розорієнтації підкладки (через вплив дислокації невідповідності) на якість епітаксійного шару. У роботі [108] продемонстровано, що використання відповідної віцинальної підкладки із розорієнтацією $\sim 0.5^\circ$ підвищує якість GaN/AlN НГ, створюючи надзвичайно гладку поверхню, без будь яких індукованих ростом дефектів.

В останні роки увагу дослідників привернув ефект вбудованих електричних полів в гексагональних III-нітридах. Через нецентросиметричну структуру та великі п'єзоелектричні константи в напрямку [0001], в об'ємі

гексагональних III-нітридів присутня спонтанна поляризація [6], [109]–[111]. Тому при виготовленні деформованих гетероструктур AlGaN/GaN слід враховувати вплив п'єзоелектричної поляризації [112], [113]. Як спонтанна, так і п'єзоелектрична поляризація створюють вбудоване поле, яке впливає на оптичні та електричні властивості пристрою. Таке вбудоване електричне поле викликає: (I) загин зон та червоне зміщення (добре відоме як квантово-механічний ефект Штарка), що в значній мірі перекриває очікуване голубе зміщення від квантових розмірних ефектів, і (II) розділення електронних та діркових хвильових функції з збільшенням товщини квантової ями, що призводить до зменшення випромінювальної здатності та енергії зв'язку екситонів [114]. У підсумку поляризації матеріалу залежить від декількох факторів, які можна контролювати під час епітаксійного росту, це відкриваючи шлях до поляризаційної інженерії на основі III-нітридів.

Не зважаючи на всі зусилля, отримання структурно якісних зразків, із заданими властивостями залишається проблемним. Дослідження деформаційного-релаксаційного стану та варіації товщини шару є дуже важливим для оптимізації росту гетероструктури. Таким чином, для одержання передбачуваної оптимізації параметрів необхідне детальне розуміння впливу пружної деформації та механізму релаксації на ефект поляризації. Слід зазначити, що підбір відповідної товщини та складу також дуже важливий.

4.2. Особливості релаксації напружень в GaN/AlN надгратках з різною кількістю періодів. Вплив розорієнтації

У даному пункті представлені особливості релаксації деформацій в AlN/GaN НГ. Структурні властивості та еволюція деформаційного стану в результаті зміни кількості періодів в GaN/AlN НГ досліджені методами висороздільної X-променевої дифракції (ВРХД), X-променевої рефлектометрії (ХПР) та атомної силової мікроскопії (АСМ). Проведено оцінку впливу розорієнтації підкладки на процеси релаксації напружень у НГ.

Зразки були вирощених на (0001) GaN підкладка за допомогою плазمو-керованої молекулярно-променевої епітаксієї (ПКМПЕ). Підкладка складалася з шару GaN, товщиною 4 мкм, вирощеного метал-органічною парофазовою епітаксією на α -Al₂O₃. Спочатку був вирощений буферний шар GaN товщиною 100 нм, на якому безпосередньо вирощувалась НГ. Номінальна товщина шарів складала 5 нм, із кількістю періодів 5, 10, 20 для зразків C5, C10 та C20 відповідно. Зверху НГ покривалась захисним 10 нм шаром GaN.

Для точного визначення кутів розорієнтації GaN буферного шару (α_0^{GaN}) та GaN/AlN НГ ($\alpha_0^{\text{НГ}}$) проводилися вимірювання 2D $\omega - \varphi$ карт розсіювання інтенсивності. Карти (0002) відбиття GaN буферного шару та НГ вимірювали в азимутальному діапазоні від $\varphi=360^\circ$ із кроком 10° . Типові 2D $\omega - \varphi$ карти для зразка C20 показані на рис.1а, б. Знаходження кутів розорієнтації та кристалографічного нахилу проводилося згідно процедури описаної у розділі 2.

Значення величин розорієнтації α_0^{GaN} та $\alpha_0^{\text{НГ}}$ разом із отриманим кристалографічним нахилом ($\Delta\alpha_0^{\text{НГ}} = \alpha_0^{\text{GaN}} - \alpha_0^{\text{НГ}}$) представлені в таблиці 4.1. Можна бачити, що кут розорієнтації для GaN (0002) складає $0.69^\circ \pm 0.015^\circ$, а для НГ (0002) $\sim 0.67^\circ \pm 0.015^\circ$. Як GaN так і НГ нахилені в однаковому азимутальному напрямку. Для визначення кристалографічного напрямку розорієнтації, проводилось φ -сканування асиметричного GaN (10-12) відбиття. Як видно з рис. 4.1в, напрямок кристалографічного нахилу НГ співпадає з кристалографічним напрямом [10-10] GaN буферного шару. Варто зазначити, що

кристалографічний нахил $\Delta\alpha_0^{\text{НГ}}$ площини c НГ відносно площини c GaN підкладки дещо відрізняються для кожного із зразків (див. Табл. 4.1). Щоб встановити зв'язок між нахилом НГ та кутами розорієнтації GaN підкладки, необхідно враховувати значення їх параметрів ґраток.

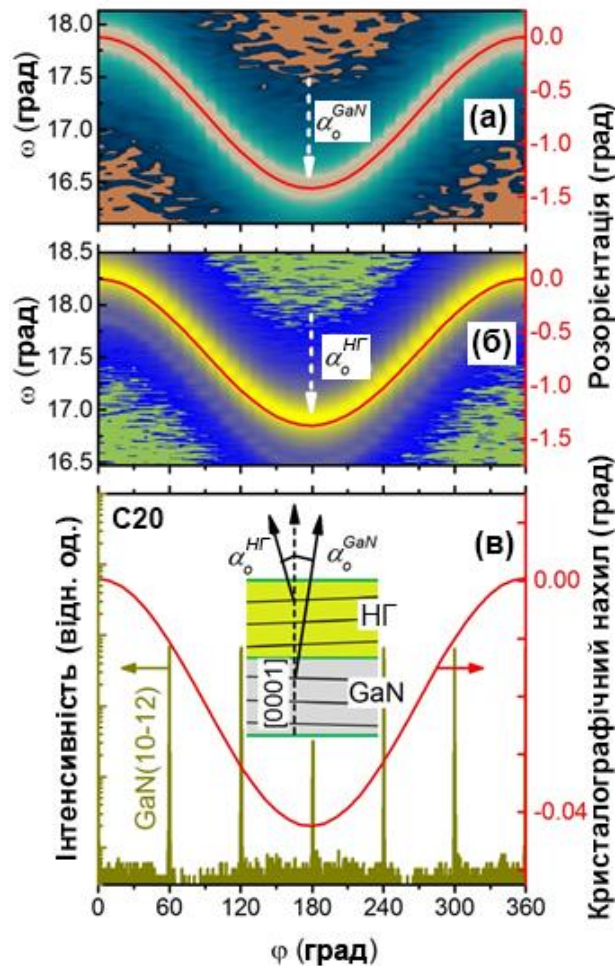


Рисунок 4.1 (а), (б) – 2D ω - ϕ карта розсіяння інтенсивності поблизу (0002) відбиття для GaN буферного шару та НГ відповідно. (в) – азимутальна залежність епітаксійного нахилу разом із азимутальним скануванням асиметричного (10-12) відбиття GaN. На вкладці схематично зображено кути розорієнтації відносно нормалі до поверхні.

Для вивчення еволюції деформацій та структурних параметрів AlN/GaN НГ, було використано картографування оберненого простору (КОП) поблизу (11-24) відбиття GaN (рис. 4.2). Видно, що для всіх зразків відбиття від НГ зміщено вздовж осі q_x відносно GaN буферного шару. Таке розташування піків вказує на те, що структури НГ не повністю напружені до буферного шару GaN ($a_{\text{НГ}} \neq a_{\text{GaN}}$). Крім того, зміна положення піків НГ вздовж осі q_y із зміною

кількості періодів в НГ вказує на еволюцію усередненого вертикального параметра ґратки. Таким чином, напруження у НГ повинні залежати від кількості періодів. Виміряні з асиметричних КОП значення параметрів ґратки наведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.1. Кути розорієнтації GaN підкладки і НГ для кожного зразка. Підгоночні величини α_0^{GaN} та α_0^{HG} представлені разом із експериментальними ($\Delta\alpha_0^{HG}$) і розрахованими кристалографічними нахиломи ($\Delta\alpha_0^{HG}$ (Nagai)) для НГ.

| Зразок | α_0^{GaN} (°) | α_0^{HG} (°) | $\Delta\alpha_0^{HG}$ (°) | $\Delta\alpha_0^{HG}$ Nagai (°) |
|--------|----------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------------|
| C5 | 0,676 | 0,658 | -0,018 | -0,014 |
| C10 | 0,684 | 0,667 | -0,017 | -0,014 |
| C20 | 0,710 | 0,688 | -0,022 | -0,015 |

Порівнюючи a_{HG} та a_{GaN} , можна зробити висновок, що релаксація деформацій у площині росту НГ зростає зі збільшенням кількості періодів. Це призводить до зміни ступеня релаксації окремих шарів НГ, тобто GaN КЯ та AlN бар'єрів. Для визначення значень релаксацій GaN КЯ та AlN бар'єру ми використали наступне рівняння:

$$R_{GaN, AlN} = 100 \times \frac{(a_{HG} - a_{AlN, GaN}^{bulk})}{(a_{GaN, AlN}^{bulk} - a_{AlN, GaN}^{bulk})} \quad (4.1)$$

де $a_{HG} = a_{GaN} = a_{AlN}$ – експериментальний параметр ґратки НГ, a_{GaN}^{bulk} , a_{AlN}^{bulk} – релаксовані параметри ґраток GaN та AlN відповідно. Якщо припустити, що НГ виростає когерентною, то сума значень релаксації шарів в періоді НГ складе $R_{GaN} + R_{AlN} = 100\%$. Таким чином, збільшенні кількості періодів, призводить до зменшення ступеня релаксації GaN КЯ та збільшення ступеня релаксації AlN бар'єру (див. табл. 4.2)

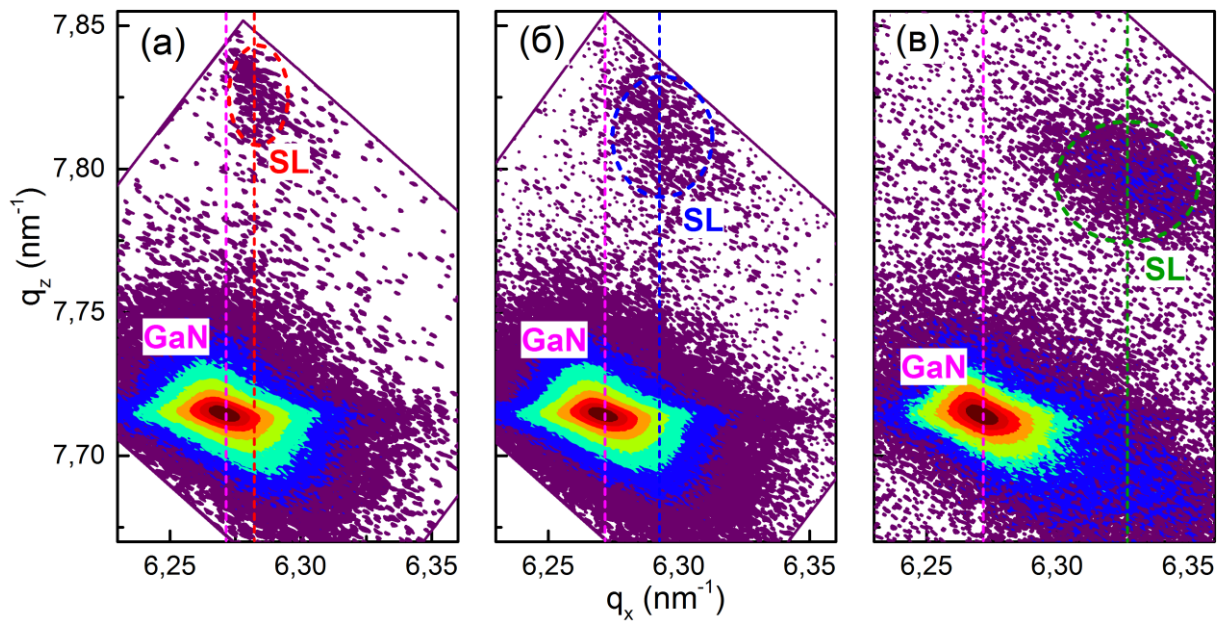


Рисунок 4.2 Карти розподілу інтенсивності поблизу (11-24) вузла оберненої ґратки GaN буферного шару і GaN/AlN НГ для зразків C5, C10 та C20. Вертикальні штрихові лінії показують положення q_x для GaN та НГ.

Враховуючи значення релаксації R_{GaN} , R_{AlN} , проводилось симулювання ВРХД (0002) $\omega/2\theta$ -дифракційних профілів (див. рис. 4.3 (а)). Детальний опис процедури поданий в II розділі. Отримані періоди НГ ($T_{\text{НГ}}$) та товщини шарів ($t_{\text{GaN}}/t_{\text{AlN}}$) наведені в Таблиці 4.2. Розраховані значення товщин дещо відрізняються від технологічно заданих.

Таблиця 4.2 Структурні параметри для шарів НГ та GaN підкладки, отримані з даних HRXRD для різних зразків.

| Зразок | МОП (11-24) | | | $\omega/2\theta$ (0002) | | ω (0002) | |
|-----------------------|-----------------|----------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------------------|----------------------------|--|
| | a (нм) | R_{GaN} (%) | R_{AlN} (%) | $T_{\text{НГ}}$ (нм) | $t_{\text{GaN}}/t_{\text{AlN}}$ (нм) | $\Delta\omega$ (кут. сек.) | $N_{\text{screw}} (\times 10^8 \text{ см}^{-2})$ |
| C5 | 0,3183±0,0001 | 92 | 8 | 9,9±0,15 | 4,9/5 | 477,6 | 4,58 |
| C10 | 0,3177±0,0001 | 83 | 17 | 9,7±0,20 | 4,8/4,9 | 843,2 | 14,3 |
| C20 | 0,3158±0,0001 | 59 | 41 | 9,45±0,05 | 4,35/5,1 | 406,4 | 3,32 |
| GaN _{підкл.} | 0,31878±0,00002 | 99,95 | | | | 238,9 | 1,12 |

Для підтвердження величин $T_{\text{НГ}}$, t_{GaN} та t_{AlN} , отриманих при моделюванні

(0002) $\omega/2\theta$ дифракційних профілів додатково для кожного зразка були виміряні $\omega/2\theta$ профілі ХПР. Експериментальні симульовані профілі ХПР представлені на рис. 4.3б.

При порівнянні даних отриманих з ВРХД та ХПР, було відзначено, що існує відносно невелика відмінність в товщинах шарів обчисленими цими двома методами, які можна вважати похибкою експерименту. Проте, тенденція зміни товщин залишається. Спостережуване зменшення товщини в основному для GaN КЯ може бути пояснено наступним [33], [115]: (I) енергія зв'язку Al-N значно вища, ніж енергія зв'язку Ga-N, (II) термічно активовано обмін між атомами Ga КЯ і Al адатомами бар'єру і (III) напруження в GaN КЯ впливає на Al-Ga обмінний механізм.

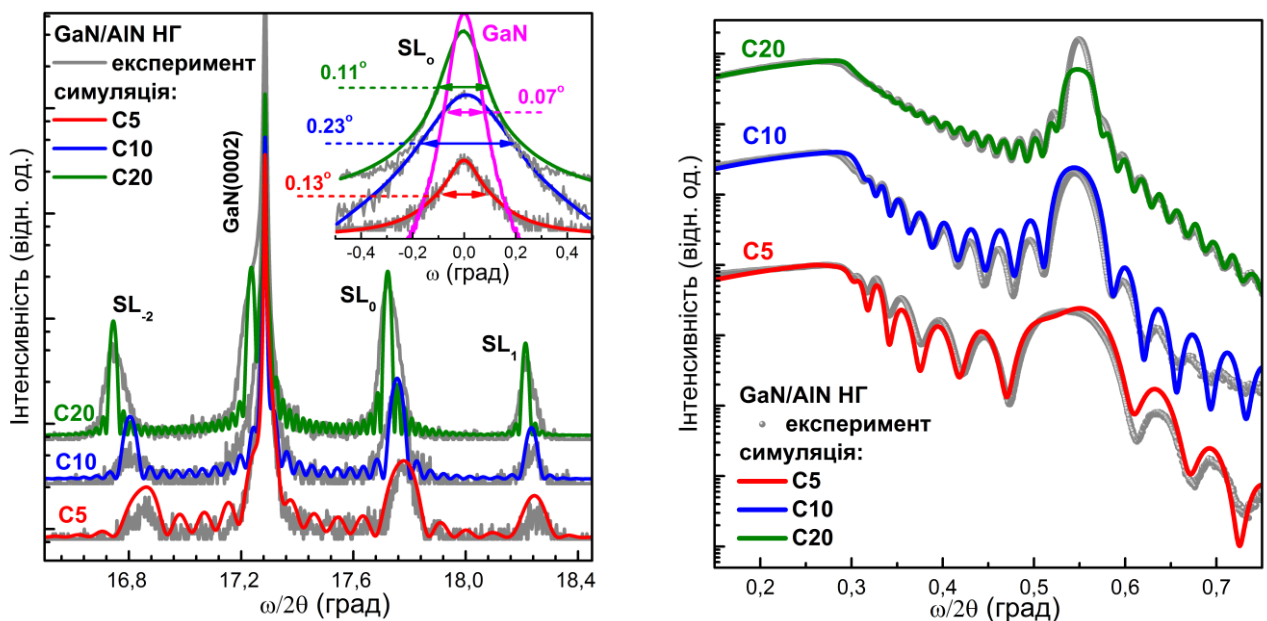


Рисунок 4.3 (а) експериментальні та симульовані $\omega/2\theta$ профілі симетричного (0002) відбиття, на вставці представлені ω -профілі та значення напівширини для кожного зразка; (б) профілі Х-променевої рефлектометрії, точки – експеримент, суцільні лінії – симуляція.

Для глибшого вивчення еволюції структурних параметрів, обумовлених зміною кількості періодів у НГ, проводились вимірювання ω дифракційних профілів (0002) відбиттів нульового сателіту НГ (див. вставку на рис. 4.3а). Як видно, повна ширина на половині максимуму ($\Delta\omega$) (0002) профілів НГ для всіх зразків є більшою ніж GaN буферного шару. Використовуючи рівняння:

$$N_s = \frac{\Delta\omega_{0002}^2}{4.35 \times |\mathbf{b}_s|^2} \quad (4.2)$$

де \mathbf{b}_s вектор Бюргерса для гвинтових дислокацій, розраховано густину гвинтових дислокацій (N_s). Дислокації чисто гвинтового типу мають вектор Бюргерса $|\mathbf{b}_s| = \mathbf{c} = 0.51851$ нм у $[0001]$ кристалографічному напрямку. Як видно з таблиці 4.2, густини дислокацій для НГ є більшими ніж для GaN буфера. Більш того, спостерігається немонотонна зміна густини дислокацій із зміною кількості періодів у НГ. Це вказує на перевищення деякої критична товщина при рості зразка С20.

Густини дислокацій безпосередньо, корелюють з напругою в НГ. Крім невідповідності параметрів ґраток між шарами AlN/GaN – у НГ і GaN-буфером, через співвідношення товщин $t_{\text{AlN}}/t_{\text{GaN}}$, деформація також накопичується і через збільшення кількості періодів. Критична товщина пластичної релаксації, у загальному випадку, залежить від накопиченої пружної енергії, вільної поверхневої енергії та енергії, необхідної для генерації дислокації. У випадку AlN/GaN НГ вирощеної на GaN з $t_{\text{AlN}}/t_{\text{GaN}}=2$ [116], експериментально показано, що з ростом періодів латеральний параметр ґратки поступово зменшується, що викликає ріст деформації та утворенням дислокації і досягає стабільного значення після 20 періодів з критичною товщиною ~ 90 нм. Для досліджуваних НГ з $t_{\text{AlN}}/t_{\text{GaN}} \sim 1$ немонотонна зміна густини дислокацій із зміною деформаційного стану в НГ вказує на те, що критична товщина пластичної релаксації перевищена для зразків із кількість періодів більше 10 або загальною товщиною ~ 97 нм. Нижче цієї товщини, як для С5 (~ 50 нм), індуковане напруження повинно бути обумовлений тільки невідповідністю параметрів ґратки. При перевищенні критичної товщини, як для зразка С20 (~ 190 нм), при оцінці повної пружної енергії НГ, крім невідповідності параметрів ґраток слід враховувати пластичну релаксацію викликану генерацією дислокації. Але навіть після врахування цих міркувань результуюче напруження ще не може бути пояснене. Потрібно враховувати зменшення пружної енергії через неідеальність кристалічної орієнтації, тобто розорієнтацію. Щоб включити в аналіз розорієнтацію,

необхідно враховувати вертикальні параметри ґраток НГ ($c_{\text{НГ}}$) та GaN (c_{GaN}), це дозволяє розрахувати кут нахилу Нагаї, $\Delta \alpha_0^{\text{НГ}} (\text{Nagai})$, використовуючи наступне рівняння [78]:

$$\tan \Delta \alpha_0^{\text{НГ}} (\text{Nagai}) / \tan \alpha_0^{\text{GaN}} = (c_{\text{НГ}} - c_{\text{GaN}}) / c_{\text{GaN}} \quad (4.3)$$

Як видно з таблиці 4.1, для всіх зразків виміряні кути кристалографічного нахилу $\Delta \alpha_0^{\text{НГ}}$, більші ніж передбачений з рівняння (4.3) кут Нагаї. Хуанг та ін. [106] повідомляють, що нахил GaN шару відповідає моделі Нагаї, якщо кути розорієнтації сапфірової підкладки невеликі. Малі кути розорієнтації є необхідним наближенням для класичної теорії Нагаї. Проте, незважаючи на невеликі кути нахилу GaN-підкладки, класична теорія Нагаї не виконується для досліджуваних зразків. Перш за все, класична модель Нагаї розглядає лише невідповідність перпендикулярних до площини росту параметрів ґратки між двома ідеальними кристалічними ґратками в одному інтерфейсі, що вимагає розглядати НГ як деякий середній сплав GaN та AlN. У загальному випадку, велика кількість шарів у НГ вимагає більш складного розгляду невідповідності вертикального параметра ґратки, а також врахування невідповідності латеральних параметрів. Це було продемонстровано для AlN/GaN шарів вирощених на Si (111) підкладках з різними кутами розорієнтації [65], [76]. Такі моделі розглядають лише нахил або розорієнтацію лише на одному епітаксійному інтерфейсі. Для досліджуваних AlN/GaN НГ, вирощених на віцинальних GaN (0001) підкладках, ріст кожного додаткового шару характеризується (I) наявністю компонентів пружної та пластичної релаксації [116], через невідповідність параметрів ґратки в шарах НГ, і (II) нахилом або триклінною деформацією елементарної комірки, через невідповідність вертикальних параметрів ґратки.

