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

На правах рукопису

Сафрюк Надія Володимирівна

УДК: 539.213; 539.23+621.793.79; 539.26

# РЕНТГЕНОСТРУКТУРНА ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ БАГАТОШАРОВИХ СИСТЕМ АІ(Іп)GaN НА ПОЛЯРНИХ ПЛОЩИНАХ САПФІРУ

Спеціальність (01.04.07 – фізика твердого тіла)

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

> Науковий керівник: Доктор фізико-математичних наук, професор Кладько Василь Петрович

Зміст2
Перелік умовних позначень4
Вступ5
Розділ 1. А <sub>3</sub> N структури: технологія, властивості, застосування11
1.1. Технології та оптимізація процесу росту15
1.2. Причини виникнення, типи дефектів та методи визначення густини
дислокацій23
1.3. Механізми релаксації напруг в нітридних структурах
1.4. Висновки до розділу
Розділ 2. Х-променева дифрактометрія багатошарових структур40
2.1. Трьохвісна Х-променева дифрактометрія42
2.2. Застосування високороздільної Х-променевої дифрактометрії та
картографування для дослідження багатошарових структур
2.3. Методика вимірювання та аналізу двовимірних мап оберненого
простору
2.4. Розрахунок деформаційного стану з методу кривизни кристалів 56
2.5. Висновки до розділу60
Розділ 3. Релаксаційні процеси в багатошарових структурах
Al(Ga)N/GaN на сапфірі62
3.1. Вплив товщини сапфірової підкладки на багатошарові структури
Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N/GaN62
3.2. Вплив закону розподілу та густини дислокацій на структурні
особливості системи AlGaN/GaN69
3.3. Роль залишкових деформацій буферного шару у формуванні
параметрів надграткових структур AlN/GaN, вирощених на різних темплейтах
3.4. Висновки до розділу94

# Зміст

Розділ 4. Трансформація пружних деформацій і кристалічної досконалості багатошарових структур In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN з квантовими ямами In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N при зміні архітектури системи .......96

4.3. Висновки до розділу	119
Основні результати та висновки	120
Список використаних джерел	
Список публікованих праць	

### Перелік умовних позначень

- ВРХД високороздільна Х-дифрактометрія
- МШ моношар
- МПЕ молекулярно-променева епітаксія
- НГ надгратка
- КДВ крива дифракційного відбивання
- ε-механічна деформація
- θ кут Брегга
- МОП мапа оберненого простору
- БШС багатошарова структура
- ГР границя розділу
- БЯС багатоямна структура
- HEMT структури транзистори з високою рухливістю електронів (high electron mobility transistor)

### Вступ

Напівпровідникові сполуки  $A_3N$  завдяки їх унікальним властивостям, таким як велика ширина забороненої зони, великі значення: напруги пробою, рухливості носіїв заряду, теплопровідності тощо, є перспективними для створення на їх основі приладів для високо–температурної, – потужної, – частотної електроніки наступної генерації. Вже існуючи транзистори з високою рухливістю електронів (high electron mobility transistor – HEMT) на основі Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN, світловипромінюючі діоди (light-emitting diodes – LEDs), інжекційні діоди (lasing diodes – LDs), фотодетектори та ін. на основі GaN/Al(In)<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N багатошарових систем (БШС) з квантовими ямами мають значну перевагу перед аналогічними на основі Si та GaAs. Більше того, змінюючи склад твердого розчину In<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N можна змінювати його ширину забороненої зони від ~ 0.7 eB (InN) до ~ 6.2 eB (AlN), тим самим покриваючи оптичний діапазон від інфрачервоного до глибокого ультрафіолету. Це дозволяє створювати на їх основі сонячні елементи, актуальність потреби в яких не викликає сумнівів.

Одним із стримуючих факторів впровадження приладів на основі A<sub>3</sub>N в сучасній електроніці, є їх структурна недосконалість, що зв'язано в першу чергу з відсутністю підкладок для їх росту. Як правило, епітаксійне осадження плівок А<sub>3</sub>N здійснюється на підкладках з великою невідповідністю постійних кристалічних граток і коефіцієнтів термічного розширення (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, Si та ін.) [1], приводить істотних пружних деформацій В плівках. шо ДО Найпоширенішим є синтез А<sub>3</sub>N шарів на с-площині сапфірових підкладок. Деформації, які при цьому виникають приводять до появи спонтанного п'єзоелектричного поля, "колонкоподібної" структури шарів і високої концентрації структурних дефектів, таких як: флуктуації складу та поверхнева сегрегації Іп (в структурах Іn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N) [2], флуктуації товщини (в надгратках –  $H\Gamma$  GaN/Al(In)<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N), компонентне змішування на гетерограниці (нечіткість інтерфейсів) а також великої кількості густини дислокацій ( $10^7$ - $10^{12}$  см<sup>-2</sup>). Для порівняння, технологія Si дозволяє отримувати так званий "бездислокаційний кремній", в якому густина дислокацій 10 см<sup>-2</sup>, а прилади на основі GaAs перестають функціонувати, коли густина дислокацій в них перевищує  $10^4$ - $10^5$  см<sup>-2</sup>. Незважаючи на приведені вище недосконалості структур на основі A<sub>3</sub>N, вони вже досить широко використовуються в електроніці. Однак, наведені фактори сильно перешкоджають вирощуванню гетероструктур з наперед заданими властивостями, особливо у випадку коли досліджувані об'єкти мають нанометрові масштаби [3].