Варто зазначити, що товщина НГ для зразка С5 знаходиться нижче критичної товщини для пластичної релаксації і вона мала би бути псевдоморфною тобто повністю напруженою до підкладки. Результат незначного зсуву відбиття НГ відносно буферного шару GaN вздовж осі q_x на КОП (Рис 4.2а) можна пояснити кристалографічним нахилом. Результатом

нахилу Нагаї є лише невеликий додатковий компонент пружної релаксації на інтерфейсі, але це значення релаксації може бути істотним через додавання багатьох інтерфейсів як у випадку НГ.

Топографічні особливості епітаксійно вирощеної поверхні також опосередковано містять інформацію про механізми росту, релаксацію, залишкові деформації та структурні дефекти. Тому було використовували атомну силову мікроскопію для аналізу поверхневі зразків. Типові зображення поверхні GaN/Al₂O₃ підкладки та покриваючого шару AlN/GaN НГ показано на рисунку 4.5. Поверхня зразків щільно покрита отворами, що очевидно, є проявом змішаних або гвинтових проникаючих дислокацій з вектором Бюргерса, $|\mathbf{b}|^2 = (1/3 \times a)^2 + c^2$ в напрямку [11-23] або $|\mathbf{b}| = c$ відповідно [117]. Формування отворів довкола ядер дислокацій можливе за умови, що густина пружної енергії, яка пов'язана із виходом на поверхню проникаючих дислокацій, еквівалентна направленій в матеріал вздовж лінії розтягу [118]. Досліджені поверхні мають риси які характерні 2D покроковому росту із надлишком Ga, але кожен зразок має індивідуальні особливості. Для GaN буферу (рис. 4,5а) спостерігаються вузькі тераси шириною ~129 нм та висотою ~0,53 нм, що дуже близька до висоти бішару GaN (0,518 нм). Напрямок поширення терас, збігається з напрямком розорієнтації сапфірової підкладки, а поверхні терас атомно-гладкі. Дислокації діють як стопори поширення терас, що зумовлює утворення характерних трикутних форм. Спостережена густина дислокацій складає $\sim 0,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$.

Осадження НГ структур значно збільшує ширину терас. Ширина зростає від ~2500 нм у зразку з 20-періодною НГ до ~3500 нм для 5-періодної НГ і є свідченням значного нагромадження ростових сходинок (рис. 4.6). Такі сходинок призводить до збільшення висоти терас, яка коливається від 5 нм для 20-періодної НГ до ~ 8 нм для 5-періодної. При усередненні ширини/висоти терас по площі 100×100 мкм, кут розорієнтації поверхневих шарів становить 0,08°, 0,06° та 0,10° для C5, C10 та C20, відповідно. Для буферного шару GaN розорієнтація значно більша і складає ~0,23°. Крім того, поверхні терас перестають бути атомарно гладкими і з'являються нанозерна (рис. 4.5 (б)-(г)).

Для 5-періодного зразка, поблизу дислокаційних ямок спостерігаються нанозерна розміром близько 20 нм, для 20-періодного – близько 40 нм. Однак найбільша зернистість поверхні спостерігається для зразка С10, де типовий розміри зерна становлять 50-60 нм і зерна рівномірно покривають всю поверхню. При аналізі поверхні у більшому масштабі (Рис. 4.6) проявляються області трикутної форми, які як і для випадку буферного шар викликані блокуванням покрокового ізотропного росту [71], [117], [119].

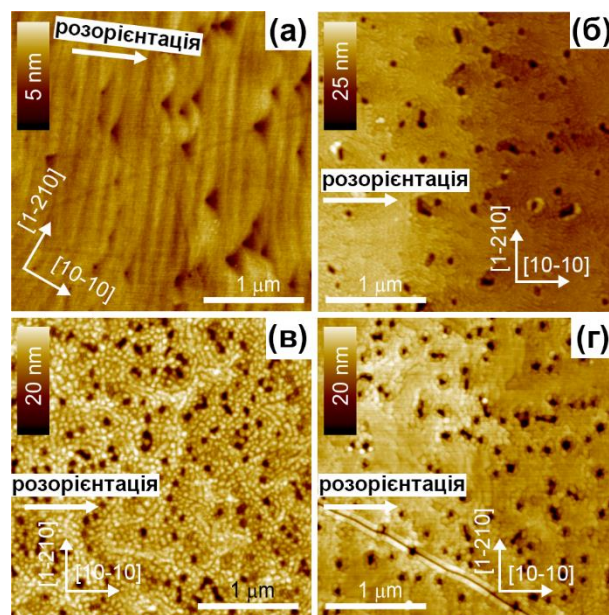


Рисунок 4.5 АСМ зображення поверхні GaN/Al₂O₃ підкладки (а) та НГ структури AlN/GaN (б), (в) і (г). із 5, 10 і 20 періодами відповідно. Стрілки вказують кристалографічні напрямки і напрямок розорієнтації підкладки.

Згідно даних АСМ, густина дислокацій зростає від $1,2 \times 10^9$ до $1,7 \times 10^9$ см⁻² для зразків С5 та С10 відповідно. У той же час для зразка С20 спостерігається лише $0,7 \times 10^9$ см⁻² дислокацій, що співмірно з густиною дислокацій для GaN буферного шару. Зменшення густини дислокації для НГ супроводжується розтріскуванням структури вздовж кристалографічного напрямку [11-20] для GaN (рис. 4.6г). Такий тип морфології тріщини детально пояснюється у роботах [30], [120].

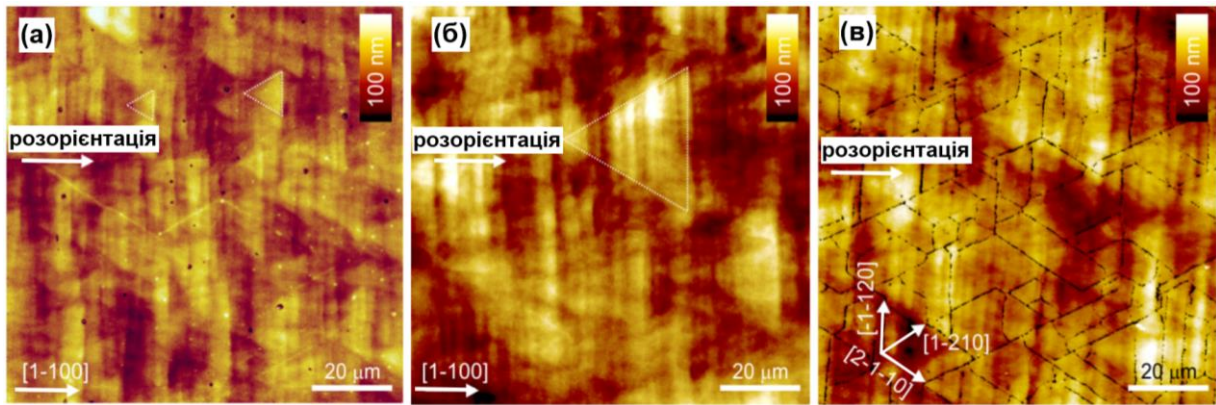


Рисунок 4.6 АСМ зображення поверхні AlN/GaN НГ структури (а), (б) та (в) із 5, 10, і 20 періодами відповідно. Пунктирні лінії позначають області трикутної форми анізотропного покровоного росту як результат впливу дислокацій, що ведуть себе як стопори поширення ростових терас.

Тенденція зміни густини дислокацій з АСМ добре кореле з густинами гвинтових дислокацій отриманих з ВРХД. Але співставлення абсолютних значень є некоректним, так як АСМ дає густину як гвинтових так і крайових дислокацій тоді як з ВРХД ми отримали густини тільки гвинтових дислокацій. Більш того, розтріскування структури може впливати на напівширину відбиттів ВРХД, тому густини дислокацій можуть бути переоцінені.

Отримані експериментальні дані ілюструють хід структурних релаксаційних процесів, кожен з яких проявляється в різному ступені в залежності від рівня напруги в НГ. Найбільш значним з них є розтріскування структури та генерація дислокацій.

4.3. Особливості релаксації напружень в AlN/GaN надгратках при різних співвідношеннях товщини бар'єр/КЯ

Для дослідження релаксаційних процесів у залежності від співвідношення $t_{\text{AlN}}/t_{\text{GaN}}$ додатково були вирощені 20-періодні НГ структури із різним співвідношенням бар'єр/КЯ. Номінальні товщини склали 0,5 нм AlN бар'єр і 5 нм GaN квантова яма для зразка A20 та 2,5 нм AlN бар'єр і 5 нм GaN квантова яма для зразка B20. Для визначення параметрів ґратки, а відповідно і деформаційно-релаксаційного стану ситема використовувалося КОП поблизу (12-33) відбиття (рис. 4.). Для цього відбиття характерний малий кут входження X-променів відносно поверхні, який складає $\sim 0,7^\circ$. Використання малих кутів входження дозволяє отримати більшу інтенсивність сигналу із тонкої приповерхневої області. З рис. 4.7. видно, що на КОП для зразків C20 та B20 чітко проявляється сателітна структура, це свідчить про когерентність НГ. У той же час для зразка A20 сателіти не спотерігаються. Знайдені із КОП значення релаксації для шарів AlN та GaN були використані для симулювання (0002) дифракційних симетричних профілів (рис. 4.8а). Визначені значення товщин шарів НГ наведені у таблиці 4.3. Як видно з таблиці, спостерігається деяка відмінність між номінальними та експериментальними значеннями, а саме зменшення товщини GaN та збільшення AlN шару.

Характерно, що для зразка A20 на профілях ВРХД також не спостерігається сателітної структури, що може свідчити про відсутність НГ як такої. Найкраще співпадіння симуляції та експерименту досягається у моделі з одним тонким AlN шаром. Відсутність товщинних осциляцій для зразка A20 не дозволяє визначити товщину цього AlN шару із профілів ВРХД. Для цього була використана ХПР, яка більш чутлива для визначення товщин тонких шарів. Профілі ХПР наведені на рис. 4.9б. Як видно з рис. 4.9б. для зразків B20 та C20 чітко спостерігається інтерференційні максимуми, що відповідають НГ структурі, кутова відстань між ними визначається періодом НГ. У той же час для зразка A20 на профілях ХПР такі інтерференційні максимуми не спостерігаються, це підтверджує результати ВРХД про відсутність НГ

структури. У той же час на профілях ХПР спостерігаються товщинні осциляції, що дозволяє визначити товщину осажденного шару. Найкраще співпадіння теорії та моделювання для зразка A20 спостерігалось при використанні 107,5 нм шару AlN на GaN підкладці.

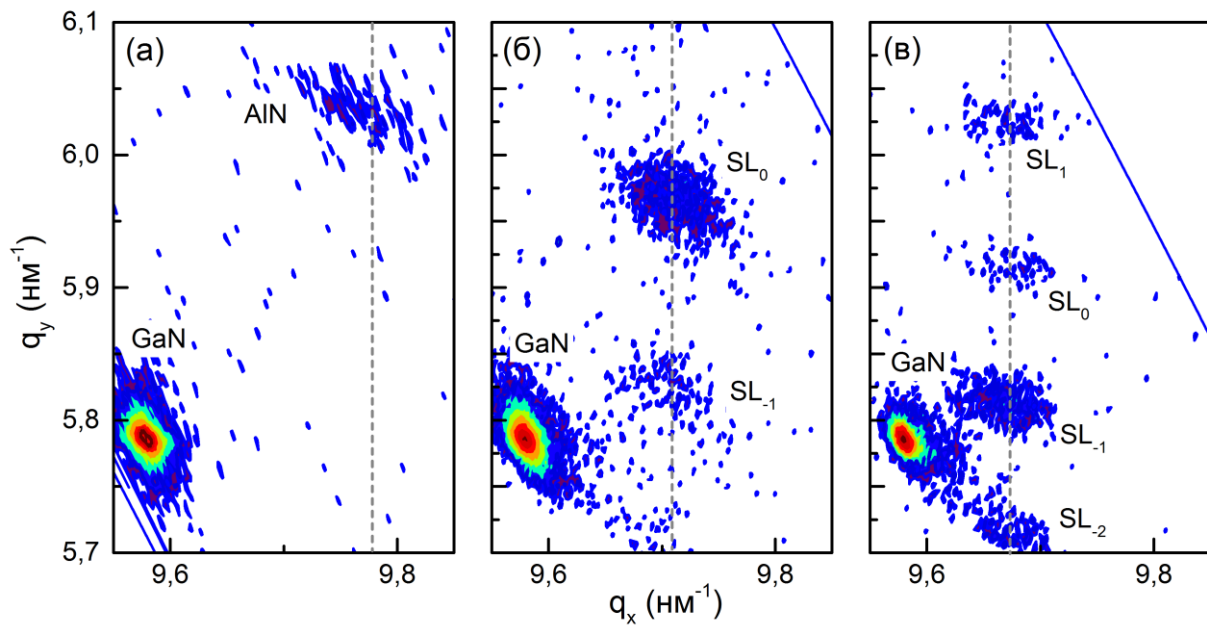


Рисунок 4.7 Карти розподілу інтенсивності поблизу (12-33) вузла оберненої ґратки GaN буферного шару і GaN/AlN НГ для зразків A20, B10 та C20. Вертикальні штрихові лінії показують положення q_x для GaN та НГ.

Відхилення значень товщин від номінальних значень підтверджено також за допомогою просвітлюючої електронної мікроскопії рис. 4.8. ПЕМ підтвердила тенденцію до зменшення товщини GaN КЯ. Отримані значення добре корелюють з результатами ВРХД та ХПР (табл. 4.3). Невелике неспівпадіння числових значень викликане локальністю методу, у той час як X-променеві методи усереднюють інформацію по великій площі зразка. Також це може свідчити про присутню незначну флуктуацію товщин, яка на експериментальних профілях ВРХД та ХПР проявляється у незначному уширенні відбиттів від сателітів вищих порядків рис. 4.9. Для усунення цих невідповідностей, результати ПЕМ потрібно усереднювати по великому числу статистичних даних ~ 10 та більше, що не завжди доцільно робити. Проте загальна тенденція зміни товщин НГ зберігається.

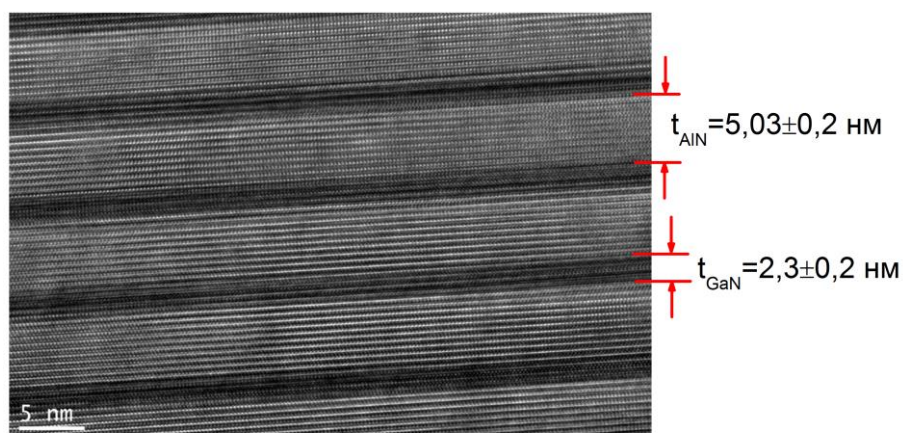


Рисунок 4.8 Зображення ПЕМ для зразка В20. На рисунку вказані характерні товщини GaN КЯ та AlN бар'єру.

Ускладнення формуванн GaN шару для зразка А20 спричинене малою номінальною товщиною GaN КЯ (~ 2 МШ) та механізмом обміну між адатомами Al та атомами Ga з шару GaN, що на $\sim 30\%$ зменшує товщину квантової ями [98]. Результати симулювання профілів ХПР для зразків В20 та С20 близькі до отриманих із ВРХД і представлені в таблиці 4.3. Для оцінки густини гвинтових дислокацій були проаналізовані напівширини ω -профілів (0002) відбиття. Отримані значення густин дислокацій наведені в таблиці 4.3. Спостерігається збільшення густини дислокацій із зменшенням товщини GaN КЯ.

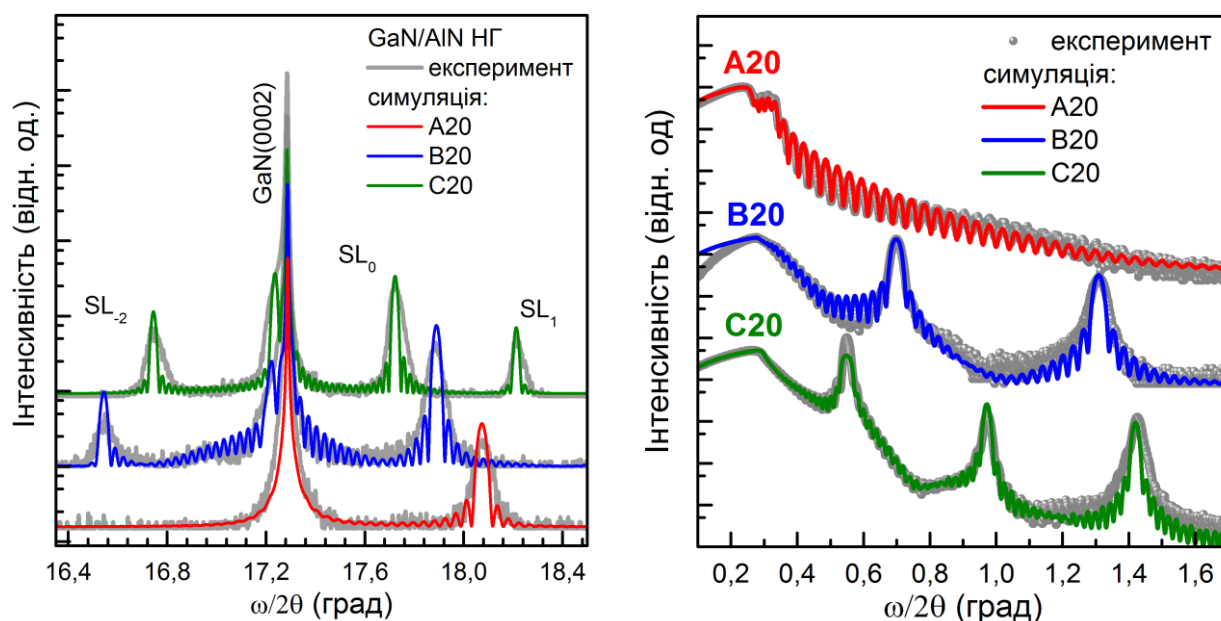


Рисунок 4.9 (а) експериментальні та симульовані $\omega/2\theta$ профілі симетричного (0002) відбиття; (б) профілі X-променевої рефлектометрії, точки – експеримент, суцільні лінії – симуляція.

Таблиця 4.3. Структурні параметри зразків А20, В20, С20 визначені з ВРХД та ХПР.

| Зразок | (12-33) КОП | | | (0002) $\omega/2\theta$ | ХПР | 0002 ω | |
|--------|---------------------|----------------------|----------------------|---------------------------------------|-----------|-----------------------|---------------------------------------|
| | $a_{\text{НГ}}$ (Å) | R_{GaN} (%) | R_{AlN} (%) | $t_{\text{GaN}}(t_{\text{AlN}})$ (нм) | | $\Delta\omega$ (град) | $N_S \times 10^8$ (см ⁻²) |
| А20 | 3,130±0,001 | - | 78 | - | 107.5 | 0.29 | 21.6 |
| В20 | 3,1462±0,001 | 44 | 56 | 1.6(5.35) | 1.91/5.05 | 0.16 | 6.97 |
| С20 | 3,1586±0,001 | 60 | 40 | 4.4(5.05) | 4.28/5.25 | 0.11 | 3.32 |

Для характеристики поверхні були проведені дослідження АСМ. Зображення поверхні досліджуваних зразів представлені на рис. 4.10, на яких чітко видно ростові тераси, дислокаційні ямки та тріщини. Для зразка А20 спостерігається стовпчаста структура з тенденцією до коагуляції та коалесценції (рис. 4.10а, б). У таких структурах дислокації концентруються переважно на границях гексагональних стовпців. Крім того, 3-D ріст та стовпчаста структура сприяють зменшенню напруги розтягу. Границі стовпців та пустоти між ними спричиняють утворення на поверхні нанометрових отворів та впадин (рис. 4.10а). На рис. 4.10б. спостерігаються синфазні тераси, в напрямку [11-20]. Анізотропія швидості росту в різних кристалографічних напрямках спричинює утворення типового трикутного візерунку (позначений пунктирною лінією). У той же час на поверхні зразка А20 не виявлено тріщин.

Для зразків В20 та С20 спостерігається пошаровий 2D-ріст. Поверхні зразків покриті тріщинами, густина яких для зразка В20 в три рази вище ніж для С20. На поверхні зразка В20 спостерігаються зарощені тріщини та сильно порушені ростові тераси (рис. 4.10г). Враховуючи вищий рівень напруження у структурі, це свідчить, що розтріскування зразка відбувається під час росту НГ. Для зразка С20 (рис. 4.10д) видно, що мережа тріщин перетинає ростові тераси ріст, не впливаючи на їх розподіл.

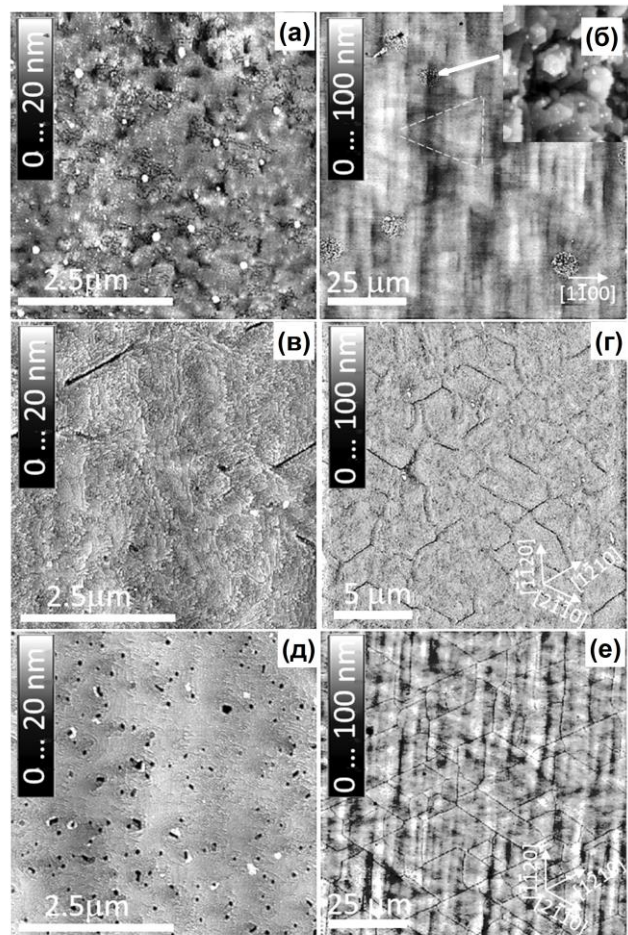


Рисунок 4.10 АСМ зображення поверхні (а), (б) – зразка А20, (в),(г) – зразка В20, (д), (е) – зразка С20. Стрілки вказують кристалографічні напрямки.