Тому структурна характеризація (склад і товщини шарів, деформаційний стан, густина дислокацій тощо) БШС на основі Al(In)GaN для оптимізації технології їх росту є актуальною задачею. Підвищення ефективності праці приладів на основі Al(In)GaN неможливе без прогнозування їх працездатності протягом тривалих часів експлуатації при різних температурних режимах. Тому, процеси релаксації пружних деформацій в даних матеріалах, які достатньо добре вивчені у випадку об'ємних структур, актуально вивчити і для нанометрових об'єктів, для яких ще багато питань залишаються відкритими, про що свідчить ріст кількості публікацій на цю тему за останні роки.

Високороздільна Х-променева дифрактометрія (ВРХД) є потужним неруйнівним методом дослідження структурної досконалості матеріалів. Забезпечуючи високу точність вимірювання деформації (як в площині росту плівки так і в напрямку росту) ~  $10^{-6}-10^{-7}$ , вона дозволяє також визначати компонентний склад твердих розчинів, товщину шарів, різкість гетерограниць, структурні дефекти (їх густину та тип). Використовуючи саме цю, методику неруйнівної рентгеноструктурної характеризації, яка в деяких випадках вимагала адаптації до структур із складним базисом кристалічної гратки, було досліджено багатошарові системи Al(In)GaN на полярних площинах сапфіру (*с*-площинах).

Таким чином з вищесказаного слідує, що проблеми висвітлені в роботі є актуальними як в науковому так і прикладному аспектах.

<u>Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.</u> Дисертаційна робота відповідає основним напрямкам наукової діяльності Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, і виконана у відповідності до тем:

Державна цільова науково-технічна програма "Нанотехнології та наноматеріали" проект "Розроблення апаратури для високороздільної рентгенівської діагностики наноматеріалів, наноструктур та аморфних сплавів" (№ державної реєстрації 0110U006038) – (виконавець); .

Державна цільова науково-технічна програма "Нанотехнології та наноматеріали" проект "Створення методу та апаратури для рентгеноультраакустичної експресної багатопараметричної діагностики наносистем" (№ державної реєстрації 0110U004656) – (виконавець);

Цільова комплексна програма фундаментальних досліджень "Нанофізика, наноматеріали та нанотехнології" (№ державної реєстрації 0103U006315) – (виконавець).

<u>Мета і завдання дослідження.</u> Широке застосування матеріалів на основі А<sub>3</sub>N в опто- та наноелектроніці визначає предмет та мету досліджень.

<u>Метою дисертаційної роботи</u> є встановлення фізичних механізмів релаксації деформацій в багатошарових системах (БШС) Al(In)GaN за допомогою ВРХД.

Для досягнення мети дисертації вирішувались наступні наукові завдання:

- розвиток відомих експериментальних Х-променевих методик для аналізу параметрів багатошарових структур із складною гексагональною граткою (з карт розподілу інтенсивності дифрагованих Х-променів в оберненому просторі та з високороздільних дифракційних сканів);
- дослідження впливу товщини сапфірової підкладки на структурні характеристики НЕМТ на основі Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN;

- вивчення впливу типу темплейта та залишкових деформацій в буферному шарі GaN на властивості НГ AlN/GaN;
- вивчення еволюції деформаційного стану НГ In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN при зміні кількості квантових ям (КЯ) та композиційного складу КЯ;

**Об'єктом дослідження** БШС нанометрового масштабу на основі  $A_3N$ , вирощені на *с*-площині сапфіру: НЕМТ на основі  $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ , короткоперідні НГ AlN/GaN та In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN.

Предметом дослідження механізми релаксації деформацій та особливості дифракції Х-променів в БШС Al(In)GaN.

*Методи дослідження*. високороздільна Х-променева дифрактометрія, яка включає в себе: зйомку мап оберненого простору навколо вузлів оберненої гратки, отримання кривих дифракційного відбивання (КДВ), комп'ютерне моделювання КДВ. Як додаткові використовувались методи атомно-силової мікроскопії, комбінаційного розсіяння світла, фотолюмінесценції.

<u>Наукова новизна одержаних результатів.</u> У дисертаційній роботі застосовано комплексний експериментальний та теоретичний підхід до вивчення процесів релаксації деформацій в Al(In)GaN системах, що дозволило одержати такі нові наукові результати:

- для НЕМТ на основі Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) встановлено новий механізм релаксації пружних деформацій, який полягає в різних кутових розворотах одиничних гексагональних комірок нітриду галію навколо *c*-осі сапфіру при варіації його товщини;
- встановлено вплив типу «темплейта» на структурні властивості НГ GaN/AlN. Показано, що НГ, вирощені на AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-темплейті релаксують в основному за рахунок формування дислокацій невідповідності, в той час як НГ, вирощені на GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-темплейті релаксують за рахунок утворення тріщин. Вперше це пояснюється різним впливом остаточних деформацій в системі GaN-буфер/темплейт на рівень деформації в шарах НГ при їх осадженні;

- виявлено, що товщина квантових бар'єрів (AlN) та квантових ям (GaN) в НГ є відмінною від технологічно заданої. Показано, що більш ефективне зменшення товщини КЯ GaN і відповідне збільшення товщини AlN бар'єрів спостерігається в НГ, вирощених на напруженому AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-темплейті в порівнянні з НГ, вирощеними на товстому релаксованому GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-темплейті. Дано пояснення механізму цього ефекту, який полягає у впливі деформацій на процеси заміщення адатомами алюмінію атомів галію в шарі GaN;
- встановлено вплив кількості квантових ям в НГ In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN на співвідношення товщин яма/бар'єр і вміст індію в квантових ямах. Вперше показано, що ступінь релаксації деформацій зростає із збільшенням числа періодів в НГ, що приводить до росту концентрації індію в квантових ямах і супроводжується змінами товщин яма/бар'єр.

Практичне значення одержаних результатів. Проведені комплексні Хпроменеві дослідження (склад і товщина шарів, деформаційний стан, густина дислокацій тощо) систем Al(In)GaN. На основі отриманих результатів механізми релаксації деформацій В ycix досліджуваних встановлено особливості наноструктурах, також досліджено структурні a таких багатошарових систем в залежності від типу та геометрії підкладки. Результати бути використані при відпрацюванні вітчизняних досліджень можуть технологій виробництва елементної бази опто – та наноелектроніки.

**Особистий внесок здобувача.** В усіх опублікованих працях, особистий внесок дисертантки полягає у проведенні високороздільних експериментальних вимірювань [1-15], розрахунку деформаційних та геометричних параметрів багатошарових структур [1-15]. Здобувач також приймала участь у моделюванні дифракційних спектрів [2, 3, 6, 15] та розрахунках мап оберненого простору для нітридних структур в роботах [1, 4, 5, 7-15]. Окрім обробки отриманих результатів, в усіх роботах дисертантка приймала активну участь у аналізі та інтерпретації результатів досліджень, написанні статей.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень, роботі, доповідались та обговорювались розглянутих В на наукових конференціях: XII міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем МКФТТПН-XII.-Івано-Франківськ, Україна - 18-23 травня 2009 р., IV Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-4 Запоріжжя, Україна-15-19 вересня 2009 р., 7-я Всеросийская конференция: Нитриды галлия, индия и аллюминия-структуры и приборы. Санкт-Петербург, Россия.-1-3 февраля 2010 р., Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання-2010». - Київ, Україна. -5-6 жовтня 2010 р., 8-я Всеросийская конференция: Нитриды галлия, индия и аллюминияструктуры и приборы. – Санкт-Петербург, Россия.-26-29 мая 2011 р., Пятый международный научный семинар «Современные методы анализа (топография, дифрактометрия, электронная дифракционных данных микроскопия) и актуальные проблемы рентгеновской оптики» - Великий Новгород, Россия - 12 – 16 сентября 2011 р., V-Українська конференція по фізиці напівпровідників (УНКФП-5), м.Ужгород, 9-15 жовтня 2011 p., Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання-2011». - Київ, Україна. -12-14 квітня 2011 р.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 15 наукових праць у фахових виданнях, з яких 6 статей та 9 тез доповідей на конференціях. Список публікацій наведено в кінці дисертації.

<u>Структура дисертації</u> Дисертаційна робота складається із вступу, літературного огляду з теми дослідження (розділ 1), трьох оригінальних розділів, які присвячені основним результатам роботи та методиці дослідження, висновків та списку цитованої літератури з 124 найменувань. Дисертація викладена на 137 сторінках тексту, і містить 46 рисунків та 7 таблиць.

# Розділ 1. А<sub>3</sub>N структури: технологія, властивості, застосування

Не дивлячись на те, що структури на основі Si та GaAs й надалі залишаються основою мікро- та оптоелектроніки, з бурхливим розвитком комунікаційних електронних систем структури на основі нітридів все частіше використовуються в даних галузях. Напівпровідники ZnSe також мають таку ширину забороненої зони, що їх можна використовувати в короткохвильових зв'язків II-VI оптоелектронних приладах, але сили V широкозонних напівпровідників слабкі. Величини енергій зв'язків порівнюються як 2.3 eB/зв'язок для GaN i 1.2 eB/зв'язок для ZnSe. Ш-нітриди можуть бути леговані домішками обох типів, як донорного так і акцепторного. В останні роки зріс об'єм нових результатів досліджень по A<sub>3</sub>N наноструктурах, що обумовлено вдосконаленням методів росту нітридів і створення на їх основі нових приладних структур.

Для напружених (In)GaN/GaN структур існують лише обмежені спроби пов'язати їх оптичні властивості із структурно-морфологічними особливостями нанометрового масштабу [4]. Методом просвічувальної електронної мікроскопії досліджувались структурні дефекти і розподіл деформацій по товщині епітаксійних шарів багатошарових структур БШС (InGa)N/GaN [5]. Крім того, в них присутня велика густина дислокацій, нерівності інтерфейсів, флуктуації складу. До теперішнього часу існує проблема вирощування потрійних твердих розчинів на основі сполук  $A_3N$ , наприклад  $In_xGa_{1-x}N$ , з високою концентрацією індію ( $x \ge 0.2$ ). Відомо, що збільшення концентрації індію в таких сполуках приводить до деградації їх структурних і оптичних властивостей [6].

Ще однією проблемою для даних матеріалів є фазова сепарація, в основному атомів індію. Недавно було показано, що релаксація деформацій починається лише з 3-періодної структури, а при 18 періодах НГ, погіршення структури приводить до повної деградації НГ. Досліджувалась еволюція композиційного складу і деформацій зі зміною товщини ям, в результаті встановлено, що в НГ структурах з малими товщинами КЯ (1.5–2.5 нм) і помірним вмістом індію в них (< 20%) не відбувається релаксації напруг навіть в структурах з великим числом КЯ [7].

Низька польова рухливість електронів та дірок в GaN пояснюється тим, що поля не такі високі як у GaAs. Найвища електронна мобільність в GaN при кімнатній температурі була рівна 900 см<sup>2</sup>/В. Нітриди мають хорошу температурну провідність. Як було показано в [8], за рахунок хорошої термічної, механічної та хімічної стабільності  $A_3N$  можуть працювати не тільки при високих температурах, а і в забрудненому середовищі.