Із густини тріщин можна оцінити рівень механічної напруги за співвідношенням описаним Etzkorn та ін. [120]:

$$\sigma'_{xx} = \sqrt{5.8 \frac{\Gamma E}{L_{sat}(1 - \nu^2)}} \quad (4.4)$$

де $\Gamma = 1,98 \text{ Дж}^{-2}$ – тріщиностійкість, E – модуль Юнга, ν – коефіцієнт Пуассона, L_{sat} – середня відстань між тріщинами. Розраховані значення напружень складають $\sim 1,11 \text{ ГПа}$ та $\sim 0,64 \text{ ГПа}$ для зразків В20 та С20 відповідно.

Також значення механічної напруги можна безпосередньо визначити із результатів ВРХД використовуючи наступні співвідношення

$$\sigma_{xx} = Y \varepsilon_{xx} \quad (4.5)$$

$$Y = C_{11} + C_{12} - \frac{2C_{13}^2}{C_{33}} \quad (4.6)$$

$$\varepsilon_{xx} = \frac{a_{\text{НГ}} - a_0}{a_0} \quad (4.7)$$

де Y – біаксіальний модуль, C_{ij} – пружні константи, ε_{xx} – латеральна деформація, $a_{\text{НГ}}$ – латеральний параметр ґратки визначений з ВРХД a_0 – латеральний параметр ґратки розрахований з принципу мінімізації пружньої енергії [16]:

$$a_0^{\text{НГ}} = \frac{a_{\text{AlN}}K_{\text{AlN}} + a_{\text{GaN}}K_{\text{GaN}}}{K_{\text{AlN}} + K_{\text{GaN}}} \quad (4.8)$$

$$K_{\text{AlN}} = \frac{t_{\text{AlN}}}{a_{\text{AlN}}^2} \left(C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{13}^2}{C_{33}} \right)_{\text{AlN}} \quad (4.9)$$

$$K_{\text{GaN}} = \frac{t_{\text{GaN}}}{a_{\text{GaN}}^2} \left(C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{13}^2}{C_{33}} \right)_{\text{GaN}} \quad (4.10)$$

де a_{AlN} і a_{GaN} латеральні параметри ґраток AlN та GaN відповідно, t_{AlN} , t_{GaN} – товщини шарів у НГ. Розраховані значення наведені в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4. Розраховані значення деформацій та напруг з ВРХД, а також відстані між тріщинами та розраховані значення напруг з АСМ.

| Зразок | ВРХД | | АСМ | |
|--------|------------------------|---------------------|------------------------|----------------------|
| | ε_{xx} (%) | σ_{xx} (ГПа) | L_{sat} (мкм) | σ'_{xx} (ГПа) |
| A20 | 0,55 | 2,57 | - | - |
| B20 | 0,53 | 2,55 | 3,13 | 1,09 |
| C20 | 0,35 | 1,58 | 8,75 | 0,65 |

Для узагальнення результатів отриманих у розділах 4.2 та 4.3, саме механізмів релаксації напруг у НГ, розраховані параметри для досліджуваних зразків були побудовані у координатах загальної товщини НГ: $H = T \times N$, де T – товщина періоду, N – кількість періодів; та неспівпадіння латеральних параметрів ґраток:

$$M_{\parallel} = \left| \frac{a_0^{\text{НГ}} - a_{\text{підкладки}}}{a_{\text{підкладки}}} \right| \quad (4.11)$$

де $a_0^{\text{НГ}}$ - латеральний параметр ґратки розрахований з принципу мінімізації пружної енергії за співвідношенням (4.8). Розраховані значення для досліджуваних структур разом із літературними даними представлені на рис. 4.11.

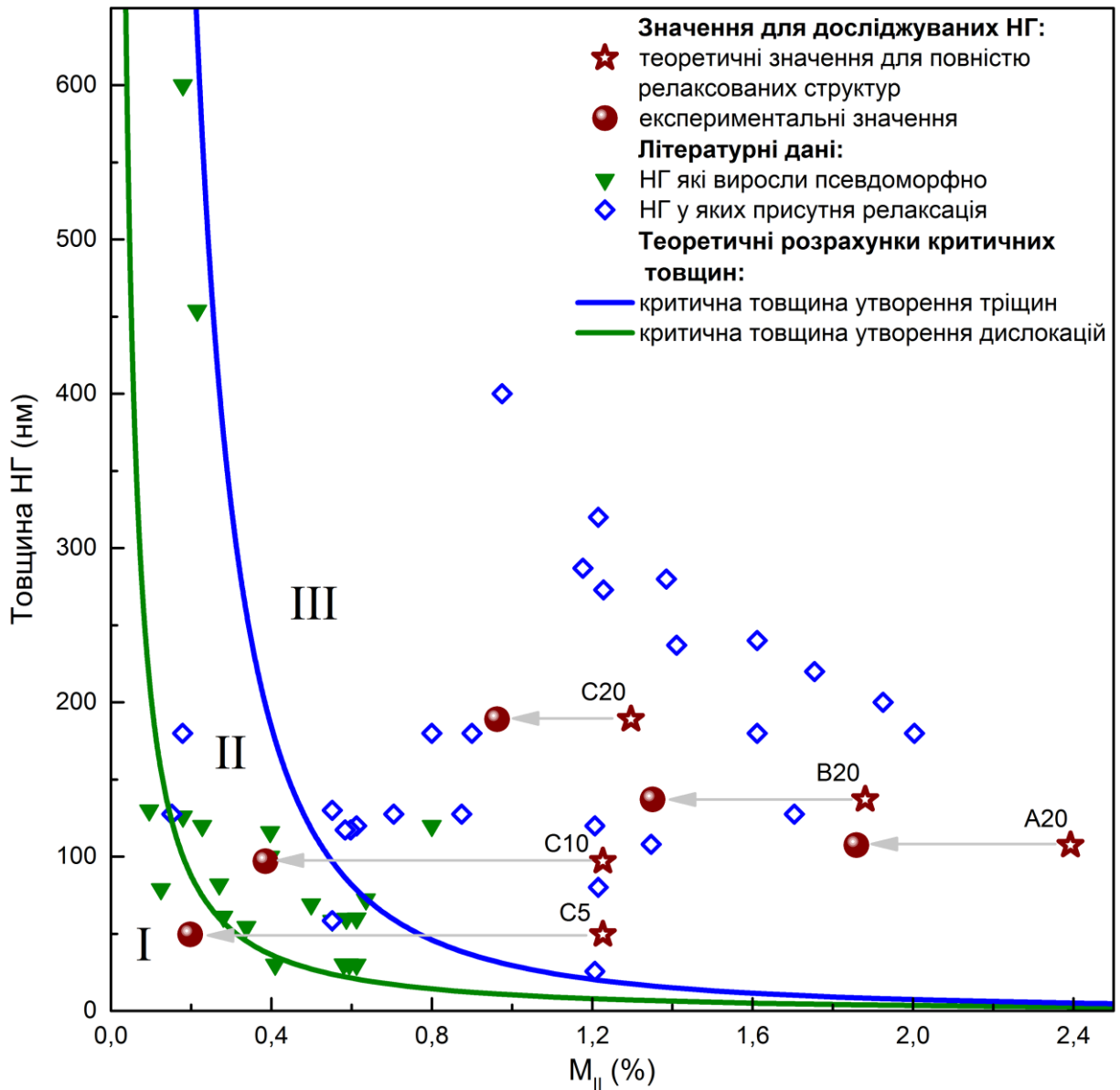


Рисунок 4.11 Залежність механізму релаксації НГ від товщини структури та неспівпадіння параметрів решітки. Цифрами I, II та III позначено області у яких спостерігається бездислокаційний ріст, активне утворення дислокацій та розтріскування структури відповідно. Стрілками схематично показано зміну деформованого стану НГ відносно релаксованого положення.

На рис. 4.11 представлені положення НГ в координатах загальної товщини та неспівпадіння параметрів латеральних ґраток НГ та підкладки. Разом із

досліджуваними структурами представлено літературні дані із: [16], [22], [109], [121]–[137]. Зірочками зображено положення досліджуваних структур, розрахованих згідно мінімізації пружної енергії (4.8), тобто для повністю релаксованих структур. Сфери зображують положення структур з врахування експериментальних значень латеральних параметрів ґраток. Тобто у цьому випадку у формулі (4.11) замість $a_0^{\text{НГ}}$ використовувались експериментальні значення параметрів ґраток $a_{\text{НГ}}$ з таблиць 4.2 та 4.3. Також на рис. 4.11 зображені теоретичні розрахунки критичних товщин утворення дислокацій ($h_{\text{crit}}^{\text{disl}}$) та тріщин ($h_{\text{crit}}^{\text{crack}}$) у залежності від товщини структури та наспівпадіння латеральних параметрів ґраток. Критичні товщини розраховувались за формулами:

$$h_{\text{crit}}^{\text{disl}} = \frac{b}{4\pi M_{\parallel}(1+\nu)} \ln\left(\frac{h_{\text{crit}}^{\text{disl}}}{b} + 1\right) \quad (4.12)$$

$$h_{\text{crit}}^{\text{crack}} = \frac{\Gamma E}{Z\sigma^2(1-\nu^2)} \quad (4.13)$$

де $Z = 1,976$ – безрозмірний параметр, який залежить від геометрії тріщин, b – вектор Бюргерса, ν – коефіцієнт Пуассона, E – модуль Юнга, σ – механічна напруга, $\Gamma = 1,98 \text{ Дж}^{-2}$ – тріщиностійкість.

Області I, II та III, що обмежені лініями критичних товщин, відповідають бездислокаційним умовам росту, початку активної генерації дислокацій та початку розтріскування структури відповідно. Це повністю узгоджується з результатами розділу 4.2 для зразків C5, C10 та C20, де із збільшенням загальної товщини НГ спочатку спостерігалось зростання густини дислокації, яке досягало максимального значення для зразка C10, а потім і розтріскування структури (зразок C20).

Для повністю напружених до GaN буферу GaN/AlN НГ, шари AlN-бар'єра будуть знаходитись під напругою розтягу $\sim 2,4\%$, що починає релаксувати при товщини НГ вище критичної до рівноважного значення із латеральним параметром ґратки, що задається співвідношенням (4.8). Рівноважне значення напруги у шарах AlN зменшується зі зменшенням співвідношення $t_{\text{GaN}}/t_{\text{AlN}}$, що

передбачає більшу релаксацію бар'єрних шарів НГ. Як видно з таблиці 4.4, рівень напруг має найбільше значення для зразка А20 і зменшується для зразків В20 та С20 з збільшенням співвідношення $t_{\text{GaN}}/t_{\text{AlN}}$ та загальної товщини НГ. Релаксація напружень розтягу у НГ супроводжується утворенням тріщин та дислокації (табл. 4.4). Велика густина дислокації та стовпчаста структура зразка А20 запобігає утворенню тріщин. Механізм росту плівки має виражений тривимірний характер (рис. 4.10а, б). Перехід до режиму 2D-росту спостерігався з збільшенням співвідношення $t_{\text{GaN}}/t_{\text{AlN}}$. Для зразка В20 з меншим співвідношенням $t_{\text{GaN}}/t_{\text{AlN}}$ та нижчою рівноважною напругою у бар'єрних шарах, густина тріщин вище, ніж у зразку С20, що також відповідає більш високій релаксації шарів AlN (табл. 4.3). Також для зразка В20 спостерігається часткове заростання тріщини, це вказує на те, що розтріскування зразка В20 почалася ще під час росту НГ. Велике неспівпадіння латеральних параметрів епітаксійної структури та буферного шару для зразка А20 могло спричинити перехід на початковому етапі від 2D до 3D режиму росту. Це може бути причиною відсутності розтріскування навіть при наявних великих напругах розтягу у зразку.

4.4. Дослідження деформаційного стану коротко-періодних AlGaN/GaN надграток при різних співвідношеннях товщини бар'єр/яма

Для отримання передбачених оптимізованих параметрів світловипромінюючих нітридних гетероструктур необхідне детальне розуміння впливу пружних деформацій та механізмів релаксації на поляризаційний ефект. Для вирішення цієї задачі ми досліджували природу випромінювальних центрів в $Al_{0,1}Ga_{0,9}N/GaN$ багат шаровій структурі, при зміні товщин ями та бар'єру. Додатково були проаналізовані пружні деформації в шарах гетероструктури $Al_{0,1}Ga_{0,9}N/GaN$. Також були розраховані поляризаційні поля та положення енергетичних рівнів оптичних переходів.

Досліджувались 10-періодні $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ НГ отримані методом метал-органічної парофазової епітаксії. Надгратки були вирощені на GaN-буфері, котрий складався із шару GaN:Si (3.5 мкм), шару GaN з власною провідністю товщиною 0.5 мкм і 20 нм низькотемпературного зародкового шару GaN, вирощених на *c*-площині підкладки сапфіру. В одній серії зразків (S1) надгратки складались з бар'єрів $Al_xGa_{1-x}N$ номінальної товщини ~ 7 нм і номінальним складом Al $\sim 10\%$ і GaN КЯ товщиною ~ 10 нм. В другому випадку (S2) $Al_xGa_{1-x}N$ бар'єри були більшої товщини біля 13,2 нм, а товщина ям GaN була менше $\sim 5,5$ нм. Значення товщин були розраховані із часів нанесення шарів НГ.

Пошаровий аналіз розподілу складу по глибині в багат шарових AlGaN/GaN структурах проводився за допомогою методу ВІМС. Профілі розподілу Al і Ga у трьох верхніх періодах для зразків S1 та S2 представлені на рис 4.12. Підтверджено близький до номінального вміст Al у шарах НГ (див. табл. 4.5). Для обох зразків спостерігається збільшення товщини GaN шарів на 0,5 нм. У той же час відхилення товщини $Al_xGa_{1-x}N$ шару було у межах 0,5-1,5 нм. Крім того для зразка S2 характерна чітка тенденція зменшення товщини кожного більш глибокого AlGaN бар'єрного шару. Для зразка S1 такої закономірності не виявлено. Отримані результати представлені в таблиці 4.5.

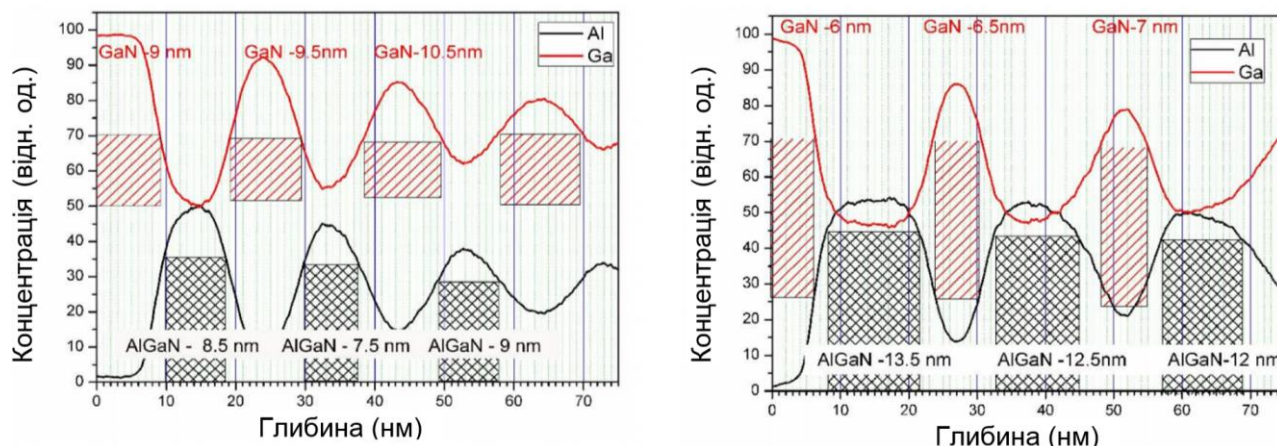


Рисунок 4.12 ВНСМ глибинні профілі розподілу Al та Ga у $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ НГ

Для детального визначення структурних параметрів використовувалася ВРХД. З аналізу серії КОП в околі асиметричного (11-24) відбиття (рис. 4.12) для всіх структур були визначені деформаційні параметри НГ. Наявність сателітів свідчить про високий степінь когерентності НГ структури.

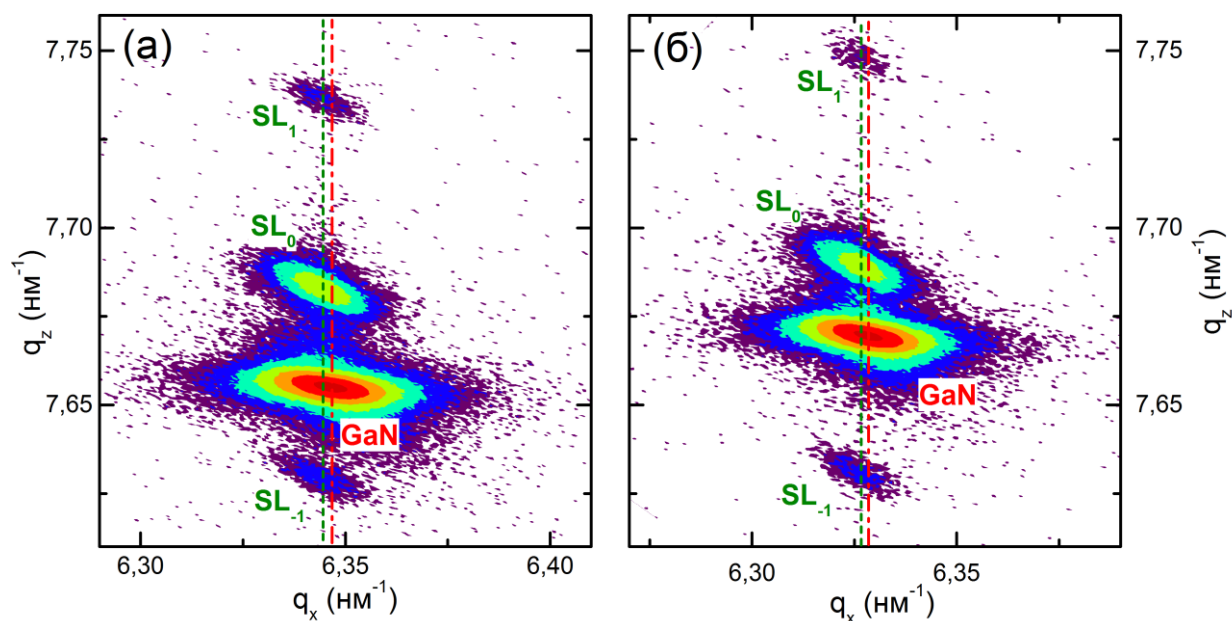


Рисунок 4.13 КОП в околі вузла (11-24) для СР $\text{AlGa}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$: (S1) (a), (S2) (b). q_y і q_x – координати оберненого простору, відповідно, перпендикулярно і паралельно до поверхні.

Тут варто відмітити цікавий ефект, із положення відбиттів GaN буферних шорів на КОП слідує, що вони знаходяться в стиснутому стані. Це очікуваний результат, з огляду на 30° розворот елементарної комірки GaN відносно кристалічної ґратки сапфірової підкладки [98]. Тобто буферний шар не повністю

релаксований. В нашому випадку, невеликі зміщення сателітів НГ відносно вертикального положення буферного шару вказують про часткову релаксацію на цій границі ($a_{\text{НГ}} \neq a_{\text{GaN}}$). Це свідчить про частковий зрив псевдоморфного росту НГ. Середній латеральний параметр ґратки НГ дещо більший ніж параметр a буферного шару. Причому для зразка S1 ступінь релаксації ($R=4.9\%$) більше, ніж для зразка S2 ($R=3.7\%$).

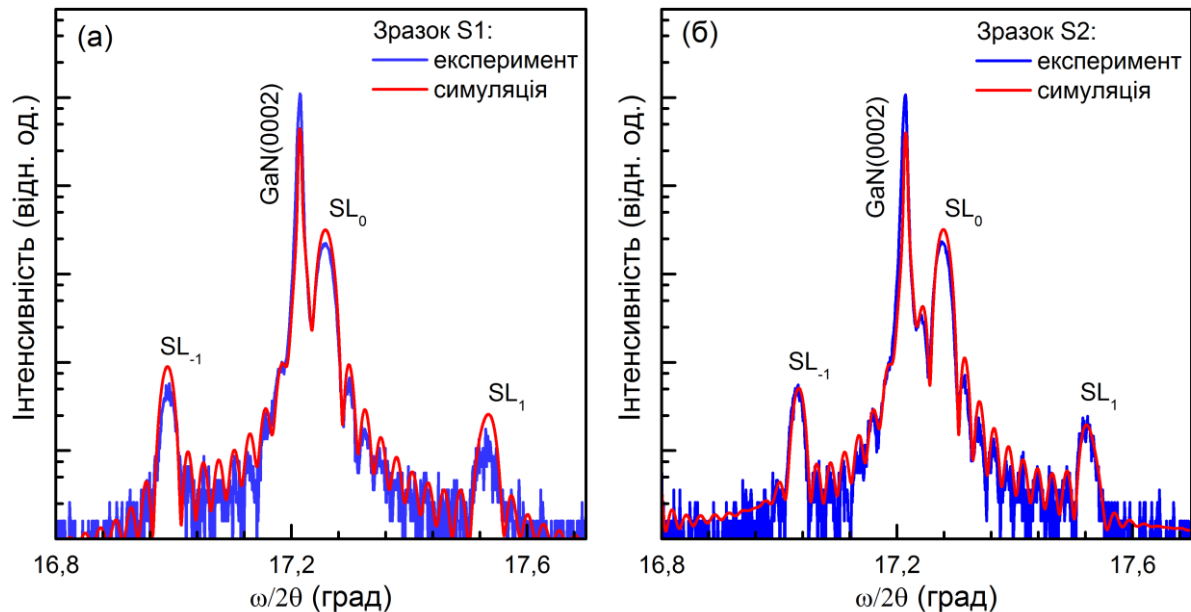


Рисунок 4.14 $\omega/2\theta$ -профілі ВРХД для симетричного (0002) відбиття (а) – для зразка S1, (б) – для зразка S2. Сині профілі – експеримент, червоні – моделювання.