Спектр їх застосування є досить широким: гетероструктури  $Al_xGa_{1-x}N/GaN$  використовуються для польових транзисторів, які працюють при високих напругах та високих потужностях в мікрохвильовому діапазоні [9], як брегівські рефлектори на основі  $Al_xGa_{1-x}N/GaN$  з довжиною хвилі в центрі, рівною 510 нм, застосовуються в резонансно-порожнинних світловипромінювальних діодах (СВД) для пластичних оптоволоконних комунікацій, а також як резонансно-пустотні детектори та вертикально–пустотні поверхневі лазери [10]; основою для СВД та лазерів служать багатоямні квантові структури  $In_xGa_{1-x}N/GaN$ .

(СЛ) Світлодіоди високої світності вже здобули собі статус випромінювачів. Час їхньої роботи, економічність та екологічність мають значні переваги перед галогенними та флуоресцентними лампами. Для досягнення білого випромінювання використовують комбінацію червоного, зеленого і синього СД або синьо/фіолетового СД, в якому збуджується фосфор. Короткохвильові СД також застосовуються для запису інформації, кольорового друку/копіювання. Густина запису інформації та роздільна здатність принтера обернено пропорційна до довжини хвилі в четвертій степені. Інші потенційні застосування короткохвильових приладів можуть бути такими як сонячні «сліпі» фотодетектори, детектори Х-променів чи акусто-оптичні модулятори.

Всі розглянуті застосування можливі через варіювання ширини забороненої зони при легуванні структур GaN елементами Al або In, або обома одночасно, які покривають весь видимий спектр (як показано на рис.1.1). Також значними є величини ширини забороненої зони для чистих матеріалів: 1.9 eB для InN, 3.4 eB для GaN, 6.2 для AlN



Рис. 1.1. Схематичне зображення діапазону зміни деяких параметрів

#### Ш-нітридних структур

Синтез GaN вперше було виконано в 1932 методом проходження амонію через гарячий Ga [11]. Цей метод дозволяв отримувати маленькі голки та плитки. Інші напівпровідникові нітриди AlN та InN були отримані в 1928 та в 1938, відповідно. Епітаксійний ріст GaN був вперше реалізований в [12] з використанням техніки переміщення в парах хлориду для отримання великої площі шарів GaN на сапфірі. Електролюмінесценція від GaN вперше була реалізованою електролюмінесценцію в 1977. СВД метал-ізоляторнапівпровідник GaN n-типу (легуючою домішкою тут був Zn), в залежності від рівня легування може випромінювати синє, зелене, жовте та червоне світло. Але ефективність цих приладів була дуже низькою. Дослідження Накамура показали, що GaN можна використовувати для виготовлення синіх світлодіодів та лазерів. Тим же Накамура в 1993 р був вперше розроблений високопотужний світлодіод з високою світністю на базі GaN, а в 1996 р. був анонсований перший синьо-фіолетовий/ультрафіолетовий світлодіод на краях випромінювання на базі GaN [13]. Після цих робіт область використання даних оптичних приладів значно розширилась. На сьогоднішній день ще існують проблеми інтеграції цих приладів з іншими електронними компонентами. Зрозуміло, що для впровадження розробленої електронної бази на основі нітридів, необхідно вирощувати структури великої площі. На даному етапі існує проблема удосконалення технологій вирощування підкладок і структур великої площі.

А<sub>3</sub>N структури можуть існувати в двох структурних модифікаціях: зі структурою цинкової обманки (кубічна симетрія) та вюрцитною структурою (гексагональна симетрія). Структура цинкової обманки (кубічна або β-фаза) для даних кристалів складається з чотирьох атомів Ш-групи і чотирьох атомів азоту. Положення атомів є ідентичним до структури діаманту. В обох випадках це дві вставлені одна в одні гранецентровані кубічні комірки зміщені на <sup>1</sup>/4 вздовж просторової діагоналі.

Вюрцитна (гексагональна або  $\alpha$ -фаза) є термодинамічно стабільною фазою для об'ємних Ш-нітридів. Елементарна комірка характеризується двома параметрами гратки *a* та *c*. Вюрцитна структура складається з двох взаємопроникаючих підграток з гексагональною щільною упаковкою, кожен тип атомів в якій зсунутий по осі-*c* на 5/8 висоти комірки (5/8*c*). Чотири атоми Ш-групи оточені чотирма атомами азоту, як і у випадку структури цинкової обманки. Відмінністю між цими структурами є спосіб пакування їх найближчих площин. Схематичне зображення обох структур приведено на рис.1.2.



Рис. 1.2. Схематичне зображення вюрцитної структури а) та структури цинкової обманки б)

Вюрцитна структура складається в основному з площин (0001) Ga та N, які розташовуються в порядку ABABAB. Для структури цинкової обманки характерна послідовність (111) площин в напрямку росту <111>, ABCABCABC..... Через те що дані структури відрізняються тільки упаковкою, то вони є перспективні для вирощування. Але високоякісні плівки ІІІ-нітридних сполук ростуть саме вюрцитної конфігурації, тому в даній роботі будуть розглядатись лише такі структури.

### 1.1. Технології та оптимізація процесу росту

Для вирощування структур використовують такі технології: молекулярнопроменева епітаксія (MBE), газофазна епітаксія (HVPE), хімічне осадженння з парової фази металоорганічних сполук при низькому вакуумі чи атмосферному тиску (MOCVD-технологія), імпульсне лазерне розпилення (IЛP), іонноплазмове розпилення (IПР) в середньому вакуумі (в том числі й метод магнетронного реактивного радіочастотного розпилення (MMPPP).