Як слідує з цих результатів, обидва шари НГ знаходиться стиснутому стані, хоча напруження стиску в шарах GaN більше, ніж у шарах $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$. Різниця в значеннях середнього параметра ґратки $a_0^{\text{НГ}}$ зразків S1 і S2 викликана змінами в співвідношенні товщин шарів НГ ($t_{\text{GaN}}/t_{\text{AlGaN}}$). Це в свою чергу впливає і на деформаційний стан буферних шарів, а в результаті і всієї системи.

Як видно з рис. 4.13, на КОП спостерігаються широкі максимуми від буферних шарів GaN, а також від сателітів НГ. Велика ширина максимумів вздовж напрямку q_x свідчить про наявність дефектів (точкові дефекти, дислокації). Відомо, що епітаксійні шари III-нітридів, вирощені на сапфірі, характеризуються великою густиною проникаючих дислокацій ($\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$), які викликають сильне розширення дифракційних відбиттів в напрямку,

паралельному поверхні [138], [139]. Для досліджуваних структур густина дислокацій в НГ достатньо мала і складає $\sim 10^7$ см⁻² (див. таблицю 4.5). Розширення вузлів сателітів вздовж нормалі до вектора дифракції (рис. 4.13) свідчить про більший вплив мозаїчності для шарів НГ ніж для буферного шару.

Використовуючи симетричні $\omega/2\theta$ профілі разом із КОП знайдено вертикальні та латеральні значення параметрів ґраток, із яких розраховано значення деформацій (табл. 4.5) Детальний аналіз товщин індивідуальних шарів AlGa_N/Ga_N-структур проводився шляхом моделювання експериментальних $\omega/2\theta$ профілів для симетричного (0002) відбиття (рис. 4.13). Параметри AlGa_N/Ga_N НГ, отримані за допомогою процедури підгонки експериментальних і розрахункових профілів ВРХД приведені в таблиці 4.5. Розраховані значення добре співставляються із даними ВНМС і в загальному показують відхилення значень товщин шарів порівняно із номінальними (див табл. 4.5). Щоб підтвердити це відхилення від номінального значення, використовувалася нечутлива до деформацій методика ХПР, яка дозволила з високою точністю визначити період НГ (див табл. 4.5). Як видно, для кожного із зразків, всі три методики дають близькі величини періодів і показують загальне збільшення товщини періоду, порівняно із номінально заданим.

Таблиця 4.5. Технологічні і розраховані структурні параметри для зразків S1 та S2. отримані з рентгенівських вимірювань параметри шарів НГ AlGa_N/Ga_N

| Зразки | Шари НГ | $t_{\text{nomin}}/t_{\text{ВРХД}}/t_{\text{ВНМС}}$ (нм) | $T_{\text{nomin}}/T_{\text{ВРХД}}/T_{\text{ХПР}}$ (нм) | $X_{\text{ВНМС}}/X_{\text{ХРД}}$ (%) | $N_s \times 10^7$ (см ⁻²) | ϵ_{xx} |
|--------|-------------------|--|---|---|--|-----------------------|
| S1 | GaN | 9/10/10 | 15.6/17/17,2 | 9/10 | 8,37 | $0,78 \times 10^{-3}$ |
| | AlGa _N | 6,6/7/8 | | | | $0,53 \times 10^{-3}$ |
| S2 | GaN | 6/5,5/6,5 | 16/18,7/18 | 10/10 | 6,00 | $1,06 \times 10^{-3}$ |
| | AlGa _N | 10/13,2/12,66 | | | | $0,82 \times 10^{-3}$ |

Отримані значення товщин, були використані для коректного розрахунку величини деформацій для НГ в цілому та кожного із шарів НГ, які разом із у Ga_N буферному шар неведені у таблиці 4.5.

Для підтвердження результатів ВРХД зразки були додатково досліджені методом мікро-КРС. На рис. 4.15а представлені низькотемпературні резонансні спектри КРС зразків S1 та S2 з використанням лазерного збудження із енергією $E_{\text{exc}}=3,81$ еВ, що трохи вища основного краю поглинання GaN. При утворенні твердого розчину $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ частота A_1^{LO} фононів має одномодовий характер [140]. Для ненапружених шарів $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ вона рівна 766 cm^{-1} при $T=90 \text{ K}$ та вмісту Al у шарі $x=0,1$. Оцінені частоти $\omega_{A_1^{LO}}$ шарів $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ для зразка S1 складають $\approx 769,3 \text{ cm}^{-1}$ та для зразка S2 $\approx 767,3 \text{ cm}^{-1}$. Також спостерігався зсув частоти A_1^{LO} моди GaN відносно свого релаксованого значення 737 cm^{-1} . Так для зразка S1 спостерігалась частота $\omega_{A_1^{LO}} \text{ GaN} \approx 739,1 \text{ cm}^{-1}$, для зразка S2 $\approx 740,2 \text{ cm}^{-1}$. У обох випадках зсув частот A_1^{LO} фононів спричинений латеральною деформацією стиску.

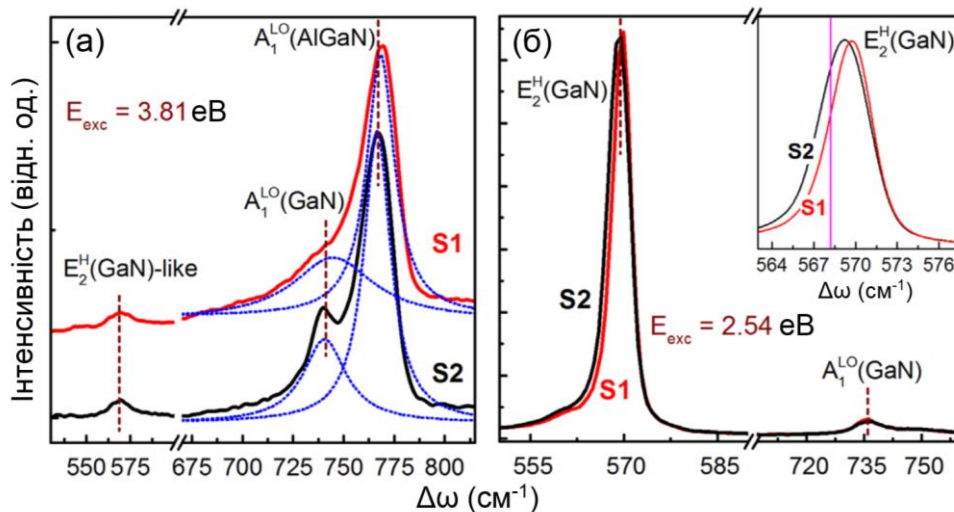


Рисунок 4.15 (а) – резонансні ($E_{\text{exc}}=3,81$ еВ), (б) – нерезонансні ($E_{\text{exc}}=2,54$ еВ) спектри КРС зразків S1 та S2.

На рис. 4.15б наведені нерезонансні ($E_{\text{exc}}=2,81$ еВ) спектри КРС виміряні при кімнатній температурі. У нерезонансному випадку основний вклад в інтенсивність КРС вносить товстий GaN буферний шар. На спектрах КРС спостерігаються дві моди E_2^h та A_1^{LO} для кожного зразка. Їх частоти складають $569,7$ та $569,2 \text{ cm}^{-1}$, $735,9$ та 736 cm^{-1} для зразків S1 та S2 відповідно. На вставці рис. 4.15 чітко видно зсув частот E_2^h моди відносно ненапруженого значення, яке рівне $567,6 \text{ cm}^{-1}$, що свідчить про присутню деформацію стиску. Отже результати

КРС підтверджують дані ВРХД, що як товстий GaN буферний шар так і шари НГ зазнають латеральної деформації стиску.

Електронні властивості AlGaIn/GaN НГ структур досліджувались методом низькотемпературної фотолюмінесценції (ФЛ). Спектри фотолюмінесценції представлені на рис. 4.16.

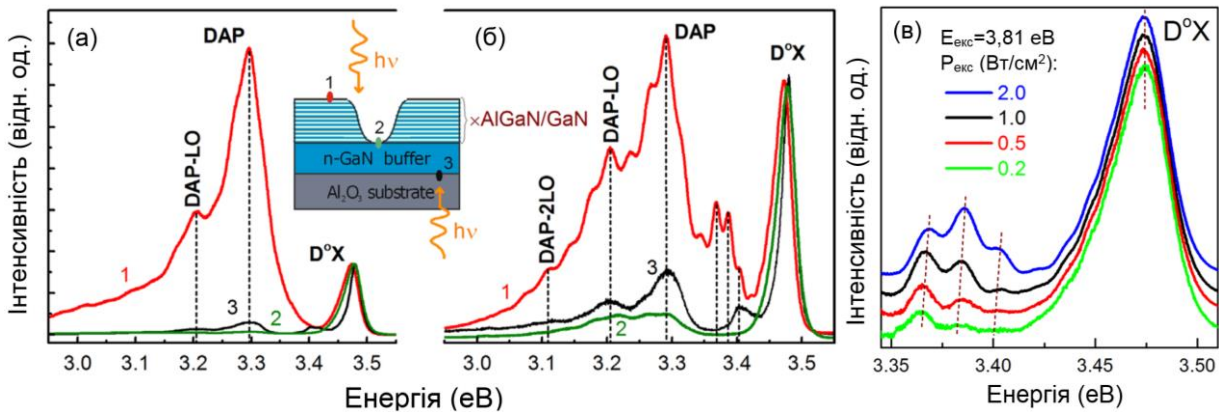


Рисунок 4.16 (а) – спектри фотолюмінесценції зразка S1, (б) – зразка S2. Цифри на схемі відповідають профілям ФЛ. Вимірювання проводились при температурі $T=83$ К, з енергією збудження $E_{\text{exc}}=3,81$ еВ та питомою потужністю 2 Вт/см²; (в) – залежність спектрів ФЛ від питомої потужності збудження, при $T=83$ К та $E_{\text{exc}}=3,81$ еВ.

Для дослідження природи оптичного випромінювання з енергією, що нижча від енергії забороненої зони $E_g(\text{GaN})$, використовуючи реактивне іонне травлення була протравлена конічна яма глибиною 300-400 нм (схема на рис. 4.16). Це дозволило отримати сигнал як від НГ, так і безпосередньо від GaN буферного шару (спектри 1 та 2 відповідно). Також спектри ФЛ для GaN буферного шару вимірювалися із зворотньої сторони зразків S1 та S2, через підкладку сапфіра (спектри з номером 3 на рис. 4.16). Враховуючи значення коефіцієнта поглинання $\alpha=(1,2-1,5)\times 10^5$ см⁻¹ для GaN [141], фотозбудження активно відбувається тільки в тонкій $\sim 0,1$ мкм приповерхневій області. Таким чином, для точки №1 збудження відбувається у НГ структурі, а для точок №2 і 3 у тонкому шарі лицьової та зворотньої сторони GaN буфера відповідно. Випромінювання AlGaIn/GaN нелегованих НГ зазвичай пов'язують з екситонним механізмом [142].

У екситонному діапазоні спектру ФЛ з AlGaIn/GaN НГ (спектри №1) спостерігається наявність інтенсивної смуги випромінювання в околі 3,47 еВ, яку

у шарі GaN пов'язують з анігіляцією екситонів, зв'язаних на нейтральному донорі ($D^{\circ}X$). Крім того, як видно з рис. 4.16б, для зразка S2 спостерігається додаткова смуга, що включає три піки ФЛ в околі 3,402, 3,368 та 3,385 еВ. Ці низькотемпературні смуги були віднесені до електрон-діркової рекомбінації в КЯ. Вони не проявляються для спектрів №2 та 3, які отримані від GaN буферного шару, що підтверджує їх приналежність до рекомбінації вільних носіїв заряду у GaN КЯ. Провести детальний аналіз природи цих смуг досить складно, через накладання не еквівалентних спектрів від GaN КЯ з різними товщинами.

На рис. 4.16в наведені спектри ФЛ для зразка S2 виміряні при різних питомих потужностях збудження. Видно, що підвищення інтенсивності збудження не призводить до зсуву $D^{\circ}X$ смуги. Але при збільшенні інтенсивності, підвищена стаціонарна концентрація надлишкових носіїв призводить до зменшення вигину зони провідності на гетероінтерфейсі через зростання екранування носіїв. Таким чином, трикутний потенціал КЯ на краю смуги провідності на гетероінтерфейсі також стає нижчим. Також із посиленням інтенсивності збудження спостерігається голубий зсув смуги.

При зміні області збудження від лицьової (точка №2) до зворотньої (точка №3) сторони GaN буферного шару, спостерігався зсув смуги $D^{\circ}X$ у сторону менших енергій ≈ 9 меВ. Подібні енергетичні зсуви, що зумовлені залишковим напруженнями в епітаксійних шарах GaN вирощених на сапфірі, були зафіксовані раніше [143], [144]. Використовуючи значення зсуву смуги $D^{\circ}X$ порівняно з ідеальним положенням для ненапруженого кристалу, можна оцінити значення зміни деформації вздовж осі c [145]:

$$\Delta E = 0,141 \times \Delta \varepsilon_c \quad (4.14)$$

де ΔE – енергетичний зсув смуги ФЛ, $\Delta \varepsilon_c$ – зміна деформації вздовж осі c . Отримане значення зміни деформації складає $\Delta \varepsilon_c = 0,064\%$ для досліджуваних буферних GaN шарів.

Для зразка S2 слабка інтенсивність електронно-діркової рекомбінаційної смуги при 3,385-3,402 еВ, порівняно з смугою DAP (рекомбінація донорно-акцепторних пар), викликана накладання електронної та діркової хвильових

функцій в КЯ. У випадку зразка S1 більша товщина КЯ не спричиняє значного накладання електронної та діркової хвильових функцій, тому відповідні електронно-діркові переходи для цього зразка не спостерігаються. Для підтвердження цього була промодельована структуру енергетичних зон у досліджуваних зразках.

Таблиця 4.6. Спонтанна (P_{sp}), п'єзоелектрична (P_{pz}) поляризація та вбудоване електричне поле у зразках S1 та S2.

| Зразки | Шари НГ | P_{sp} (Кл/м ²) | P_{pz} (Кл/м ²) | E_b (В/м) |
|--------|---------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------|
| S1 | GaN | $-3,4 \times 10^{-2}$ | $-0,73 \times 10^{-3}$ | $2,83 \times 10^7$ |
| | AlGaIn | $-3,96 \times 10^{-2}$ | $-0,538 \times 10^{-3}$ | |
| S2 | GaN | $-3,4 \times 10^{-2}$ | $-0,99 \times 10^{-3}$ | $4,9 \times 10^7$ |
| | AlGaIn | $-3,96 \times 10^{-2}$ | $-0,83 \times 10^{-3}$ | |

Для цього, використовуючи дані ВРХД про величини деформацій, із рівнянь теорії поляризації [111], [146] були розраховані поляризаційні заряди та вбудовані електричні поля (табл. 4.6). Для розрахунку, параметри AlGaIn шару визначалися як лінійна комбінація параметрів AlN та GaN.

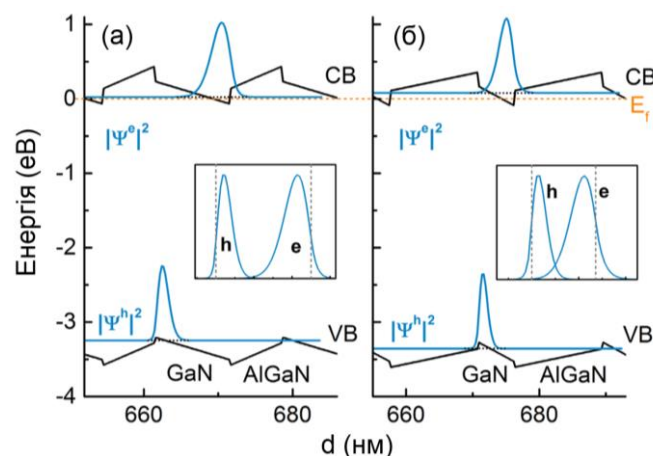


Рисунок 4.17 Зонні діаграми та квадрати модуля хвильових функцій електронів зони провідності (ψ^e) та важких дірок валентної зони (ψ^h): (а) – для зразка S1; (б) – для S2. E_f – рівень Фермі.

Використовуючи величини поляризаційних полів у програмному забезпеченні Nextnano [147] була змодельована зонна структура та енергетичні рівні в AlGaN/GaN НГ (рис. 4.17). Використовуючи ці модельні дані зроблена оцінка можливого значення найнижчої енергетичної смуги фотолюмінісценції для електрон-діркової рекомбінації в НГ. Для зразків S1 та S2 вони складають 3,35 та 3,40 еВ відповідно. Як видно з рис. 4.17, незначне перекриття електронних та діркових хвильових функцій для зразка S2 призводить до слабкої електрон-діркової рекомбінації. У той же час для зразка S1 ця рекомбінація практично зникає через менше (\sim в 10 разів) перекриття хвильових функцій порівняно із зразком S2.

4.5 Висновки до розділу 4

У розділі представлено дослідження релаксації деформацій AlN/GaN НГ у залежності від кількості періодів. Дослідження ВРХД показали, що релаксація плівок, зростає зі збільшенням кількості періодів. Додаткове урахування кристалографічного нахилу на кожному з інтерфейсів може пояснити незначну релаксацію для 5-періодної структури, який теоретично повинна бути повністю напруженою до підкладки. Показано перехід до іншого механізму релаксації, коли перевищена деяка критична товщина. Цей перехід супроводжується зменшенням кількості дислокацій та початком розтріскування структури. Результати свідчать, що отримання високоякісних когерентних структур обмежено загальною товщиною НГ, однак з іншого боку, це вказує вікно росту для зменшення проникаючих дислокацій через контроль релаксації структури.

Для структур з різним співвідношенням товщин бар'єр/яма продемонстровано перехід від 2D покрокового до 3D стовчастого росту із збільшенням невідповідності латеральних параметрів ґраток буферного шару та епітаксійної структури. Показано зменшення товщини GaN КЯ порівню з номінально заданою, це може викликати відсутність формування НГ у випадку тонких шарів GaN КЯ (~2 МШ). Продемонстровано, що значні напруги розтягу у НГ можуть викликати багаторазове розтріскування структури із подальшим зарощенням тріщин.

Показано, що деформація стиску в буферних шарах, а також в шарах БШС з низьким вмістом Al в бар'єрі призводить до ситуації, коли п'єзоелектричні поля мають однаковий знак в ямі і бар'єрних шарах. В результаті цього рекомбінація донорно-акцепторних пар домінує над переходами між електронними і дірковими станами в квантовій ямі.

РОЗДІЛ 5. СТРУКТУРНІ І ОПТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЛАКСАЦІЇ НАПРУЖЕНЬ В $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ШАРАХ, ВИРОЩЕНИХ НА Ge/Si (001). ПРОБЛЕМИ ДІАГНОСТИКИ.

5.1. Вступ

Підвищений інтерес до дослідження та розробки Sn вмісних напівпровідників на основі елементів IV групи, зокрема сплавів GeSn, мотивований перспективами їх використання в оптоелектронних та мікроелектронних пристроях на базі Si [148]. На даний час Ge відіграє важливу роль у оптоелектроніці через високу рухливість носіїв, оптичне поглинання на телекомунікаційних довжинах хвиль, сумісність із існуючою Si технологією та близькість параметрів кристалічної решітки із напівпровідниками типу $A^{III}B^V$ [149]. Однак Ge – це непрямозонний напівпровідник, що перешкоджає його застосуванню у світловипромінюючих пристроях. У той же час включення матриці Sn в Ge відкриває нові можливості для інженерії зонної структури та рухливості носіїв у шарах GeSn [148].

Збільшення вмісту Sn у сплаві GeSn зменшує ширину енергетичної щілини між Γ -L долинами провідності та знижує ширину забороненої зони. Теоретичні розрахунки передбачають перехід від непрямозонного до прямозонного напівпровідника для GeSn при приблизно 6-10% вмісту Sn у ненапруженому матеріалі [150], [151]. В шарах GeSn при кімнатних температурах спостерігалася фотолюмінесценція, що виникає від прямозонних переходів [152], [153], а також спостерігалася електролюмінесценція діодних структур з активними шарами GeSn [154]–[157].

Зменшення забороненої зони сплаву GeSn призводить також до значного покращення поглинаючих властивостей в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль аж до 1800 нм. Показано, що близько 2% концентрації Sn достатньо для досягнення коефіцієнтів поглинання, що охоплюють всі вікна телекомунікацій і які щонайменше в 10 разів вищі в порівнянні з Ge в C- та L-діапазонах [158]. GeSn p-i-n фотодетектори, повністю сумісними з традиційними кремнієвими

метал-оксидними напівпровідниковими технологіями, виявилися перспективними для застосування як у оптичних комунікаціях так і для оптичних з'єднаннях [159]–[161].

Теоретичні розрахунки передбачають 4 рази більшу рухливість електронів і дірок у шарах GeSn порівнянні з Ge [162], це сприяє використанню GeSn як каналного матеріалу в польових МДН транзисторах. Фактично, GeSn МДН транзистори з 7% вмістом Sn в каналі показали збільшення рухливості дірок на 85% порівняно з чистим Ge [163].

Через більший параметр ґратки GeSn у порівнянні з Ge, ненапружені буферні шари GeSn можуть бути використані також як одноосьові стискуючі стресори для Ge каналів у високоефективних Ge-МДН і тунельно-польових транзисторах [164], [165]. Перевагами одновісного напружених каналів Ge є високий дрейфовий струм, висока рухливість дірок і менша зміна порогової напруги в порівнянні з двовісним напруженими каналами.

Таким чином, як повністю напружені, так і релаксовані шари GeSn, з різним вмістом Sn представляють інтерес для застосування в сучасних оптоелектронних та мікроелектронних пристроях. Проте при епітаксійному рості шарів GeSn виникають проблеми через велику несумісність параметрів ґратки між Ge та α -Sn (~14,7%), низьку розчинність Sn у матриці Ge (~1%) та сегрегацію Sn при температурах росту вище 140°C [166].

Для зменшення сегрегації Sn необхідні низькі температури росту, але ріст при низькій температурі призводить до збільшення шорсткості поверхні та обмеження критичних епітаксійних товщин [167]. У роботі [167] було показано, що метастабільні плівки GeSn з вмістом Sn до 26% без ознак сегрегації Sn можна епітаксійно виростити на підкладках Ge при температурах нижче 100°C. Розуміння механізмів релаксації деформацій в гетероструктурах GeSn/Ge є особливо важливим для їх ефективного використання в сучасних пристроях.