Позитивні результати епітаксійного росту плівок AlN і GaN були отримані методом реактивного магнетронного радіочастотного розпилення, де температура росту плівок (Т) була понижена до 500°С [14] на відміну від

MOCVD-технології (T~1200°C). Тим не менше, в епітаксійних шарах AlN і GaN, отриманих MMPPP - технологією, основною причиною великих акустичних втрат при розповсюдженні акустичної хвилі є шорсткість поверхні та дефектність шарів.

Як було показано в [15], технологія HVPE в основному використовується для росту об'ємних, товстих кристалів GaN. Її використовують для вирощування буферних шарів. Крім того є можливість вирощування віртуальні підкладки GaN, коли підкладка на якій ріс шар GaN (Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, SiC) знімається, завдяки високій швидкості росту, яка набагато вища ніж при MOCVD чи MBE.

Проте основними технологіями отримання III-нітридних структур є наступні: осадження з метал-органічних сполук (MOCVD) або молекулярнопроменева епітаксія (MBE). Протягом тривалого часу з допомогою MOCVD отримувались матеріали з кращою якістю. А от якість структур, отриманих з допомогою MBE сильно залежала від технологічних умов росту. Зокрема, джерело нітрогену для MBE є дуже нестабільне та часто є низької якості. Але в останні роки техніка MBE зазнала значного покращення, і отримані цим методом зразки мали чіткі інтерфейси та гладку поверхню. При цьому структури GaN/(Al,Ga)N, вирощені методом MBE мали вищу рухливість носіїв в двомірному електронному газі в порівнянні з такими ж, вирощеними MOCVD [16]. Проте для промислового вирощування оптоелектронних нітридних структур головним методом залишається MOCVD.

При MBE рості можна виділити два варіанти: реактивний MBE (RMBE) та MBE з плазми (PAMBE), в залежності від прекурсорів нітрогену. У випадку PAMBE росту кількість активного нітрогену є незалежною від температури осадження. При RMBE амоній з допомогою каталізу проникає через поверхню для доставки активного нітрогену, а при PAMBE хімічно інертні молекули нітрогену активуються через розряд в плазмі. Тому кількість активного нітрогену подвоюється при температурі росту при RMBE, аналогічно до MOCVD, що дозволяє варіювати параметри росту. При PAMBE використовуються низькі температури росту, які вимагають високих потоків нітрогену, наприклад для росту (In,Ga)N/GaN багатошарових структур. Як правило, перед вирощуванням структур на сапфірі вирощують низькотемпературний буферний шар GaN, а для росту на SiC та Si, вирощують буферний шар AlN.

Звичайно кожна з технологій вимагає підбору певних умов росту для отримання плівок хорошої кристалічної якості та для зменшення дефектності отриманих шарів.

Такими технологічними умовами є:

а) температура росту;

б) тиск в ростових камерах;

в) співвідношення потоків ІІІ/V;

г) прекурсори росту;

 д) охолодження попереднього шару перед нарощуванням нового шару та переривання процесу росту;

е) підбір буферних шарів.

а) Як відомо, плівки GaN отримують у дві стадії. На першій стадії на підкладці вирощують "зародковий" шар, в якості якого іноді використовують низькотемпературний шар GaN, а також шари AlN, які вирощують як при низьких [17] так і при високих температурах [18]. В роботі [19] було продемонстровано вплив поверхневих атомів буферного шару AlN на властивості вирощеного на ньому шару GaN. Було показано, що найкращі шари GaN отримувались на буферних шарах на Si підкладці, якщо їх ріст починався з атомів N. Шари GaN мали значні напруги стиску, щоб компенсувати напруги розтягу, які виникали при охолодженні. Це, відповідно, запобігало утворенню тріщин і проявлялось у меншій густині дислокацій. В роботі [20] було досліджено вплив товщини буферного шару AlN на характеристики шару GaN на підкладці 6H-SiC. Характеристики шарів змінювались з товщиною буферного шару. Для шарів, вирощених на буферних шарах з товщинами 32 і 100 нм тріщин не спостерігалось, а при товщині буферного шару більше 250 нм поверхня структури була потрісканою. Встановлено також, що при збільшенні температури зростає швидкість росту та кристалічна якість структур. Типовою для таких сполук є температура росту 950°С і вище. Але набагато вищі температури (>1200°С) призводять до утворення великого числа дислокацій і навіть тріщин під час процесу охолодження. Це відбувається через велику різницю між коефіцієнтами термічного розширення плівки GaN та підкладки. Групою Yu [21], при вивченні процесу росту GaN на підкладках Si та сапфіру в інтервалі температур від 370 до 1050°С було показано, що якість кристалів та морфологія поверхні змінювалась з температурою.

б) Згідно з результатами досліджень проведених Сасакі [22] було встановлено, що протяжні плівки неможливо вирощувати при атмосферному тиску, оскільки при низьких тисках ріст парціального тиску носіїв газу змінює морфологію плівки GaN з пірамідоподібної до протяжної пірамідоподібної. Спроби підняти парціальний тиск водню ще вище приводять до невпорядкованого росту острівців або взагалі до його відсутності.

в) Співвідношення потоків V/III є дуже важливими параметром при рості GaN і сильно залежить від хімії процесів. Як було показано в роботі [23], співвідношення потоків сильно впливає на властивості шарів GaN. При низькому співвідношенні V/III (тобто N-стабілізований ріст) шари отримувались з шорсткою поверхнею, структурою нахилених колонок з високою густиною "неоднорідностей пакування". Навпаки, при високому співвідношенні V/III (Ga-стабілізований ріст) ростуть шари з хорошою морфологією та меншою густиною дефектів.

г) Для росту цих матеріалів є два підходи до вибору прекурсорів: прийнятий підхід полягає в розділенні джерел прекурсорів III та V груп, іншим є підбір прекурсорів з одного джерела [24]. У обох підходів є як переваги так і недоліки. Широкого вжитку набув перший підхід. Метал-органічні прекурсори, які найчастіше використовуються, мають бути комерційно доступними та стабільними при тисках парів. Вони включають триметилгалій ( $M_3Ga$ ), триметилалюміній ( $M_3Al$ ), триметиліндій ( $M_3In$ ). Що ж стосується джерела прекурсорів V групи (азоту), то для росту MOCVD найчастіше використовують амоній. Через те, що амоній розпадається при дуже високих температурах, необхідні дуже високі швидкості потоків (~1x10<sup>4</sup>) для забезпечення росту шарів. Звичайно, було проведено багато спроб для використання інших матеріалів замість прекурсорів для росту Ш-нітридів, але все ж названі вище матеріали залишаються основними [25].

д) Переривання росту та зміни температурних режимів використовують при вирощуванні AlN. Через те що Al не може десорбуватись з поверхні при температурі росту GaN, для запобігання акумуляції Al на поверхні, необхідно періодично робити переривання в азотній атмосфері після росту [26].

е) Незалежно від методу отримання ІІІ-нітридів надзвичайно важливою проблемою є підбір матеріалу підкладки. Для епітаксійного росту плівок GaN та інших A<sub>3</sub>N, необхідно, щоб матеріал підкладки відповідав декільком критеріям. Основним із них є для такого вибору є мінімальна невідповідність кристалічних решіток матеріалів підкладки і вирощеного шару. Значення невідповідності параметрів решіток шарів ІІІ-нітридів і різних типів підкладок, а також невідповідності термічних коефіцієнтів приведені в табл.1.1 і були визначені за формулами (1.1) та (1.2)

$$f = \frac{a_{layer} - a_{substr}}{a_{substr}},\tag{1.1}$$

$$f^{Termal} = \frac{\alpha_{\parallel}^{substr} - \alpha_{\parallel}^{GaN}}{\alpha_{\parallel}^{substr}},$$
(1.2)

де  $a_{layer}$  - стала гратки шару в площині росту,  $a_{substr}$  - стала гратки підкладки,  $\alpha_{\parallel}^{GaN}$ ,  $\alpha_{\parallel}^{substr}$  - коефіцієнти термічного розширення в площині росту шару та підкладки відповідно.

Іншим важливим критерієм є вимога хімічної і термічної стабільності підкладки до середовища епітаксійного росту при температурі епітаксії. Тобто підкладки вибираються такими, щоб невідповідність лінійних коефіцієнтів термічного розширення шару та підкладки, які є різними в ортогональному та нормальному напрямках до осі росту, була невеликою. Як показано в роботі [27], в зв'язку з тим, що Ш-нітриди дуже широко досліджуються, існує надзвичайно великий розкид параметрів граток (як теоретично розрахованих так і експериментальних), що показано в табл.1.1 [28, 29].

Таблиця 1.1.

Матеріал підкладки та шару	о Параметри гратки ( А )	f , %	Коефіцієнт термічного розширення α (10 <sup>-6</sup> ) К <sup>-1</sup> α⊥/α <sub>  </sub>	f <sup>Termal</sup> ,%
GaN(0001)	a=3.189; c=5.185		3.17/5.59	
Si(111)	a=5.43;	-41.3	2,5	-55.3
4H-SiC(0001)	a=3.073; c=10.053	3.77	3.2	-42.7
6H-SiC(0001)	a=3.08; c=15.12	3.5	4.68/4.2	-24,8
3C-SiC	a=4.359	-26,8	3.9	-30.2
Sapphire(0001)	a=4.768; c=12.99	-33.1	8.5/7.5	34,6
InN	a=3.544; c=5.718	-10	3.8./2.9	-48.1
AlN	a=3.112; c=4.978	2.5	4.15/5.27	-5.5

Структурні параметри ІІІ-нітридів та підкладок для їх росту

Через невідповідність параметрів решіток гетероепітаксійні шари AlN, GaN бувають сильно напружені (аж до розтріскування) і мають, як правило, мозаїчну структуру з високою густиною структурних дефектів, таких як домени і малокутові границі, дислокації і точкові дефекти.

Звичайно найкращими для підкладок є матеріали, які мають таку ж симетрію решітки як ІІІ-нітриди (тобто гексагональну), а також близькі параметри гратки. Такими є сапфір ( $Al_2O_3$ ) та карбід кремнію 6H-, 4H-SiC. Крім того було зроблено багато спроб по підбору кубічних підкладок, такими виявились кубічні 3C-SiC та Si. Одним з кандидатів для вирощування нітридів є підкладка карбіду кремнію – SiC. Але найпоширенішими серед даних підкладок стали пористі підкладки 6H-SiC. Як було показано в [30], структурна якість шарів при рості на них є кращою, ніж при рості на звичайних (непористих) кристалах. В зв'язку з тим, що технологія їх вирощування є надзвичайно складною і, відповідно, дорогою, тому широке застосування даних підкладок поки що є неможливим.

Оскільки технологія отримання високоякісних кристалів Si  $\epsilon$  добре освоєною, в останні роки триває робота з впровадження кремнієвих підкладок для росту азотовмісних нітридних структур  $A^3B^5$ . Незважаючи на велику невідповідність решіток і сильне відхилення в термічних особливостях з нітридними шарами, використання даних підкладок  $\epsilon$  досить перспективним з огляду на те, що дані структури можна буде легко інтегрувати в електронні системи на базі кремнію. Оскільки існують проблеми з ростом GaN шару на Si через незмочуваність підкладким шаром, то, як було сказано раніше, буферним шаром при рості на кремнії може служити шар AlN [31].