У даному розділі представлені результати структурних та оптичних досліджень плівок $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ з вмістом Sn близько 4% і 7%, вирощених на релаксованих шарах Ge за допомогою молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ).

5.2 Методика експерименту

Зразки. Шари Ge та GeSn були вирощені за допомогою МПЕ у системі «Катунь». Умови росту контролювалися дифракцією швидких електронів. Буферні шари Ge товщиною 1,5 мкм вирощували на підкладках (001) Si при температурі 650°C. Двохдоменна реконструкція типу $(2 \times 1) + (1 \times 2)$, яка характерна для орієнтації (001) спостерігалась в дифракції швидких електронів для поверхні буферних шарів Ge.

Плівки GeSn із товщиною близько 0,4 мкм та вмістом Sn близько 4% та 7% вирощували на буферних шарах Ge при температурі 150°C та швидкості осадження 8 нм/хв. Виявлені закономірності дифракції швидких електронів вказують на те, що епітаксія шарів GeSn протікає з тими ж поверхневими реконструкціями, що й буферні шари Ge при 650°C, але супроводжується утворенням граней (фасетів) на поверхні шару GeSn. Шорсткість поверхні плівок була визначена за допомогою атомно-силової мікроскопії. Виявлено, що середньоквадратична шорсткість становить близько 1 нм для буферного шару Ge і 4-6 нм для шарів GeSn.

Досліджено три типи гетероструктур: (I) 1,5 мкм буферний шар Ge вирощений на Si підкладці; (II) 0,4 мкм шар $\text{Ge}_{0,96}\text{Sn}_{0,04}$ вирощений на 1,5 мкм буферному шарі Ge на Si підкладці; та (III) 0,4 мкм шар $\text{Ge}_{0,93}\text{Sn}_{0,07}$ вирощений на 1,5 мкм буферному шарі Ge на Si підкладці.

Структурні дослідження зразків проводилися на високороздільному X-променевому дифрактометрі X'Pert PRO MRD XL та вторинному нейтральному мас-спектрометрі INA-3 (Laybold-Heraeus, Німеччина). Вимірювання ВНМС виконували у високочастотному режимі, розпилення зразка проводилося іонами Ar^+ з енергією 300 еВ. Швидкість розпилення становила близько 0,5 нм/с, а область розпилення була обмежена танталовою діафрагмою з внутрішнім діаметром 3 мм. Калібрування глибини для кожного профілю проводилось шляхом вимірювання глибини кратера за допомогою профілометра Dektak 3030.

Дослідження мікро-КРС проводилося з використанням спектрометра T-64000 Horiba Jobin-Yvon при кімнатній температурі із використання 647,0 нм

лінії збудженням Ar-Kr іонного лазера у зворотному розсіюванні від площин (100) у паралельній; $z(x, x)\bar{z}$ та перехресній $z(x, y)\bar{z}$ геометріях, x , y та z відповідають [100], [010] і [001] напрямкам кубічної кристалічної структури відповідно.

5.3 Дослідження релаксації напружень в $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ шарах, вирощених на Ge/Si (001) підкладках

На рисунку 5.1 показані глибинні ВМС профілі розподілу Sn і Ge у плівках GeSn. Отриманий із профілів вміст Sn знаходиться у діапазоні 3,5-4% та 7,5-8,3% для двох типів плівок GeSn. Як видно із (рис. 5.1), розподіл Sn досить однорідний, за виключенням перших 30-50 нм на початку росту плівок, де вмісту Sn дещо нижчий. Формування шару із низькою концентрації Sn поблизу інтерфейсу GeSn/Ge для шарів вирощених за допомогою МПЕ відзначалось у роботі [168], та за допомогою хімічної парофазової епітаксії у роботі [169]. Цей ефект було пояснено механізмом росту, який обмежує швидкість включення Sn на поверхні Ge [168].

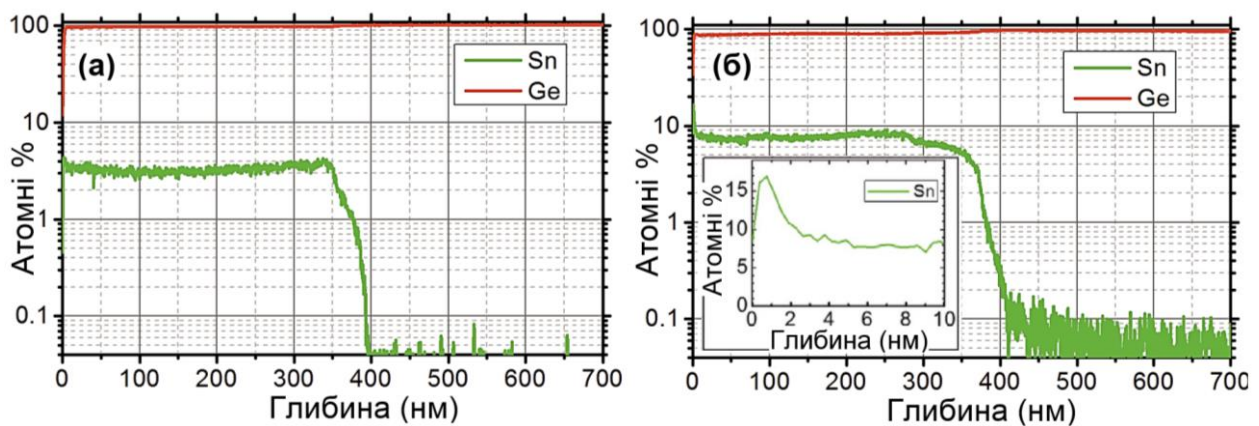


Рисунок 5.1 Профілі ВМС розподілу концентрації Sn та Ge у структурах із вмістом Sn близько 4% (а) та близько 7% (б). На вставці зображено приповерхневий розподіл Sn для структури із шаром $\text{Ge}_{0,93}\text{Sn}_{0,07}$.

Також профіль Sn у шарі $\text{Ge}_{0,93}\text{Sn}_{0,07}$ показує підвищений вміст Sn (до 16%) поблизу поверхні плівки (рис. 5.1б, вставка). Товщина зони збагаченої Sn становить приблизно 1,5-2 нм, що менше, ніж роздільна здатність методу ВМС ~ 4 нм. Тому метод не може розрізнити чи тонка багата на Sn ділянка біля

поверхні викликану осадженням Sn, чи збільшення сигналу обумовленого наявністю окремих домішок, оксидів та інших забруднень на поверхні плівки.

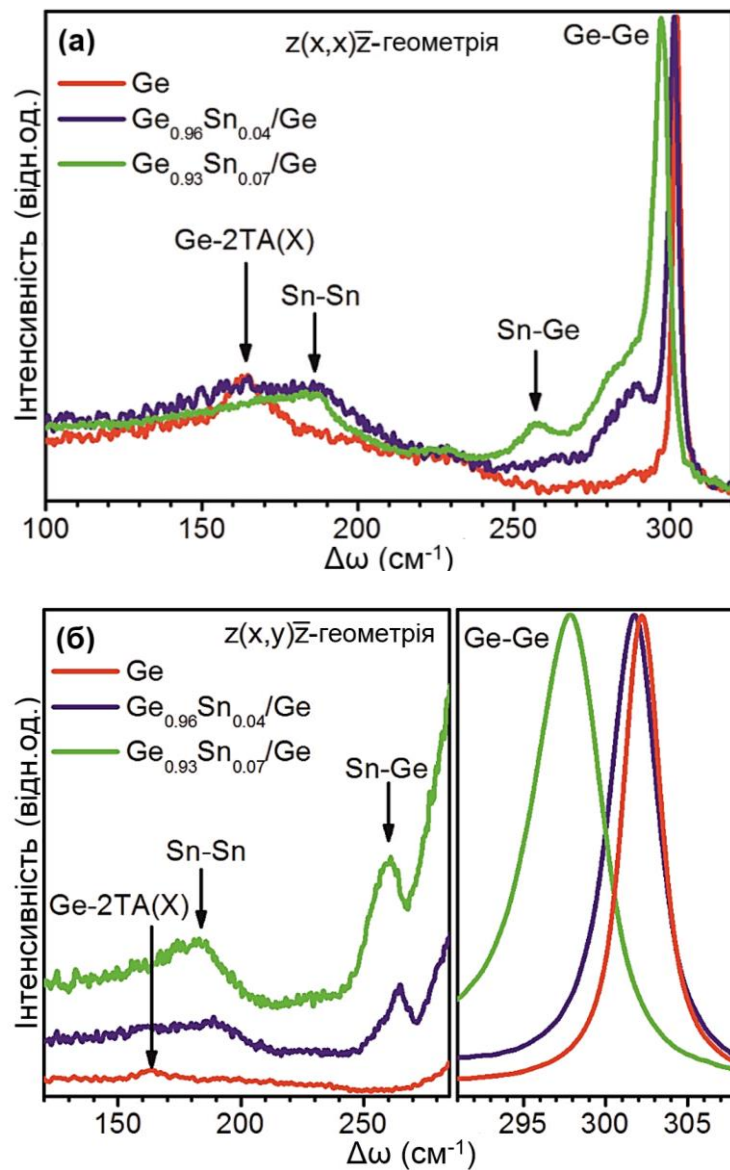


Рисунок 5.2 Спектри КРС досліджуваних структур у паралельній $z(x,x)\bar{z}$ (а) та перехресній $z(x,y)\bar{z}$ (б) поляризаційних геометріях.

Як правило, сегрегація Sn відбувається під час росту або під час пост-ростової термічної обробки двома шляхами: (I) утворення на поверхні плівок та у шарі багатих на Sn наночастинок та (II) – утворення тонкого Sn-збагаченого шару біля поверхні плівки. У літературі зазначено, що розміри таких неоднорідностей коливаються від десятків до декількох сотень нанометрів [167], [170]–[172]. Результати ВМС не показують великих неоднорідностей профілів

розподілу Sn у досліджених шарах GeSn. Однак це не може виключити наявність малих сегрегатів Sn через малу латеральну роздільну здатності методу ВНМС.

На спектрах комбінаційного розсіяння світла досліджуваних структур (рис. 5.2) проявляються сильний Ge LO фононий пік в інтервалі 297-302 cm^{-1} . Крім Ge-Ge моди, на спектри КРС плівок GeSn спостерігається Sn-Sn та Ge-Sn моди у діапазонах 180-186 cm^{-1} та 259-264 cm^{-1} відповідно. Ці моди не спостерігаються в чистому буферному шарі Ge і є свідченням утворення твердого розчину GeSn. Вимірювання у перехресній поляризації збуджуючого та розсіяного випромінювання ($z(x,y)\bar{z}$ геометрія) дає змогу зменшити внесок двофононного $2TA(X)$ розсіяння і зробити Sn-Sn смугу більш вираженою (рис. 5.2б). Частоти та повні ширини у половині максимуму (ПШПМ) трьох експериментально спостережуваних фононних мод наведені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 Результати мікро КРС досліджуваних зразків.

| Зразок / фононна мода | Sn-Sn | | Sn-Ge | | Ge-Ge | |
|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | ω , cm^{-1} | Γ , cm^{-1} | ω , cm^{-1} | Γ , cm^{-1} | ω , cm^{-1} | Γ , cm^{-1} |
| Ge/Si | - | - | - | - | 302.2 | 2.8 |
| GeSn/Ge/Si (Sn=4%) | 186.6 | 43.7 | 264.4 | 12.8 | 301.8 | 3.5 |
| GeSn/Ge/Si (Sn=7%) | 180.2 | 52.1 | 259.7 | 23.2 | 297.8 | 5.0 |

Із ростом концентрації Sn у шарі GeSn всі три спостережувані моди КРС зміщувались у низькочастотну область (табл. 5.1). Оскільки на зсув частоти КРС у напівпровідникових сполуках впливає головним чином зміна складу та деформація, то зміна частоти Ge-Ge моди може бути представлена як сума змін, викликаних утворенням твердого розчину (композиційний вклад) та індукованих пружними деформаціями (деформаційний вклад):

$$\Delta\omega_{\text{Ge-Ge}} = \Delta\omega_{\text{alloy}} + \Delta\omega_{\text{strain}} \quad (5.1)$$

Для повністю релаксованих $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ сполук теоретично прогнозований у роботі [173] композиційний склад змінюється зі вмістом Sn як $\Delta\omega_{\text{alloy}} = -95.1x$. Для повністю напружених $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ шарів вирощених на Ge (001) теоретичний аналіз

передбачає наступну залежності для деформаційного вкладу: $\Delta\omega_{\text{strain}}=64.0x$ і для зміни частоти КРС Ge-Ge моди: $\Delta\omega_{\text{Ge-Ge}}=-31.1x$ [173].

Порівняння експериментальних та теоретично розрахованих частот Ge-Ge моди для повністю напружених і повністю релаксованих шарів у досліджуваних структурах $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ з показує, що шар зі вмістом Sn близько 4% повністю напружений, а шар 7% Sn – частково релаксований. Включення Sn викликає не тільки зсув ліній КРС, але і збільшення їх ПШНМ (таблиця 5.1). Останнє свідчить про загальне погіршення кристалічної якості GeSn шару.

Високороздільні симетричні карти розсіяння інтенсивності поблизу (004) вузла оберненого простору (КОП) та асиметричні КОП поблизу (113) відбиття представлені на рис. 5.3 та рис. 5.4. На КОП Ge/Si структур два інтенсивних максимуми відповідають відбиттям від кристалічної ґратки буферного шару Ge та Si підкладки. Поява GeSn відбиття для GeSn/Ge структур свідчить про утворення твердого розчину GeSn. Із симетричних КОП видно, що відносне уширення GeSn відбиття для шару із вмістом Sn 4% менше ($\Delta q_x=0,011 \text{ nm}^{-1}$, $\Delta q_y=0,016 \text{ nm}^{-1}$) ніж для шару із концентрацією Sn 7% ($\Delta q_x=0,026 \text{ nm}^{-1}$, $\Delta q_y=0,018 \text{ nm}^{-1}$). Це свідчить, що кристалічна якість GeSn шару погіршується із збільшенням концентрації Sn.

На симетричних (004) КОП спостерігається майже ідеальне вертикальне розташування піків Si і Ge, а також шару GeSn із 4% Sn, це означає, що кристалографічні площини типу (001) в цих шарах і в Si підкладці є паралельними. У той же час спостерігається зсув вздовж осі q_x відносно положення Ge максимуму відбиття GeSn шару із вмістом Sn 7%. Це свідчить про розорієнтацію (001) кристалографічних площин буферного шару Ge та шару $\text{Ge}_{0,93}\text{Sn}_{0,07}$. Цей ефект також проявляється на двох асиметричних (113) КОП, знятих при азимутальному повороті на 180° (рис. 5.4). На цих двох КОП піки від шару $\text{Ge}_{0,93}\text{Sn}_{0,07}$ зміщені у протилежних напрямках вздовж осі q_x відносно відбиття буферного шару Ge. Тобто взаємне положення відбиттів від Ge та $\text{Ge}_{0,93}\text{Sn}_{0,07}$ епітаксійного шару на КОП залежить від азимутального кута, при якому вимірювалась КОП. Це є результатом кристалографічного нахилу (001)

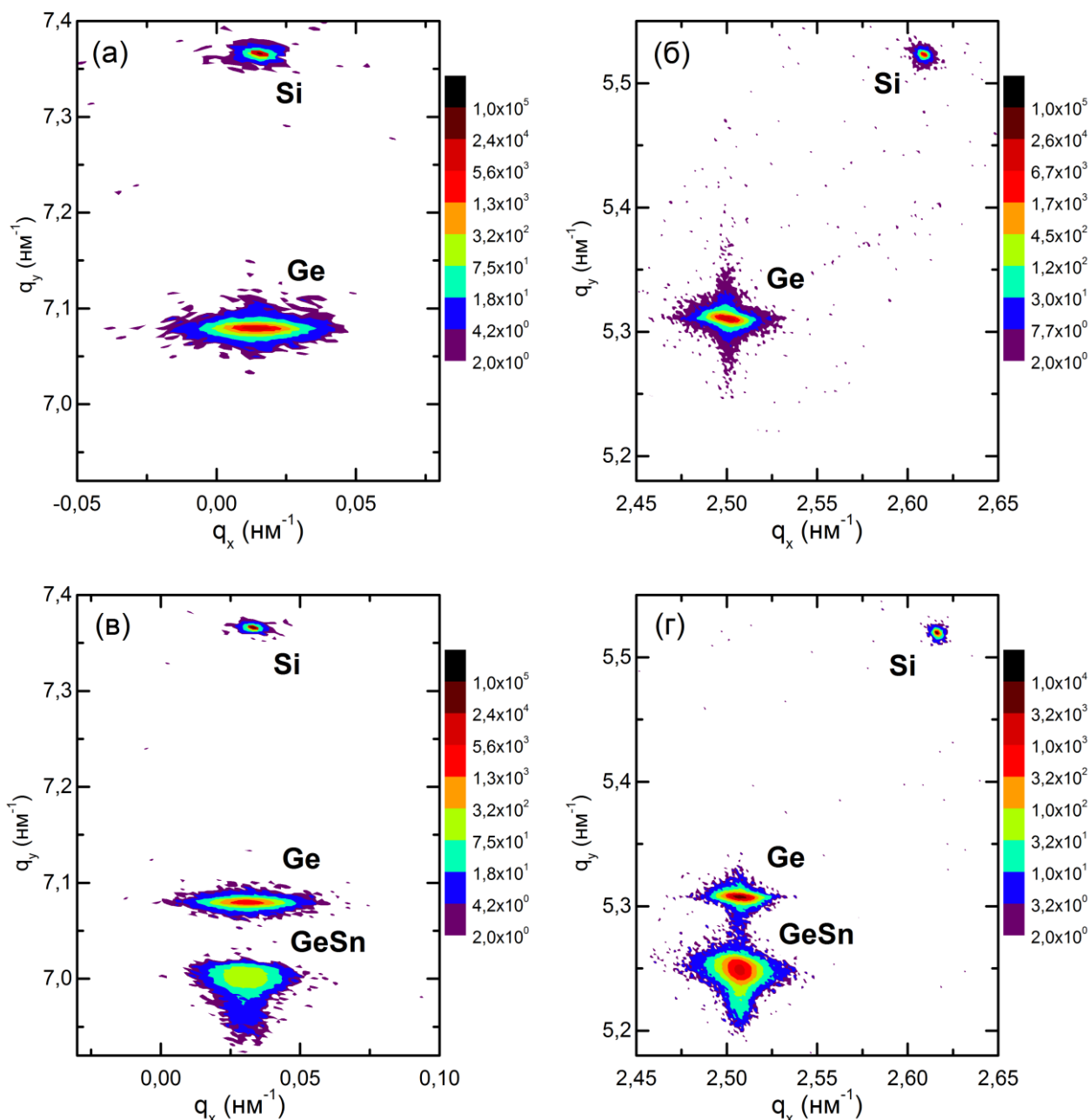


Рисунок 5.3 Симетричні КОП поблизу (004) відбиття (а), (б) та асиметричні КОП поблизу (113) (в), (г) для структури буферного шару Ge на Si підкладці (а), (в) та структури з шаром GeSn з вмістом Sn ~4% (б), (г). КОП для однакових відбиттів подані в одному масштабі.

площин $\text{Ge}_{0,93}\text{Sn}_{0,07}$ шару. Для симетричних КОП (з яких отримують тільки вертикальний параметр ґратки) це не так критично як для асиметричних, для яких положення відбиття на КОП залежить як латерального так і від вертикального параметра ґратки. При відсутності достатньої кількості експериментальних даних і беручи до уваги тільки одну асиметричну КОП можна зробити хибний висновок про релаксацію епітаксійного шару. Так з рисунку 5.4(г) видно, що положення відбиття від шару $\text{Ge}_{0,93}\text{Sn}_{0,07}$ зміщено

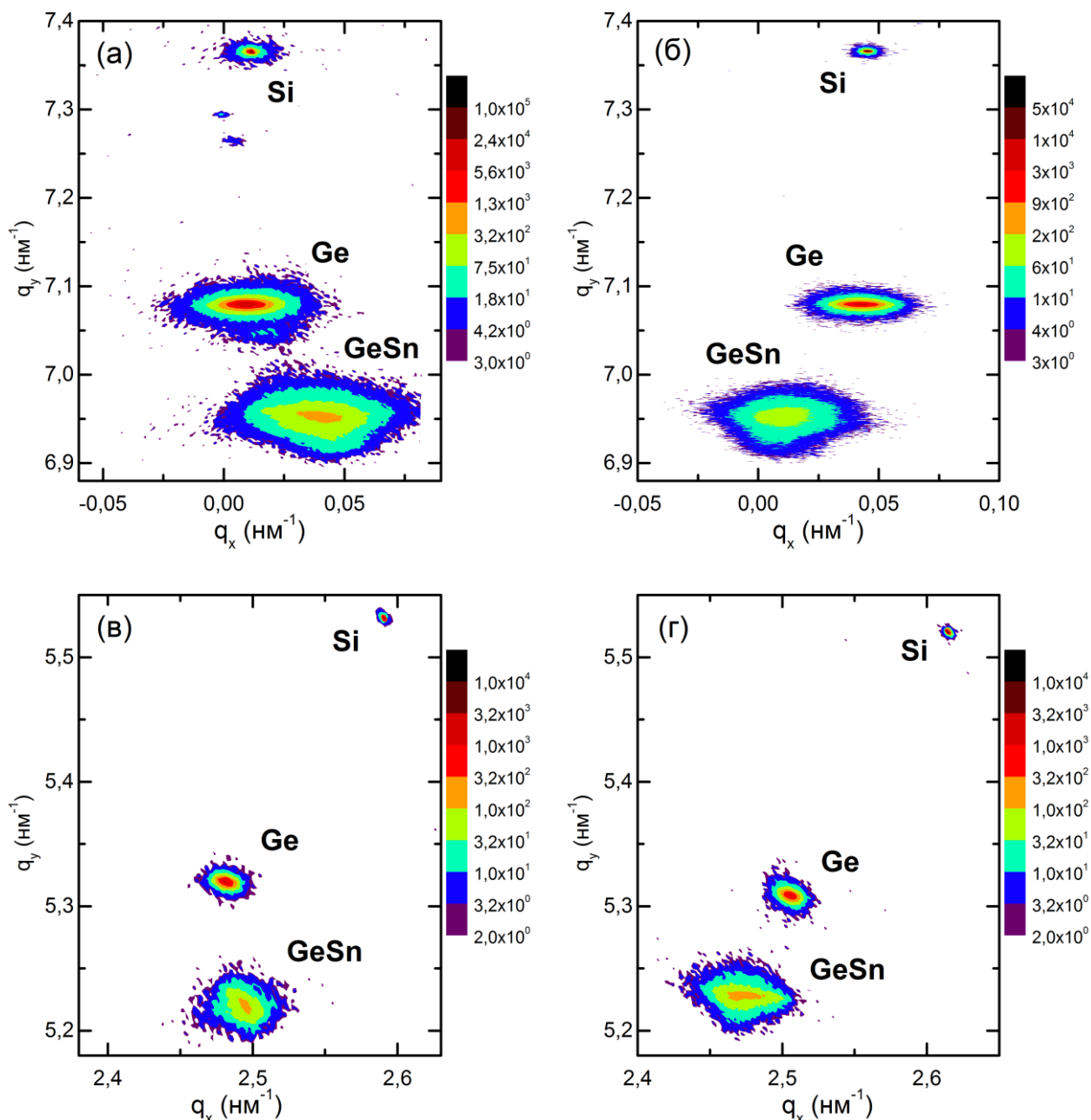


Рисунок 5.4 Симетричні КОП поблизу (004) відбиття (а), (б) та асиметричні КОП поблизу (113) (в), (г) для структури з шаром GeSn з вмістом Sn $\sim 7\%$, виміряні при азимутальному положенні 0° (а), (в) та 180° (б), (г). КОП для однакових відбиттів подані в одному масштабі.