Рис. 1.3. Ріст структур GaN на різних площинах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Та все ж найчастіше для росту ІІІ-нітридів використовують сапфірові підкладки. Причиною цього є можливість отримання кристалів сапфіру великої площі, високої якості та низької вартості. Вони стабільні при високих температурах і технологія отримання E вже добре відпрацьованою. Гексагональні вюрцитні структури є нецентросиметричними, і тому при рості на симетричній площині сапфіру виникають значні п'єзоелектричні та спонтанні поляризаційні поля. Для уникнення п'єзоелектричних полів, які сильно впливають на електричні та оптичні властивості структур, активно використовується ріст на неполярних *r*-площинах (1012), напівполярних *a*площинах (11-20) та *т*-площинах (10-10) [32] (див. рис.1.3). Якщо брати до уваги тільки критерій невідповідності граток, то для GaN найкращим є ріст на т-площині сапфіру, але шари вирощені на цій площині мають погану морфологію поверхні та кристалічну структуру. На *г*-площині як правило ростуть плівки GaN та AlN, орієнтовані вздовж *a*-осі. А при рості на *a*-площині сапфіру ростуть плівки орієнтовані в напрямку [0001]. Як видно з табл. 1.1 розрахункова невідповідність граток між базовими площинами сапфіру та GaN  $\epsilon$  більшою ніж 30%, але фактична невідповідність  $\epsilon$  меншою ніж 16%, тому що площина з атомами Ga з шару GaN при рості розвертається відносно площини з атомами Al з гратки сапфіру на 30° [33]. Оскільки ріст на цій площині є найбільш поширеним, в нашій роботі ми розглядатимемо тільки структури вирощені на полярній с-площині сапфіру.

Досить часто багатошарові структури (наприклад НГ чи БЯС) вирощують на так званих темплейтах наперед вирощених системах, що вже містять в собі підкладку та зародкові шари (AlN чи GaN). Після чого на них ростять буферні шари, які зменшують вплив темплейту, бо саме в буферах зосереджені дислокації. Вирощування буферних шарів допомагає підвищити ефективність та структурну досконалість активних областей.

# 1.2. Причини виникнення, типи дефектів та методи визначення густини дислокацій

В кожному реальному кристалі присутні дефекти. Дефекти - це неточності або помилки в періодичному масиві атомів. Класифікують дефекти за розмірністю і виділяють: точкові, лінійні, протяжні (або планарні) та об'ємні дефекти.

Причиною виникнення дефектів є релаксація напруг. Напруги мають різний характер, але як було показано в [34], їх можна розділити на наступні типи: *термічні напруги*, які можуть виникнути не лише в процесі охолодження зразка, а під час росту, в зв'язку з наявністю градієнта температур; *напруги невідповідності* виникають за рахунок нерівності параметрів гратки підкладки і шару; наступними є напруги, пов'язані з вже утвореними *дефектами структури*; ще одна причина виникнення деформацій – *поверхневий натяг*, ці деформації швидко зменшуються з ростом товщини і тому грають значну роль тільки в дуже тонких плівках (~10 нм). Значні напруги можуть бути пов'язані з рельєфом поверхні (шорохуватістю, тріщинами), внутрішні напруги можуть виникати при електро- та магнітострикції.

Як показано майже у всіх літературних джерелах нітридні плівки ростуть з високим вмістом структурних дефектів (дислокацій) ~  $10^8 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup> в порівнянні в кристалами GaAs ~  $10^4$  см<sup>-2</sup>. В роботах [35, 36] для зменшення кількості дислокацій вперше була використана технологія латерального епітаксійного надросту (ELO). Досягнуті густини дислокацій в плівках GaN при цьому не перевищували  $10^5 \cdot 10^7$  см<sup>-2</sup>, але площа даних бездислокаційних областей була дуже малою, тому широко використання дана технологія не набула.

Основними дефектами в таких структурах є дислокації. Вони виникають внаслідок сильних деформаційних полів, пов'язаних з невідповідністю решіток, і відповідають не лише за релаксацію напруг, а й за зміну електричних та оптичних властивостей даного матеріалу. Їх кількість тісно пов'язана з

методами росту та з залишковими деформаціями в буфері. В даних структурах присутні всі види дислокацій (крайові, гвинтові та змішані дислокації).

Дислокації або як їх часто називають лінійні дефекти - це одномірні місця в трьохмірному масиві атомів кристалу, де атомні площини відхиляються від своїх позицій (випадання або внесення додаткової площини атомів і т.д.). Характеризуються дислокації вектором Бюргерса і напрямком дислокаційної лінії. В залежності від того, який кут є між вектором Бюргерса та лінією дислокації, розрізняють крайові, гвинтові та змішані дислокації. Вектор Бюргерса  $\vec{b}$  визначається з контуру Бюргерса, який є лінією обходу деформованої частини кристалу. Вектор Бюргерса для крайових та гвинтових дислокацій зображено на рис.1.4.





Найпростішими з дислокацій є крайові дислокації. Вони виникають коли в кристалі виявляється відсутність однієї з площин кристалу або її надлишок. Ще крайову дислокацію описують як зсув однієї частини кристалу відносно іншої. Для крайової дислокації вектор Бюргерса перпендикулярний до дислокаційной лінії (рис.1.4а)

Ще одним типом дислокацій є гвинтові дислокації. Даний тип дислокацій утворюється коли відбувається не тільки зсув у кристалі, а також кручення

однієї частини кристалу відносно іншої. Вектор Бюргерса в даному випадку є паралельним до дислокаційної лінії (рис.1.4б)

Змішані дислокації це дислокації, які містять як крайову так і гвинтову компоненти, а кут між вектором Бюргерса та дислокаційною лінією складає від 0° до 90° (рис.1.4в).