вздовж осі q_x у сторону менших значень відносно положення Ge буферного шару. За відсутності кристалографічного нахилу це свідчило б що латеральний параметр GeSn шару більший ніж буферного шару Ge, тобто у значній мірі присутня релаксація структури. У той же час аналіз рисунку 5.4(в) дав би результат, що латеральний параметр ґратки GeSn шару менший ніж Ge буферного шару, що виглядає трохи дивним. Тобто для аналізу деформаційно-релаксаційного стану гетеросистем у яких присутній кристалографічний нахил

не достатньо використання однієї КОП. Для правильного аналізу параметрів ґратки потрібно використовувати дані як асиметричних так і симетричних КОП, що і було зроблено нижче.

Кристалографічних нахил площин епітаксійного шару зазвичай зустрічається у гетероструктурах із великою невідповідністю ґраток, при використанні розорієнтованих підкладок [69]. Для оцінки величини розорієнтації підкладки та кристалографічного нахилу епітаксійних шарів були виміряні 2D ω -ф мапи розсіяння інтенсивності (004) відбиття із азимутальним кроком 10° для Si, Ge та GeSn. Зміна положень максимуму відбиття у залежності від азимутального кута (рис. 5.5) має синусоїдальну залежність для всіх досліджених структур. Для Si підкладки, синусоїдальна залежність викликана розорієнтацією (001) кристалографічної площини, відносно поверхні. Значення кута розорієнтації Si підкладки визначається як амплітуда синусоїдальної кривої і знаходиться у межах $0,18^\circ$ - $0,4^\circ$ для різних зразків (табл. 5.2). Положення азимутальних залежностей для шарів Ge та $\text{Ge}_{0,96}\text{Sn}_{0,04}$ повторюють положення Si підкладки відповідної структури (Рис. 5.5). Амплітуди цих синусоїдальних залежностей (відповідають кутам розорієнтації) наведені у таблиці 5.2. Різниця кутів розорієнтації для шарів Ge, GeSn та Si підкладки визначає відносний нахил (001) кристалографічних площин одного шару відносно попереднього. Знайдений нахил для Ge та $\text{Ge}_{0,96}\text{Sn}_{0,04}$ шарів знаходиться у межах $0,002^\circ$ - $0,009^\circ$, що свідчить про близькість до паралельності (001) кристалографічних площин епітаксійних шарів та Si підкладки.

У той же час азимутальне положення максимуму кута розорієнтації для шару $\text{Ge}_{0,93}\text{Sn}_{0,07}$ зсунуто кут на близький до 90° відносно положень Ge буферного шару та Si підкладки (рис. 5.5в). Не дивлячись на те, що розорієнтація шару $\text{Ge}_{0,93}\text{Sn}_{0,07}$ ($\sim 0,162^\circ$) близька до значення Si підкладки ($\sim 0,195^\circ$) та Ge буферного шару ($\sim 0,201^\circ$), поворот осі нахилу спричинює кристалографічний нахил $\sim 0,2^\circ$ (001) площин $\text{Ge}_{0,93}\text{Sn}_{0,07}$ епітаксійного шару відносно (001) площин Ge буферного шару.

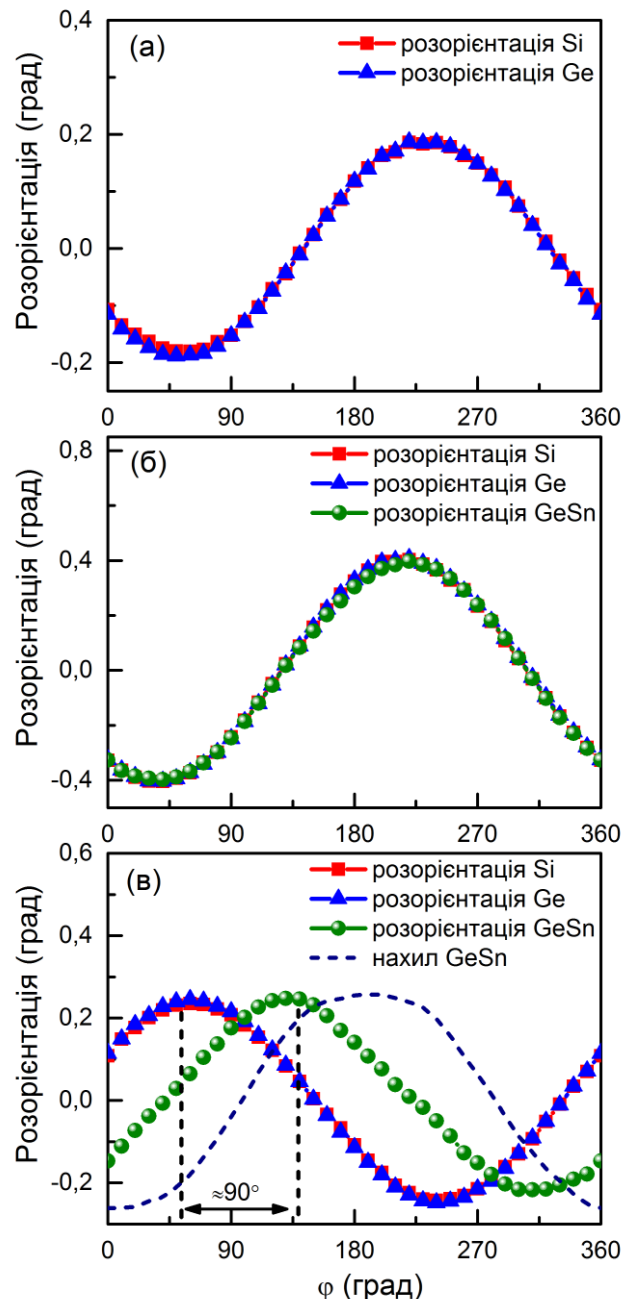


Рисунок 5.5 Розорієнтація (001) кристаліграфічних площин Si, Ge та GeSn для гетероструктур Ge/Si (а), $\text{Ge}_{0,96}\text{Sn}_{0,04}/\text{Ge}/\text{Si}$ (б) та $\text{Ge}_{0,93}\text{Sn}_{0,07}/\text{Ge}/\text{Si}$ (в). На рисунку (в) штриховою лінією зображено нахил (001) кристаліграфічних площин шару GeSn відносно відповідних площин Ge буферного шару.

Як розорієнтація так і кристаліграфічний нахил ускладнюють визначення параметрів ґратки епітаксійного шару, про що було сказано вище. Для мінімізації цього ефекту були використані симетрична (004) та асиметрична (113) КОП для розрахунку параметрів ґратки. Із симетричних (004) КОП параметр ґратки у напрямку перпендикулярному до площини поверхні (a_{\perp}) може бути розрахований за наступними співвідношеннями:

$$a_{\perp} = 4d_{004} \quad (5.2)$$

$$d_{004} = 1/Q \quad (5.3)$$

$$Q^2 = q_x^2 + q_y^2 \quad (5.4)$$

де d_{004} – міжплощинна відстань для (004) площин, Q – вектор оберненої ґратки, q_x та q_y – координати оберненого простору паралельно та перпендикулярно до поверхні відповідно.

Латеральні параметри ґратки (у напрямку паралельному до поверхні) (a_{\parallel}) можуть бути розраховані використовуючи отримане значення a_{\perp} та співвідношення міжплощинної відстані d_{hkl} для тетрагональної ґратки з індексами Міллера hkl :

$$d_{hkl}^2 = [h^2 + k^2 + l^2(a_{\parallel}/a_{\perp})^2]/a_{\parallel}^2 \quad (5.5)$$

де d_{113} отримана із асиметричної (113) КОП. Знайдені параметри ґраток a_{\parallel} та a_{\perp} разом із теоретичними значеннями для Si, Ge та GeSn представлені в таблиці 5.2. Параметри ґраток GeSn шару – a_{GeSn} для кожної концентрації Sn розраховані з використання закону Vegarda:

$$a_{\text{GeSn}} = (1 - x)a_{\text{Ge}} + xa_{\text{Sn}} \quad (5.6)$$

де a_{Ge} та a_{Sn} ідеальні параметри ґраток Ge та кубічного α -Sn відповідно.

Отримані параметри ґраток a_{\parallel} дещо менші ніж теоретичні значення. Це означає, що як Ge так і GeSn шари перебувають під деформацією біаксіального стиску, яка для Ge буферного шару складає $\sim 1 \times 10^{-3}$ і зростає із ростом концентрації Sn від $6,7 \times 10^{-3}$ для $\text{Ge}_{0,96}\text{Sn}_{0,04}$ шару до 1×10^{-2} для шару $\text{Ge}_{0,93}\text{Sn}_{0,07}$. У той же час вертикальні параметри ґратки (a_{\perp}) шару GeSn дещо більші від теоретично розрахованих, що свідчить про тетрагональну дисторсію кристалічної ґратки.

Ступінь релаксації шарів GeSn (R_{GeSn}) був розрахований використовуючи знайдені параметри ґратки GeSn ($a_{\parallel}^{\text{GeSn}}$) та ($a_{\parallel}^{\text{Ge}}$) Ge буферного шару за наступним відношенням:

$$R_{\text{GeSn}} = (a_{\parallel}^{\text{GeSn}} - a_{\parallel}^{\text{Ge}})/(a_{\parallel}^{\text{GeSn}} - a_{\parallel}^{\text{Ge}}) \times 100\% \quad (5.7)$$

Така сама процедура була виконана для і буферних шарів Ge, результати представлені в таблиці 5.2. Отримані результати свідчать, що буферні шари Ge майже повністю релаксовані, тоді як шари GeSn частково релаксовані. Релаксація GeSn зростає від 8% для шару з вмістом Sn 4% до 14% коли вміст Sn досягає 7%. Зростання релаксації узгоджується із великою напівшириною дифракційного піку від GeSn шару із вмістом Sn 7%.

Таблиця 5.2 Експериментально отримані значення кутів розорієнтації та кристалографічного нахилу разом із теоретичними оціненими (Нагаї), а також експериментальні і теоретичні значення параметрів ґратки паралельно та перпендикулярно інтерфейсу та ступінь релаксації.

| Структура | Шар | Розорієнтація, град | Нахил, град | Нахил (Нагаї), град | a_{\perp} , Å | a_{\parallel} , Å | a_{teot} , Å | R, % |
|--------------------|------|---------------------|-------------|---------------------|-----------------|---------------------|----------------|------|
| Ge/Si | Si | 0.1833 | - | - | 5.4304 | 5.4301 | 5.431 | - |
| | Ge | 0.1876 | 0.004 | 0.0073 | 5.6503 | 5.6468 | 5.658 | 95 |
| GeSn/Ge/Si (Sn=4%) | Si | 0.4036 | - | - | 5.4304 | 5.4276 | 5.431 | - |
| | Ge | 0.4055 | 0.002 | 0.0164 | 5.6505 | 5.6495 | 5.658 | 96 |
| | GeSn | 0.397 | -0.008 | 0.0045 | 5.7132 | 5.6529 | 5.69124 | 8 |
| GeSn/Ge/Si (Sn=7%) | Si | 0.1951 | - | - | 5.4308 | 5.4261 | 5.431 | - |
| | Ge | 0.2014 | 0.006 | 0.0079 | 5.6499 | 5.6488 | 5.658 | 97 |
| | GeSn | 0.1622 | -0.211 | 0.0035 | 5.7518 | 5.6583 | 5.71617 | 14 |

Крім релаксації, шари GeSn характеризуються нахилом кристалічної ґратки, як було сказано вище, відносно відповідних площин підкладки. Як правило розглядають дві причини кристалографічного нахилу епітаксійних структур з великим невідповідностями кристалічної ґратки: (I) пружня деформація, викликана сходинками на поверхні підкладки і (II) вклад дислокацій невідповідності з векторами Бюргерса нахиленими до поверхні росту [174].

Нахил першого типу, так званий нахил Нагаї, є простим геометричним наслідком невідповідності параметрів ґраток та сходинок на ростовій поверхні [78]. Модель базується на двомірному рості шару, який починається на поверхневих сходинках. Епітаксійний шар вважається тетрагонально спотвореним, а його параметри ґратки змінюється від a_s (параметр ґратки підкладки) до a_{\perp} (параметри ґратки епітаксійного шару у напрямку росту) вздовж довжини однієї поверхневої сходинки. Це спричинює кристалографічний нахил $\Delta\alpha$ епітаксійного шару, який може бути розрахований з рівнянн:

$$\tan\Delta\alpha = (a_{\perp} - a_s)/a_s \times \tan\varphi \quad (5.8)$$

де φ кут розорієнтації поверхні. Розрахований нахил Нагаї для шарів Ge та GeSn поданий у таблиці 5.2 узгоджується із значеннями отриманими за допомогою ВРХД, за винятком шару GeSn із вмістом Sn 7%. В останньому випадку відносний нахил кристалографічних площин епітаксійного шару та підкладки ($\sim 0,2^\circ$) значно більший ніж теоретично розрахований використовуючи модель Нагаї ($\sim 0,0035^\circ$).

Модель Нагаї передбачає, що напрямок кристалографічного нахилу може буде протилежний до напрямку розорієнтації підкладки у випадку $a_{\perp} > a_s$ (додатній нахил) та співпадати із напрямком розорієнтації для $a_{\perp} < a_s$ (від'ємний нахил). Згідно теорії Нагаї, у всіх досліджених структурах має спостерігатися додатній нахил як для Ge так і для GeSn шарів. Тому можна припустити, що нахил кристалографічних площин шарів GeSn спричинений іншим механізмом, згаданим вище, тобто генерацією дислокацій невідповідності.

Нахил (001) кристалографічних площин ґраток типу алмаза чи цинкової обманки часто пов'язаний з нерівномірним утворенням 60° дислокацій вздовж двох [110] напрямків на поверхні. Ці дислокації мають гвинтову складову та складову нахилу разом із компонентом невідповідності, який забезпечує рушійну силу для виникнення таких дислокацій. У випадку ідеально зорієнтованих поверхонь гвинтові та компоненти нахилу не відіграють ролі, так як всі можливі дислокації генеруються у еквівалентній кількості, то гвинтові та

компоненти нахилу нівелюються, залишаються тільки компоненти невідповідності [175]. Розорієнтація викликає зменшення величини бар'єру активації однієї з систем ковзання порівняно з ідеально орієнтованою підкладкою [175]. Формування мережі дислокацій переважної орієнтації із певним компонентом нахилу викликає кристалографічний нахил епітаксійного шару. Якщо нахил спричинений дислокаціями невідповідності, тоді кут нахилу залежить не тільки від розорієнтації підкладки та величини невідповідності параметрів ґратки, але також і від механізму та ступеню релаксації [175].

Поворот кристалографічного нахилу передбачається тільки у випадку коли напрямок розорієнтації не еквівалентний $[110]$ і підкладка або епітаксійний шар (чи обоє з них) є полярними [74]. Тому поворот кристалографічного нахилу не очікується для шарів Ge вирощених на Si навіть якщо підкладка розорієнтована у напрямку $[100]$. Поворот напрямку кристалографічного нахилу спостерігався у структурах із великими невідповідностями кристалічної ґратки, таких як шари InP [66], ZnSe, ZnTe і CdZnTe [72] вирощені на GaAs підкладках, шари BiFeO_3 на підкладці SrTiO_3 [64], та ін. До цього часу не існує загальної теорії, що описує механізм повороту кристалографічного нахилу. Для структур InP/GaAs повороту кристалографічного нахилу пояснюється температурно-залежною анізотропією початку 3D росту, вважається, що це обумовлене анізотропією довжини дифузії атомів In вздовж ортогональних $[110]$ напрямків [66]. Встановлено, що чим нижче температура зародження, тим більший поворот кристалографічного нахилу.

Виявлений поворот кристалографічного нахилу також спостерігається для структури з великою невідповідністю кристалічної ґратки, вирощеної при низькій температурі. Але результати ДШЕ показують відсутність режиму 3D росту, у той же час спостерігається утворення фасеток. Крім того, ступінь релаксації GeSn шару відносно низький, що означає низьку густину дислокації. Було показано, що поверхнева морфологія плівок $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ з вмістом Sn $x < 0,09$, вирощених на Ge (001) підкладках при низьких температурах контролюється кінетикою шорсткістю поверхні [167]. Це обумовлене наявністю бар'єрів Ерліха

для міграції адатомів через сходинки на ростових поверхнях і призводить до фасетування поверхні з збільшенням товщини плівки. При високих концентраціях Sn ($x > 0,09$) еволюція морфології поверхні визначається деформаційно-індукованою шорсткістю, яка призводить до когерентного 3D росту острівців, що є причиною часткової релаксації та дилатації епітаксійного шару [167]. Можна припустити, що поворот кристалографічного нахилу, який спостерігається для шару $\text{Ge}_{0,93}\text{Sn}_{0,07}$ викликаний головним чином локальним нахилом через фасетування поверхні. Що може бути викликаним анізотропією розподілу дислокацій у шарі. Проте не можна виключати, що анізотропія початкових процесів росту і релаксації деформації не дає свій внесок в спостережений ефект.

5.4 Висновки до розділу 5

Структурні властивості шарів $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ з вмістом Sn $x=0,04$ та $x=0,07$ досліджені за допомогою ВРХД, ВНМС та КРС. Формування твердого розчину GeSn підтверджено ВРХД та КРС. Зокрема у спектрах КРС GeSn шарів спостерігалися Sn-Sn, Sn-Ge та Ge-Ge моди. Положення спостережених мод відображають зміни складу та деформацій у шарах $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. ВНМС показала досить рівномірний розподіл Sn у шарах GeSn. Показано, що використання однієї асиметричної КОП не дозволяє точно визначити релаксаційний стан гетероструктур із присутнім кристалографічним нахилом. Використовуючи симетричні та асиметричні КОП ВРХД знайдено параметри ґраток, ступінь релаксації, розорієнтацію та кристалографічний нахил (001) площин. Показано, що буферний шар Ge майже повністю релаксований у той час як шари GeSn напружені (ступінь релаксації не перевищує 14% для $x=0,07$). Нахил кристалографічних площин шарів Ge та $\text{Ge}_{0,96}\text{Sn}_{0,04}$ ($<0,01^\circ$) добре узгоджується з теорією Нагаї для слабо розорієнтованих поверхонь ($0,2^\circ$ - $0,4^\circ$). Для шару $\text{Ge}_{0,93}\text{Sn}_{0,07}$ спостерігається кристалографічний нахил близько $0,2^\circ$, що в основному викликаний поворотом осі нахилу на кут близький до 90° відносно напрямку розорієнтації підкладки. Зроблено припущення, що поворот кристалографічного нахилу обумовлений, головним чином локальним нахилом через фасетування поверхні, що викликає анізотропію розподілу дислокацій у шарі.

ВИСНОВКИ

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

1. Використання різних схем дифракції, аналізу КОП та напівширин на половині максимумів X-променевих дифракційних профілів дало можливість визначити густини дислокацій та рівні релаксації в епітаксійних GaN/AlN БШС. Хороша кореляція результатів різних методів довели адекватність вибору експериментальних схем для розрахунку структурної якості AlN/GaN БШС.

2. Встановлено, що релаксація плівок, як правило, зростає зі збільшенням числа періодів; в той час як додатковий розгляд питання про нахили Нагаї на кожному інтерфейсі може пояснити малу релаксацію для 5-періодних НГ, які вважаються повністю напруженими відносно підкладки. Крім того, встановлено перехід до іншого механізму релаксації при перевищенні критичної товщини релаксації, тобто різке падіння щільності ям і пов'язаних з ними пронизуючих дислокацій для 20-періодних НГ і збільшення числа спостережуваних тріщин.

3. Дослідження надграток, що складаються з симетричних шарів GaN і AlN методами X-променевої дифракції і АСМ показало, що механізм росту змінюється із збільшенням співвідношення товщини яма-бар'єр від стовпцевого до планарного росту 2D шарів. На поверхнях всіх зразків спостерігається висока щільність тріщин та/або проникаючих дислокацій, а також їх кореляція з товщинами шарів НГ та залишковими напруженнями.

4. Методами X-променевої рефлектометрії і дифрактометрії досліджено структурні характеристики плівок Au і пор-Au. Визначено їх основні структурні параметри: пористість, товщину, шорсткість. Показано відсутність вертикальної кореляції шорсткості для структур, отриманих імпульсним

лазерним осадженням. Методом X-променевої дифрактометрії встановлено наявність напружень стиску в наночастинках золота, котрі приводять до зміни усередненого параметра густини речовини. Врахування цієї обставини дало можливість коректувати параметр пористості, визначений методом X-променевої рефлектометрії шляхом заміни табличного значення густини на значення, отримане з дифрактометрії.

5. Показано, що для AlN/GaN НГ, які є повністю напружені на GaN-буфері, шари AlN-бар'єрів знаходяться під напругою розтягу $\sim 2.4\%$, котра релаксує вище критичної товщини НГ до рівноважного значення. Рівноважні напруження у бар'єрних шарах зменшуються із зменшенням співвідношення товщин яма-бар'єр, що передбачає більш високий ступінь їх релаксації.

6. Встановлено, що тенденція зміни густини ПД, отримана з АСМ добре корелює зі зміною щільності ПД гвинтового типу отриманих з ВРХД. Розбіжність в абсолютних значеннях можна пояснити тим, що АСМ дає густину обох гвинтових і крайових компонент ПД, а з ВРХД визначена лише густина гвинтових ПД. Крім того, розтріскування структури може впливати на повну ширину на половині максимуму профілю ВРХД, що буде впливати на точність визначення густини дислокацій отриманих із ВРХД.

7. Вплив деформації і співвідношення товщин яма/бар'єр на перебіг рекомбінаційних процесів в квантових ямах $Al_{0,1}Ga_{0,9}N/GaN$ структур було досліджено за допомогою ВРХД, КРС і фотолюмінесценції. Були розраховані значення поляризаційних полів, щільність поляризаційних зарядів і позиції рівнів енергії для оптичних переходів всередині квантових ям. Встановлено, що деформація стиску в буферних шарах, а також у шарах структур з багатьма квантовими ямами з низьким вмістом Al в бар'єрі призводить до ситуації, коли п'єзоелектричні поля мають однаковий знак в ямі і бар'єрних шарах. В результаті цього рекомбінація донорно-акцепторних пар домінує над переходами між електронними і дірковими станами в квантовій ямі.

8. Можливість регулювати величину і напрямок поляризації відкриває шлях для поляризаційної інженерії в галузі електроніки на основі III-нітридів.

Можна спрогнозувати, що контроль рівня напруг у буферних шарах і в шарах БШС може створити рівні по величині і протилежні за напрямом спонтанну і п'єзоелектричну поляризації, наприклад, для досягнення результату аналогічного використанню неполярних площин.

9. При дослідженні структурних і оптичних властивостей шарів $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ з $x = 0,04$ і $0,07$ за допомогою ВРХД, ВНМС і КРС було *встановлено*, що шари Ge майже повністю релаксовані, в той час як шари GeSn напружені (ступінь релаксації не перевищує 14% при $x = 0,07$). Кут нахилу Ge і GeSn площин кристалічної ґратки виявляється малим ($0,01^\circ$), що добре узгоджується з очікуваним значенням згідно механізму Нагаї для підкладки з розорієнтацією ($0,2-0,4^\circ$). Для плівок $\text{Ge}_{0,93}\text{Sn}_{0,07}$ присутній кристалографічний нахил близько $0,2^\circ$ обумовлений в основному поворотом осі нахилу на кут 90° по відношенню до розорієнтації підкладки. Поворот осі нахилу в основному обумовлений локальними нахилами поверхні внаслідок утворення фасеток, викликаних анізотропією розподілу дислокацій в шарі.

Таким чином, представлено методи для ефективного вимірювання деформаційного стану, розподілів концентрації та типу дефектів в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ НГ та плівках на основі лабораторної X-променевої дифракції. Дані підходи можуть бути використані для визначення інтервалів загальної товщини НГ при формуванні високоякісних когерентних кристалічних структур. Також вони вказують на можливий товщинний інтервал росту для зменшення пронизуючих дислокацій шляхом контрольованої релаксації епітаксійних шарів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] H. Morkoç, *et al.*, “Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies”, *J. Appl. Phys.*, vol. 76, no. 3, pp. 1363–1398, 1994.
- [2] S.J. Pearton, F. Ren, A.P. Zhang, and K.P. Lee, “Fabrication and performance of GaN electronic devices”, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 30, no. 3, pp. 55–212, 2000.
- [3] S. J. Pearton and C. P. Kuo, “GaN and related materials for device applications”, *MRS Bull.*, vol. 22, no. 2, pp. 17–21, 1997.
- [4] S. Nakamura *et al.*, “InGaN multi-quantum-well-structure laser diodes with cleaved mirror cavity facets”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, no. 2B, pp. L217–L220, 1996.
- [5] S. Nakamura *et al.*, “InGaN multi-quantum-well structure laser diodes grown on MgAl₂O₄ substrates”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 15, pp. 2105–2107, 1996.
- [6] H. Morkoç, “Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, Materials Properties, Physics and Growth”, Berlin: Wiley-VCH, 2009.
- [7] M. Beeler, E. Trichas and E. Monroy, “III-nitride semiconductors for intersubband optoelectronics: a review”, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 7, 74022, 2013.
- [8] Y. Kotsar, E. Monroy, Chapter: “Infrared emitters made from III-nitride semiconductors, In book: “Nitride semiconductor light-emitting diodes (LEDs) materials, technologies and applications”, pp. 533–565, 2014.

- [9] M. Tchernycheva *et al.*, “Systematic experimental and theoretical investigation of intersubband absorption in GaN/AlN quantum wells”, *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 12, 125347, 2006.
- [10] E. Monroy *et al.*, “Latest developments in GaN-based quantum devices for infrared optoelectronics”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 19, no. 8–9, pp. 821–827, 2008.
- [11] A. Vardi *et al.*, “Near infrared quantum cascade detector in GaN/AlGaN/AlN heterostructures”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 1, 011112, 2008.
- [12] Y. Li, A. Bhattacharyya, C. Thomidis, T.D. Moustakas and R. Paiella, “Ultrafast all-optical switching with low saturation energy via intersubband transitions in GaN/AlN quantum-well waveguides”, *Opt. Express*, vol. 15, no. 26, pp. 17922–17927, 2007.
- [13] P. Bhattacharya ed., “Properties of III-V Quantum Wells and Superlattices” London: INSPEC, 1996.
- [14] R. Tsu, “Superlattices to nanoelectronics”, London: Elsevier, 2011.
- [15] H. Machhadani *et al.*, “GaN/AlGaN intersubband optoelectronic devices”, *New J. Phys.*, vol. 11, no. 12, 125023, 2009.
- [16] P. K. Kandaswamy *et al.*, “GaN/AlN short-period superlattices for intersubband optoelectronics: A systematic study of their epitaxial growth, design, and performance”, *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 9, 093501, 2008.
- [17] H. Haratizadeh *et al.*, “Optical observation of discrete well width fluctuations in wide band gap III-nitride quantum wells”, *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 244, no. 5, pp. 1727–1734, 2007.
- [18] E. Valcheva *et al.*, “Influence of well-width fluctuations on the electronic structure of GaN/Al_xGa_{1-x}N multiquantum wells with graded interfaces,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 112, no. 2, pp. 395–400, 2007.

- [19] F. Natali, Y. Cordier, J. Massies, S. Vezian, B. Damilano and M. Leroux, “Signature of monolayer and bilayer fluctuations in the width of (Al,Ga)N/GaN quantum wells”, *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 3, 035328, 2009.
- [20] M. Gallart *et al.*, “Reduction of carrier in-plane mobility in group-III nitride based quantum wells: the role of internal electric fields”, *Phys. Status Solidi Appl. Res.*, vol. 183, no. 1, pp. 61–66, 2001.
- [21] L. Lahourcade *et al.*, “Interband and intersubband optical characterization of semipolar (112-2)-oriented GaN/AlN multiple-quantum-well structures”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 11, 111906, 2008.
- [22] N. Iizuka, K. Kaneko and N. Suzuki, “Near-infrared intersubband absorption in GaN/AlN quantum wells grown by molecular beam epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 10, pp. 1803–1805, 2002.
- [23] E.A. DeCuir Jr. *et al.*, “Near-infrared wavelength intersubband transitions in GaN/AlN short period superlattices”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 15, pp. 10–12, 2006.
- [24] D. Hofstetter *et al.*, “Photodetectors based on intersubband transitions using III-nitride superlattice structures,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 17, 174208, 2009.
- [25] V. Kladko *et al.*, “Effect of strain-polarization fields on optical transitions in AlGaIn/GaN multi-quantum well structures”, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 76, pp. 140–145, 2016.
- [26] P.K. Kandaswamy, C. Bougerol, D. Jalabert, P. Ruterana, and E. Monroy, “Strain relaxation in short-period polar GaN/AlN superlattices”, *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 1, 013526, 2009.
- [27] C. Wood and D. Jena, “Polarization effects in semiconductors: from ab initio theory to device applications,” Springer Science & Business Media, p. 515, 2007.

- [28] V. Kladko *et al.*, “Substrate effects on the strain relaxation in GaN/AlN short-period superlattices”, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, 289, 2012.
- [29] V.P. Kladko *et al.*, “Influence of template type and buffer strain on structural properties of GaN multilayer quantum wells grown by PAMBE, an x-ray study”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 2, p. 025403, 2010.
- [30] N. Itoh, J.C. Rhee, T. Kawabata and S. Koike, “Study of cracking mechanism in GaN/ α -Al₂O₃ structure”, *J. Appl. Phys.*, vol. 58, no. 5, pp. 1828–1837, 1985.
- [31] A. V Kuchuk *et al.*, “The peculiarities of strain relaxation in GaN/AlN superlattices grown on vicinal GaN (0001) substrate: comparative XRD and AFM study”, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, 252, 2016.
- [32] A.D. Bykhovski, B.L. Gelmont and M.S. Shur, “Elastic strain relaxation and piezoeffect in GaN-AlN, GaN-AlGaN and GaN-InGaN superlattices”, *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 9, p. 6332–6338, 1997.
- [33] A.V. Kuchuk *et al.*, “Mechanism of strain-influenced quantum well thickness reduction in GaN/AlN short-period superlattices”, *Nanotechnology*, vol. 25, no. 24, 245602, 2014.
- [34] A. Chatterjee, “Structure Property Correlations for Nanoporous Materials”, Boca Raton: CRC Press, 2010.
- [35] М.Л. Дмитрук, С.З. Малинич, “Поверхневі плазмонні резонанси та їх прояви у оптичних властивостях наноструктур благородних металів,” *Український фізичний журнал*, Т. 9, № 1, сс. 3–37, 2014.
- [36] M.I. Stockman, “Nanoplasmonics: The physics behind the applications”, *Phys. Today*, vol. 64, no. 2, pp. 39–44, 2016.
- [37] N. Sardana, F. Heyroth and J. Schilling, “Propagating surface plasmons on nanoporous gold”, *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 29, no. 7, pp. 1778–1783, 2012.

- [38] E.B. Kaganovich *et al.*, “Polarization properties of porous gold and silver films”, *Opt. Spectrosc.*, vol. 110, no. 4, pp. 513–521, 2011.
- [39] В.П. Кладько, “Рефлектометричні дослідження нанопористих плівок з масивом наночастинок золота”, *Український фізичний журнал*, Т. 59, № 9, сс. 917–924, 2014.
- [40] M.O. Stetsenko *et al.*, “Surface plasmon’s dispersion properties of porous gold films”, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, 116, 2016.
- [41] S.P. Rudenko *et al.*, “Diagnostic of surface plasmons resonances in nanosized gold films by modulation polarization spectroscopy”, *Plasmonics*, vol. 11, no. 2, pp. 557–563, 2016.
- [42] V.V Strelchuk *et al.*, “Optical characterization of SERS substrates based on porous Au films prepared by pulsed laser deposition”, *Journal of Nanomaterials*, vol. 16, no. 1, 84, 2015.
- [43] G. Rios, G. Centi and N. Kanellopoulos, “Nanoporous Materials for Energy and the Environment”, Boca Raton: Pan Stanford, 2012.
- [44] G. Lu and X. Zhao, “Nanoporous Materials: Science and Engineering”, London: Imperial College Press, 2004.
- [45] S.B. JENKINS, “Nanoporous Materials: Types, Properties and Uses”, New York: Nova Science Publishers Inc., 2010.
- [46] А. И. Гудыменко *и другие*, “Исследование плазмонных пленочных наноструктур золота методами рентгеновской рефлектометрии и дифрактометрии”, *Металлофизика и новейшие технологии*, Т. 37, № 9, сс. 1215–1223, 2015.
- [47] T. Nakamura and S. Hayashi, “Enhancement of dye fluorescence by gold nanoparticles: Analysis of particle size dependence”, *Japanese J. Appl. Physics*, vol. 44, no. 9R, pp. 6833–6837, 2005.

- [48] M.R. Baklanov and K. Maex, “Porous low dielectric constant materials for microelectronics”, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 364, no. 1838, pp. 201–215, 2006.
- [49] C. Wongmanerod, S. Zangoie and H. Arwin, “Determination of pore size distribution and surface area of thin porous silicon layers by spectroscopic ellipsometry”, *Applied Surface Science*, vol. 172, no. 1, pp. 117–125, 2001.
- [50] K. Kaneko and K. Katsumi, “Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts”, *J. Memb. Sci.*, vol. 96, no. 1–2, pp. 59–89, 1994.
- [51] H. Geza and K. Kawazoe, “Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon”, *J. Chem. Eng. Jpn.*, vol. 16, no. 6, pp. 470–475, 1983.
- [52] D.W. Gidley *et al.*, “Determination of pore-size distribution in low-dielectric thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 10, pp. 1282–1284, 2000.
- [53] H.G. Peng, R.S. Vallery, M. Liu, M. Skalsey and D.W. Gidley, “Depth-profiled positronium annihilation lifetime spectroscopy on porous films”, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 300, no. 1, pp. 154–161, 2007.
- [54] A. Mockute *et al.*, “Synthesis and characterization of arc deposited magnetic (Cr, Mn)₂AlC MAX phase films”, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 8, no. 5, pp. 420–423, 2014.
- [55] B. Yuan *et al.*, “Self-assembly of highly oriented lamellar nanoparticle-phospholipid nanocomposites on solid surfaces”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 37, pp. 11332–11333, 2007.
- [56] D. Buttard, P. Gentile and H. Renevier, “Grazing Incidence X-ray Diffraction investigation of strains in silicon nanowires obtained by gold catalytic growth”, *Surf. Sci.*, vol. 605, no. 5, pp. 570–576, 2011.

- [57] R. Jede *et al.*, “Quantitative depth profile and bulk analysis with high dynamic range by electron gas sputtered neutral mass spectrometry”, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 6, no. 4, pp. 2271–2279, 1988.
- [58] V.R. Deline, W. Katz, C.A. Evans and P. Williams, “Mechanism of the SIMS matrix effect”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 33, no. 9, pp. 832–835, 1978.
- [59] A. Wucher, F. Novak and W. Reuter, “Relative elemental sensitivity factors in secondary neutral mass spectrometry”, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 6, no. 4, pp. 2265–2270, 1988.
- [60] P. Eaton, P. West, “Atomic Force Microscopy”, New York: Oxford University Press Inc., 2010.
- [61] S.K. Jana *et al.*, “High-resolution X-ray diffraction analysis of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ on sapphire multilayer structures: Theoretical, simulations, and experimental observations”, *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 17, 174507, 2014.
- [62] О. Єфанов, В. Кладько, В. Мачулін, та В. Молодкін, “Динамічна дифракція X-променів у багатошарових структурах”, Київ: Наукова думка, 2008.
- [63] P. Kidd, “XRD of Gallium Nitride and related compounds: strain composition and layer thickness”, Panalytical: Almelo, Netherlands, 2009.
- [64] R.J. Sichel *et al.*, “Anisotropic relaxation and crystallographic tilt in BiFeO_3 on miscut SrTiO_3 (001)”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 5, 051901, 2010.
- [65] L. Wang *et al.*, “Crystallographic tilting of AlN/GaN layers on miscut Si (111) substrates”, *Mater. Lett.*, vol. 115, pp. 89–91, 2014.
- [66] F. Riesz, K. Lischka, K. Rakennus, T. Hakkarainen and A. Pesek, “Tilting of lattice planes in InP epilayers grown on miscut GaAs substrates: the effect of initial growth conditions”, *J. Cryst. Growth*, vol. 114, no. 1–2, pp. 127–132, 1991.

- [67] J. Pernot, E. Bustarret, M. Rudziński, P.R. Hageman and P.K. Larsen, “Strain relaxation in GaN grown on vicinal 4H-SiC(0001) substrates”, *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 3, 033536, 2007.
- [68] M. Krysko, J.Z. Domagala, R. Czernecki and M. Leszczynski, “Triclinic deformation of InGaN layers grown on vicinal surface of GaN (00.1) substrates”, *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 11, 113512, 2013.
- [69] F. Riesz, “Crystallographic tilting in high-misfit (100) semiconductor heteroepitaxial systems”, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 14, no. 2, pp. 425–430, 1996.
- [70] J. Sinsheimer, “Engineering enhanced piezoelectric response in ferroelectric superlattices”, Thesis, State University of New York at Stony Brook, 2012.
- [71] A.R.A. Zauner *et al.*, “Homo-epitaxial growth on the N-face of GaN single crystals: The influence of the misorientation on the surface morphology”, *J. Cryst. Growth*, vol. 240, no. 1, pp. 14–21, 2002.
- [72] A. Pesek, K. Hingerl, F. Riesz and K. Lischka, “Lattice misfit and relative tilt of lattice planes in semiconductor heterostructures”, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 7, pp. 705–708, 1991.
- [73] Bojan Miljevic, “Characterization of growth and real structure of nitride based semiconductor devices by use of synchrotron radiation”, Thesis, Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, 2012.
- [74] F. Riesz, “Rotated tilting in lattice-mismatched heteroepitaxial systems”, *J. Cryst. Growth*, vol. 140, no. 1–2, pp. 213–218, 1994.
- [75] X.R. Huang, J. Bai, M. Dudley, R.D. Dupuis and U. Chowdhury, “Epitaxial tilting of GaN grown on vicinal surfaces of sapphire”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 21, 211916, 2005.
- [76] H.F. Liu, L. Zhang, S.J. Chua and D.Z. Chi, “Crystallographic tilt in GaN-on-Si (111) heterostructures grown by metal-organic chemical vapor deposition”, *J.*

- Mater. Sci.*, vol. 49, no. 9, pp. 3305–3313, 2014.
- [77] A.S. Nikolenko *et al.*, “Structural and optical study of strain relaxation in $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ layers grown on Ge/Si(001) by molecular beam epitaxy”, *Thin Solid Films*, vol. 613, pp. 68–74, 2015.
- [78] H. Nagai, “Structure of vapor-deposited $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ crystals”, *J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 9, pp. 3789–3794, 1974.
- [79] S. Ernst, “Advances in Nanoporous Materials”, Amsterdam: Elsevier, 2009.
- [80] Eric C. Le Ru and Pablo G. Etchegoin, “Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects”, Elsevier Ltd, 2009.
- [81] S.N. Terekhov *et al.*, “A comparative study of surface-enhanced Raman scattering from silver-coated anodic aluminum oxide and porous silicon”, *J. Raman Spectrosc.*, vol. 42, no. 1, pp. 12–20, 2011.
- [82] Yu Fang *et al.*, “Simultaneous excitation of propagating and localized surface plasmon resonance in nanoporous gold membranes”, *Anal. Chem.*, vol. 78, no. 20, pp. 7346–7350, 2006.
- [83] J. Perrière, E. Millon and E. Fogarassy eds., “Recent advances in laser processing of materials”, Elsevier, 2006.
- [84] N.R. Agarwal, F. Neri, S. Trusso, A. Lucotti and P.M. Ossi, “Au nanoparticle arrays produced by Pulsed Laser Deposition for Surface Enhanced Raman Spectroscopy”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 23, pp. 9148–9152, 2012.
- [85] http://www.mpip-mainz.mpg.de/~johanns/ak_knoll_Software.htm.
- [86] C. Solliard and M. Flueli, “Surface stress and size effect on the lattice parameter in small particles of gold and platinum”, *Surf. Sci.*, vol. 156, pp. 487–494, 1985.
- [87] Е.Б. Долгушева, В.Ю. Трубицын, “Влияние размера и формы свободных наночастиц на локальные изменения параметра решетки и структурную

- стабильность ОЦК-Zr и Fe”, *Физика Твердого Тела*, vol. 52, no. 6, pp. 1163–1171, 2010.
- [88] Jean Daillant and Alain Gibaud eds., “X-Ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications”, Berlin: Springer, 2009.
- [89] V.P. Kladko *et al.*, “Modelling of X-ray diffraction curves for GaN nanowires on Si(111)”, *J. Cryst. Growth*, vol. 401, pp. 347–350, 2014.
- [90] H. Stanchu *et al.*, “High-resolution X-ray diffraction analysis of strain distribution in GaN nanowires on Si(111) substrate”, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 10, no. 1, 51, 2015.
- [91] Mitra Dutta and Michael A. Stroscio eds., “Advanced Semiconductor Heterostructures: Novel Devices, Potential Device Applications and Basic Properties”, Chicago: World Scientific, 2003.
- [92] Henry Ehrenreich and David Turnbull eds., “Solid State Physics. Semiconductor Heterostructures and Nanostructures: Advances in Research and Applications”, New York: Academic Press, Inc., 1991.
- [93] Fedor T. Vasko, Alex V. Kuznetsov, “Electronic states and optical transitions in semiconductors heterostructures”, New York: Springer-Verlag, 1998.
- [94] B. Monemar, “III-V nitrides-important future electronic materials”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 10, no. 4, pp. 227–254, 1999.
- [95] P. Ruterana, M. Albrecht and J. Neugebauer eds., “Nitride Semiconductors: handbook on materials and devices”, John Wiley & Sons, 2006.
- [96] V. P. Klad’ko *et al.*, “Interface structural defects and photoluminescence properties of epitaxial GaN and AlGaN/GaN layers grown on sapphire”, *Semiconductors*, vol. 40, no. 9, pp. 1060–1065, 2006.
- [97] V.P. Kladko *et al.*, “Internal strains and crystal structure of the layers in AlGaN/GaN heterostructures grown on a sapphire substrate”, *J. Appl. Phys.*,

- vol. 105, no. 6, 063515, 2009.
- [98] V.P. Kladko *et al.*, “Mechanism of strain relaxation by twisted nanocolumns revealed in AlGaN/GaN heterostructures”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 3, 031907, 2009.
- [99] V.P. Kladko *et al.*, “Deformation state of short-period AlGaN/GaN superlattices at different well-barrier thickness ratios”, *Semicond. Physics, Quantum Electron. Optoelectron.*, vol. 17, no. 4, pp. 317–324, 2014.
- [100] H. Amano, K. Hiramatsu and I. Akasaki, “Heteroepitaxial growth and the effect of strain on the luminescent properties of GaN films on (1120) and (0001) Sapphire substrates”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 8A, pp. L1384–L1386, 1988.
- [101] A. Bykhovski, B. Gelmont and M. Shur, “The influence of the strain-induced electric field on the charge distribution in GaN-AlN-GaN structure”, *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 11, pp. 6734–6739, 1993.
- [102] F. Bernardini, V. Fiorentini and D. Vanderbilt, “Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides”, *Phys. Rev. B*, vol. 56, no. 16, R10024, 1997.
- [103] Y. Kotsar, B. Doisneau, E. Bellet-Amalric, A. Das, E. Sarigiannidou and E. Monroy, “Strain relaxation in GaN/Al_xGa_{1-x}N superlattices grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy”, *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 3, 33501, 2011.
- [104] Y. Kotsar, P.K. Kandaswamy, A. Das, E. Sarigiannidou, E. Bellet-Amalric and E. Monroy, “Strain relaxation in GaN/Al_{0.1}Ga_{0.9}N superlattices for mid-infrared intersubband absorption”, *J. Cryst. Growth*, vol. 323, no. 1, pp. 64–67, 2011.
- [105] H.H. Sun, *et al.*, “Intersubband absorption properties of high Al content Al_xGa_{1-x}N/GaN multiple quantum wells grown with different interlayers by metal organic chemical vapor deposition”, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, 649, 2012.

- [106] X.R. Huang, J. Bai, M. Dudley, R.D. Dupuis and U. Chowdhury, “Epitaxial tilting of GaN grown on vicinal surfaces of sapphire,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 21, 211916, 2005.
- [107] X.R. Huang, J. Bai, M. Dudley, B. Wagner, R.F. Davis and Y. Zhu, “Step-controlled strain relaxation in the vicinal surface epitaxy of nitrides”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 8, 086101, 2005.
- [108] X.Q. Shen, T. Yamamoto, S. Nakashima, H. Matsuhata and H. Okumura, “GaN/AlN super-lattice structures on vicinal sapphire (0001) substrates grown by rf-MBE”, *Phys. Status Solidi (c)*, vol. 2, no. 7, pp. 2385–2388, 2005.
- [109] P.P. Paskov *et al.*, “Photoluminescence of GaN/AlN superlattices grown by MOCVD”, *Phys. Status Solidi (c)*, vol. 2, no. 7, pp. 2345–2348, 2005.
- [110] B.K. Ridley, W.J. Schaff and L.F. Eastman, “Theoretical model for polarization superlattices: Energy levels and intersubband transitions”, *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 6, pp. 3972–3978, 2003.
- [111] S.-H. Park and S.-L. Chuang, “Spontaneous polarization effects in wurtzite GaN/AlGa_N quantum wells and comparison with experiment”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 15, pp. 1981–1983, 2000.
- [112] P. Perlin *et al.*, “InGa_N/Ga_N quantum wells studied by high pressure, variable temperature, and excitation power spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 19, pp. 2778–2780, 1998.
- [113] J. Kudrna *et al.*, “Steady-State and Time-Resolved Near-Field Optical Spectroscopy of GaN/AlN Quantum Dots and InGa_N/Ga_N Quantum Wells”, *Phys. Status Solidi (c)*, vol. 190, no. 1, pp. 155–160, 2002.
- [114] G. Traetta, *et al.*, “Effects of the spontaneous polarization and piezoelectric fields on the luminescence spectra of GaN/Al_{0.15}Ga_{0.85}N quantum wells”, *Physica E*, vol. 7, pp. 929–933, 2000.

- [115] N. Gogneau *et al.*, “Influence of AlN overgrowth on structural properties of GaN quantum wells and quantum dots grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy”, *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 2, pp. 1104–1110, 2004.
- [116] P.K. Kandaswamy, C. Bougerol, D. Jalabert, P. Ruterana and E. Monroy, “Strain relaxation in short-period polar GaN/AlN superlattices”, *J. Appl. Phys.*, vol. 106, 013526, 2009.
- [117] S. Vezian, J. Massies, F. Semond, N. Grandjean and P. Vennegues, “In situ imaging of threading dislocation terminations at the surface of GaN (0001) epitaxially grown on Si (111)”, *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 11, pp. 7618–7621, 2000.
- [118] B. Heying, E.J. Tarsa, C.R. Elsass, P. Fini, S.P. DenBaars and J.S. Speck, “Dislocation mediated surface morphology of GaN”, *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 9, pp. 6470–6476, 1999.
- [119] M. Xie, S. Seutter, W. Zhu, L. Zheng, H. Wu and S. Tong, “Anisotropic step-flow growth and island growth of GaN(0001) by molecular beam epitaxy”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, no. 1, pp. 2749–2752, 1999.
- [120] E.V. Etzkorn and D. R. Clarke, “Cracking of GaN films”, *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 2, pp. 1025–1034, 2001.
- [121] A. Kaminska *et al.*, “Correlation of optical and structural properties of GaN/AlN multi-quantum wells — Ab initio and experimental study”, *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 1, 15703, 2016.
- [122] F. Schubert, U. Merkel, T. Mikolajick and S. Schmult, “Influence of substrate quality on structural properties of AlGaIn/GaN superlattices grown by molecular beam epitaxy”, *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 8, 083511, 2014.
- [123] P.K. Kandaswamy *et al.*, “Strain effects in GaN/AlN multi-quantum-well structures for infrared optoelectronics”, *Microelectronics J.*, vol. 40, no. 2, pp. 336–338, 2009.

- [124] E. Valcheva *et al.*, “Growth-induced defects in AlN/GaN superlattices with different periods”, *Phys. B Condens. Matter*, vol. 340, pp. 1129–1132, 2003.
- [125] I. Friel, K. Driscoll, E. Kulenica, M. Dutta, R. Paiella and T.D. Moustakas, “Investigation of the design parameters of AlN/GaN multiple quantum wells grown by molecular beam epitaxy for intersubband absorption”, *J. Cryst. Growth*, vol. 278, no. 1, pp. 387–392, 2005.
- [126] P. P. Paskov, B. Monemar, T. Paskova, S. Kamiyama, H. Amano and I. Akasaki, “Photoluminescence study of near-surface GaN/AlN superlattices”, In: *Proc. of SPIE*, vol. 6894, 2008.
- [127] L. Li *et al.*, “The influence of AlN interlayers on the microstructural and electrical properties of p-type AlGa_xN/GaN superlattices grown on GaN/sapphire templates”, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 108, no. 4, pp. 857–862, 2012.
- [128] M.A. Tagliente, L. Tapfer, P. Waltereit, O. Brandt, “Structural properties of In_xGa_{1-x}N/GaN and Al_xGa_{1-x}N/GaN MQWs studied by XRD”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. 192–197, 2003.
- [129] S. Sintonen *et al.*, “Characterization of InGa_xN/GaN and AlGa_xN/GaN superlattices by X-ray diffraction and X-ray reflectivity measurements”, *Phys. Status Solidi (c)*, vol. 7, no. 7–8, pp. 1790–1793, 2010.
- [130] T. Moudakir *et al.*, “Suppression of crack generation in AlGa_xN/GaN distributed Bragg reflectors grown by MOVPE”, *J. Cryst. Growth*, vol. 370, pp. 12–15, 2013.
- [131] J. Yang, “PAMBE growth and characterization of superlattice structures in nitrides”, Thesis, The Ohio State University, 2013.
- [132] Y. Taniyasu and M. Kasu, “Polarization property of deep-ultraviolet light emission from C-plane AlN/GaN short-period superlattices”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 25, 251112, 2011.

- [133] D. Hofstetter *et al.*, “High-quality AlN/GaN -superlattice structures for the fabrication of narrow-band 1.4 μm photovoltaic intersubband detectors”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, 121112, 2006.
- [134] E. Baumann and F. Giorgetta, “Near infrared absorption and room temperature photovoltaic response in AlN/GaN superlattices grown by metal-organic vapor-phase epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 4, 041106, 2006.
- [135] A. Bourret, C. Adelman, B. Daudin, J.-L. Rouvière, G. Feuillet and G. Mula, “Strain relaxation in (0001) AlN/GaN heterostructures”, *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 24, p. 245307, 2001.
- [136] S. Yamaguchi *et al.*, “Metalorganic vapor phase epitaxy growth of crack-free AlN on GaN and its application to high-mobility AlN/GaN superlattices”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 19, pp. 3062–3064, 2001.
- [137] F. R. Giorgetta, E. Baumann, F. Guillot, E. Monroy, and D. Hofstetter, “High frequency ($f = 2.37$ GHz) room temperature operation of 1.55 μm AlN/GaN-based intersubband detector”, *Electronics letters*, vol. 43 no. 3, pp. 185–186, 2006.
- [138] M. A. Moram and M. E. Vickers, “X-ray diffraction of III-nitrides,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 72, 036502, 2009.
- [139] V. Srikant, J.S. Speck and D.R. Clarke, “Mosaic structure in epitaxial thin films having large lattice mismatch”, *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 9, p. 4286-4295, 1997.
- [140] V.Y. Davydov *et al.*, “Composition dependence of optical phonon energies and Raman line broadening in hexagonal $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys”, *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 12, 125203, 2002.
- [141] M.A. Reshchikov and H. Morkoç, “Luminescence properties of defects in GaN”, *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 6, pp. 5-19, 2005.

- [142] I. Friel, C. Thomidis, Y. Fedyunin and T.D. Moustakas, “Investigation of excitons in AlGaIn/GaN multiple quantum wells by lateral photocurrent and photoluminescence spectroscopies”, *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 7, pp. 3495–3502, 2004.
- [143] W. Shan, T.J. Schmidt, X.H. Yang, S.J. Hwang, J.J. Song and B. Goldenberg, “Temperature dependence of interband transitions in GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, no. 8, pp. 985–987, 1995.
- [144] J.P. Bergman, C. Harris, B. Monemar, H. Amano and I. Akasaki, “Exciton lifetimes in GaN”, In: *MRS Proc.*, vol. 395, pp. 6–9, 1995.
- [145] S.W. Lee *et al.*, “Lattice strain in bulk GaN epilayers grown on CrN/sapphire template”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 8, 082105, 2009.
- [146] O. Ambacher *et al.*, “Pyroelectric properties of Al(In)GaIn/GaN hetero- and quantum well structures”, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, no. 13, pp. 3399–3434, 2002.
- [147] Stefan Birner, “Nextnano GmbH”, <http://www.nextnano.com>.
- [148] J. Kouvetakis, J. Menendez and A.V.G. Chizmeshya, “Tin-based group IV semiconductors: new platforms for opto- and microelectronics on silicon”, *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 36, pp. 497–554, 2006.
- [149] L.C. Kimerling, “Photons to the rescue: Microelectronics becomes microphotonics”, *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 9, no. 2, pp. 28–31, 2000.
- [150] V.R. D’Costa *et al.*, “Optical critical points of thin-film $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ alloys: a comparative $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ study”, *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 12, 125207, 2006.
- [151] W.J. Yin, X.G. Gong and S.H. Wei, “Origin of the unusually large band-gap bowing and the breakdown of the band-edge distribution rule in the $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ alloys”, *Phys. Rev. B* vol. 78, no. 16, 161203, 2008.

- [152] J. Mathews *et al.*, “Direct-gap photoluminescence with tunable emission wavelength in $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ alloys on silicon,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 22, 221912, 2010.
- [153] R. Chen, H. Lin, Y. Huo, C. Hitzman, T.I. Kamins and J.S. Harris, “Increased photoluminescence of strain-reduced, high-Sn composition $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys grown by molecular beam epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 18, 181125, 2011.
- [154] R. Roucka, J. Mathews, R.T. Beeler, J. Tolle, J. Kouvetakis and J. Meéndez, “Direct gap electroluminescence from $\text{Si}/\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ p-i-n heterostructure diodes”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 6, 061109, 2011.
- [155] H.H. Tseng *et al.*, “Mid-infrared electroluminescence from a $\text{Ge}/\text{Ge}_{0.922}\text{Sn}_{0.078}/\text{Ge}$ double heterostructure p-i-n diode on a Si substrate”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 18, 18106, 2013.
- [156] J.P. Gupta, N. Bhargava, S. Kim, T. Adam and J. Kolodzey, “Infrared electroluminescence from GeSn heterojunction diodes grown by molecular beam epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 25, 251117, 2013.
- [157] M. Oehme *et al.*, “Room-temperature electroluminescence from GeSn light-emitting pin diodes on Si,” *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 23, no. 23, pp. 1751–1753, 2011.
- [158] V.R. D’Costa *et al.*, “Sn-alloying as a means of increasing the optical absorption of Ge at the C- and L-telecommunication bands”, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 11, 115006, 2009.
- [159] S. Su *et al.*, “GeSn p-i-n photodetector for all telecommunication bands detection”, *Opt. Express*, vol. 19, no. 7, pp. 6400–6405, 2011.
- [160] M. Oehme *et al.*, “GeSn p-i-n detectors integrated on Si with up to 4% Sn,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 14, 141110, 2012.

- [161] D. Zhang *et al.*, “High-responsivity GeSn short-wave infrared p-i-n photodetectors”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 14, 141111, 2013.
- [162] J.D. Sau and M.L. Cohen, “Possibility of increased mobility in Ge-Sn alloy system”, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 75, no. 4, 045208, 2007.
- [163] S. Gupta, Y.-C. Huang, Y. Kim, E. Sanchez, and K.C. Saraswat, “Hole mobility enhancement in compressively strained Ge_{0.93}Sn_{0.07} pMOSFETs”, *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 34, no. 7, pp. 831–833, 2013.
- [164] S. Takeuchi *et al.*, “Ge_{1-x}Sn_x stressors for strained-Ge CMOS”, *Solid. State. Electron.*, vol. 60, no. 1, pp. 53–57, 2011.
- [165] B. Vincent *et al.*, “Characterization of GeSn materials for future Ge pMOSFETs source/drain stressors”, *Microelectron. Eng.*, vol. 88, no. 4, pp. 342–346, 2011.
- [166] W. Wegscheider, K. Eberl, U. Menczigar and G. Abstreiter, “Single-crystal Sn/Ge superlattices on Ge substrates: Growth and structural properties”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, no. 9, pp. 875–877, 1990.
- [167] O. Gurdal *et al.*, “Low-temperature growth and critical epitaxial thicknesses of fully strained metastable Ge_{1-x}Sn_x ($x \lesssim 0.26$) alloys on Ge(001) 2×1”, *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 1, pp. 162-170, 1998.
- [168] P.R. Pukite, A. Harwit and S.S. Iyer, “Molecular beam epitaxy of metastable, diamond structure Sn_xGe_{1-x} alloys”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 54, no. 21, pp. 2142–2144, 1989.
- [169] F. Gencarelli *et al.*, “Crystalline properties and strain relaxation mechanism of CVD grown GeSn”, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, no. 4, pp. 134–137, 2013.
- [170] R. Chen *et al.*, “Material characterization of high Sn-content, compressively-strained GeSn epitaxial films after rapid thermal processing”, *J. Cryst. Growth*,

- vol. 365, pp. 29–34, 2013.
- [171] H. Li, Y.X. Cui, K.Y. Wu, W.K. Tseng, H.H. Cheng and H. Chen, “Strain relaxation and Sn segregation in GeSn epilayers under thermal treatment”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 25, 251907, 2013.
- [172] T. Tsukamoto, N. Hirose, A. Kasamatsu, T. Mimura, T. Matsui and Y. Suda, “Investigation of Sn surface segregation during GeSn epitaxial growth by Auger electron spectroscopy and energy dispersive x-ray spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 5, 052103, 2015.
- [173] S. Su *et al.*, “The contributions of composition and strain to the phonon shift in $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys”, *Solid State Commun.*, vol. 151, no. 8, pp. 647–650, 2011.
- [174] J.E. Ayers, S.K. Ghandhi and L.J. Schowalter, “Crystallographic tilting of heteroepitaxial layers”, *J. Cryst. Growth*, vol. 113, no. 3–4, pp. 430–440, 1991.
- [175] P.M. Mooney, F.K. LeGoues, J. Tersoff and J. O. Chu, “Nucleation of dislocations in SiGe layers grown on (001)Si”, *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 8, pp. 3968–3977, 1994.

ДОДАТКИ

СПИСОК РОБІТ ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації в наукових журналах:

16*. V. Kladko, N. Safriuk, H. Stanchu, A. Kuchuk, V. Melnyk, A. Oberemok, S. Kriviy, Z. Maksymenko, A. Belyaev, B. Yavich, “Deformation state of short-period AlGa_N/Ga_N superlattices at different well-barrier thickness ratios” *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, vol. 17, no 4, pp. 317–324, 2014.

17*. В.П. Кладько, О.Й. Гудименко, С.Б. Кривий, П.М. Литвин, Е.Б. Каганович, І.М. Крищенко, Е.Г. Манойлов, “Рефлектометричні дослідження нанопористих плівок з масивом наночастинок золота”, *Український фізичний журнал*, Т. 59, № 9, сс. 917–924, 2014.

18*. А. Гудыменко, С. Кривой, Г. Станчу, В. Кладько, Н. Сафрюк, Н. Слободян, “Исследование плазмонных плёночных наноструктур золота методами рентгеновской рефлектометрии и дифрактометрии”, *Металлофизика и новейшие технологии*, Т. 37, № 9, сс. 1215–1223, 2015.

19*. V. Kladko A. Kuchuk, A. Naumov, N. Safriuk, O. Kolomys, S. Kryvyi, H. Stanchu, A. Belyaev, V. Strelchuk, B. Yavich, Yu. Mazur, M. Ware, G. Salamo, “Effect of strain-polarization fields on optical transitions in AlGa_N/Ga_N multi-quantum well structures”, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 76, pp. 140–145, 2016.

20*. A.S. Nikolenko, V.V. Strelchuk, N.V. Safriuk, S.B. Kryvyi, V.P. Kladko, O.S. Oberemok, L.V. Borkovska, Yu.G. Sadofyev, “Structural and optical study of strain relaxation in Ge_{1-x}Sn_x layers grown on Ge/Si(001) by molecular beam epitaxy”, *Thin Solid Films*, vol. 613, pp.68-74, 2016.

21*. М.О. Стетсенко, Л.С. Максименко, С.П. Руденко, І.М. Крищенко, А.А. Корчовий, С.Б. Кривий, Е.Б. Каганович and В.К. Сердега, “Surface plasmon’s

dispersion properties of porous gold films”, *Nanoscale Research Letters*, vol. 11, 116, 2016.

22*. A.V. Kuchuk, S. Kryvyi, P.M. Lytvyn, Sh. Li, V. Kladko, M.E. Ware, Yu.I. Mazur, N. Safryuk, H. Stanchu, A.E. Belyaev and G.J. Salamo, “the peculiarities of strain relaxation in GaN/AlN superlattices grown on vicinal GaN (0001) substrate: comparative XRD and AFM study”, *Nanoscale Research Letters*, vol. 11, 252, 2016.

Патенти:

23*. Е.Б. Каганович, І.М. Крищенко, Е.Г. Манойлов, В.П. Кладько, О.Й. Гудименко, С.Б. Кривий, “Спосіб одержання плазмонної плівкової наноструктури золота”, Патент України, №99318 від 25.05.2015.

Тези доповідей на наукових конференціях:

24*. O.Y. Gudymenko, S.B. Kriviy, V.P. Kladko, P.M. Lytvyn, E.B. Kaganovich, I.M. Krishchenko, E.G. Manoilov, O.O. Kudryavtsev, “Development of films for plasmonic elements obtained using laser ablation of gold”, 2nd International research and practice conference “NANOTECHNOLOGY and NANOMATERIALS NANO-2014”, Abstract book – Lviv, Ukraine, 23 - 30 August, p. 505, 2014.

25*. N. Safriuk, A. Kuchuk, S. Li, Yu. Mazur, M. Ware, P. Lytvyn, S. Kryvyi, H. Stanchu, V. Kladko, A. Belyaev, G. Salamo, “The peculiarities of strain relaxation in GaN/AlN superlattices grown on vicinal GaN(0001) substrates”, 2nd International research and practice conference “NANOTECHNOLOGY and NANOMATERIALS NANO-2014”, Abstract book – Lviv, Ukraine, 23 - 30 August, p. 431, 2014.

26*. О.И. Гудыменко, С.Б. Кривой, В.П. Кладько, Э.Б. Каганович, И.М. Крищенко, Э.Г. Манойлов, “Рентгеновские рефлектометрические исследования пленок, полученных лазерной абляцией золота, для плазмонных сенсорных наноструктур и SERS подложек”, материалы IV международной научной конференция “НАНО-2014” – Минск, Беларусь, Октябрь 7 – 10, сс. 198-199, 2014.

27*. С.Б. Кривий, В.П. Кладько, А.В. Кучук, Н.В. Сафрюк, Г.В. Станчу, “Особливості релаксації деформацій в AlN/GaN надгратках вирощених на GaN(0001) підкладках”, Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання-2015”. Збірник тез – Київ, Україна, 01-03 квітня, с. 64, 2015.

28*. О.У. Gudymenko., S.B. Kriviy, E.B. Kaganovich, I.M. Krishchenko, E.G. Manoilov, V.P. Kladko, “Investigation of the structure of nanoporous gold plasmon films by X-ray diffraction and reflectometry”, XV International conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, Abstract book – Ivano-Frankivsk, Ukraine, May, 11-16, p. 127, 2015.

29*. S.B. Kryvyi, A.V. Kuchuk, S. Li, Yu.I. Mazur, M.E. Ware, H.V. Stanchu, N.V. Safriuk, P.M. Lytvyn, V.P. Kladko, A.E. Belyaev, G.J. Salamo, “Structural properties and evolution of the deformation state in GaN/AlN superlattices grown on vicinal GaN(0001) substrates”, 3rd International research and practice conference “NANOTECHNOLOGY and NANOMATERIALS NANO-2015”, Abstract book – Lviv, Ukraine, 26 - 29 August, p. 471, 2015

30*. С.Б. Кривий, А.В. Кучук, П.М. Литвин, Н.В. Сафрюк, В.П. Кладько, “Структурні дослідження короткоперіодних GaN/AlN надграток вирощених на GaN(0001) підкладках”, Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання-2017”, Збірник тез. – Київ, Україна, 05-07 квітня, с. 65, 2017.

Перш за все хочу висловити щиру подяку науковому керівнику, професору Василю Петровичу Кладьку, завдяки його високим професійним здібностям ця робота побачила світ. Василь Петрович став для мене не тільки взірцем науковця, а й людини із високими моральними якостями.

Хочу виразити окрему подяку Кучуку Андріану Володимировичу за плідні дискусії цінні поради та конструктивну критику.

Крім того хочу щиро подякувати усьому колективу відділу, зокрема Сафрюк Надії Володимирівні, Максименко Зої Василівні, Поліщук Юлії Олегівні, Гудименку Олександрю Йосиповичу, Любченку Олексію Ігоровичу, Стаднику Олександрю Анатолійовичу які завжди підтримували і допомагали у складних ситуаціях. Окрема подяка Проскуренко Наталі Миколаївні та Станчу Григорію Вікторовичу за колосальну допомогу у оформленні роботи. Я безмежно радий працювати у відділі де панує така дружня і весела атмосфера коли на роботу ходиш дійсно як на свято.

Щиро дякую Каганович Еллі Борисівні, Литвину Петру Мар'яновичу, Борковській Людмилі Володимирівні, Стрельчуку Віктору Васильовичу, Оберемку Олександрю Степановичу та Gregory Salamo, Yuriy Mazur, Shibin Li за надані зразки, додаткові вимірювання та плідні дискусії. І багатьом співробітникам інституту за допомогу та співпрацю.

Дякую всім своїм вчителям і наставникам які у більшій мірі сформулювали мій світогляд.

Дякую моїй коханій людині за безмежну підтримку, віру та стимул до написання дисертації. Хочу подякувати своїм батькам та усім членам моєї родини за всебічну підтримку та повагу мого вибору. А також друзям, на яких я завжди міг покластися.