Вектор Бюргерса для ідеальної проникної дислокації є трансляційним вектором в кристалі. Для гексагональних структур є три можливих трансляційних вектори *a*, *c*, *a*+*c*, а отже й напрямки дислокаційних ліній, як показано на рис. 1.5



Рис. 1.5. Зображення напрямків векторів Бюргерса дислокацій в гексагональних структурах

Також часто в джерелах зустрічається термін дислокації невідповідності. Це дислокації, які з'являються на або навколо інтерфейсу при вивільненні напруг між двома кристалами, які мають ту ж симетрію поверхні, але різні константи гратки. Найчастіше вони утворюються в епітаксійних плівках з великою невідповідністю салих гратки шару та підкладки. Дислокації невідповідності лежать в напрямку паралельному до границі розділу шарів і їх вектор Бюргерса має крайову компоненту.

Хоча дослідження дефектів структури проводиться вже дуже давно, в зв'язку з розвитком технологій росту та появою вимог до вирощених структур, знаходження однозначного та високоточного методу розділення вкладу різних типів дислокацій надалі залишається великою проблемою. Для визначення густини дислокацій застосовують такі технології як ТЕМ, SEM, але вони є руйнівними методиками i при підготовці до зйомок часто зразки пошкоджуються. Х-променева дифракція є основною з неруйнівних методик дослідження дефектної структури плівок. Дуже часто до А<sub>3</sub>N плівок застосовується мозаїчна модель, в основі якої лежить припущення, що плівка складається з ідеальних (мозаїчних) блоків (МБ) певного розміру, нахилених чи розвернутих відносно нормалі до поверхні [37, 38], точні величини нахилів та розворотів пов'язані з густиною дислокацій.

Основним ефектом, котрий дають дислокації, є розширення піків вздовж вектора дифракції і перпендикулярно до нього. Аналіз розширень проводиться в більшості робіт на основі мозаїчної моделі кристала, розвинутої ще в роботі [39]. Роширення перпендикулярно дифракційному вектору пов'язується з середнім розворотом блоків  $\langle \omega \rangle$  і їх ефективним латеральним розміром  $\langle \tau_x \rangle$ , а вздовж вектора  $\vec{H}$  – з деформацією всередині блоків < $\epsilon$ > та їх розмірами < $\tau_{\tau}$ > в *п*. Розділення деформаційних і розмірних внесків напрямку нормалі здійснюється за допомогою побудови графіків Вільямсона-Холла [40] на основі вимірювань декількох порядків відбиття. В багатьох експериментальних роботах показано, що дислокаційні сітки, локалізовані на гетерограниці, викликають розтяг дифракційної мапи в напрямку, перпендикулярному вектору оберненої гратки, незалежно від напрямку останнього. Піки ω-сканування шарів розширені і мають форму, близьку до гаусівської, а розподіл інтенсивності навколо вузлів - форму еліпсів, витягнутих перпендикулярно  $\vec{H}$ . При цьому розширення дифракційних ліній вздовж *Н* значно менше, що пояснюється як загальними властивостями дислокаційних ансамблів, (дислокації приводять, в

основному, до розворотів кристалічних площин), так і тенденцією до утворення згустків однойменних дислокацій в упорядкованій сітці.

Якщо вплив дислокаційних сіток ще вкладається в рамки вище описаної блочної моделі, то для структур з проростаючими дислокаціями перші роботи з використанням комбінації декількох геометрій дифракції (симетричної і асиметричної по Бреггу, і Лауевської дифракції) показали, що розорієнтаційне і деформаційне розширення можуть бути не однаковими для різних геометрій відбиття [41].

Компоненти тензора мікродисторсії можуть бути пов'язані з певними системами дислокацій в епітаксійному шарі. Для ансамблів прямолінійних дислокацій розподіл інтенсивності дифракції навколо вузлів оберненої гратки має форму дисків, перпендикулярних лінії дислокації, а ширина гаусівського розподілу в них визначається добутком  $(\vec{H} \cdot \vec{b})$ , де  $\vec{b}$  – вектор Бюргерса дислокацій [42].

Для розрахунку густини дислокацій із розширення трикристальних кривих, можна використовувати класичний вираз [43]. Тоді для недіагональних компонент  $\delta e_{ij}$  (розширення через розорієнтацію)

$$\left\langle \delta_{ij} \right\rangle^2 \cong 0.8b^2 \cdot \rho$$
 (1.3)

де b – проекція вектора Бюргерса на вектор оберненої гратки  $\vec{H}$ . (Відмітимо, що  $\delta e_{ij}$  в нашому випадку визначається як дисперсія гаусівської кривої  $\omega$ -моди сканування). Із діагональних компонент  $\delta e_{ii}$  (деформаційне розширення) густина дислокацій визначається із рівняння [44]:

$$\left\langle \delta_{ij} \right\rangle^2 \cong K_{av} \cdot \frac{5b^2 \cdot \rho}{16\pi^2} \left| \ln(2 \cdot 10^{-7} \cdot \rho) \right|, \tag{1.4}$$

де K<sub>av</sub> – фактор, що залежить від взаємної орієнтації *b*, *H* і нормалі до площини ковзання дислокацій.

Якщо однойменні дислокації утворюють малокутові границі, то з відповідної недіагональної компоненти їх густина визначається з

$$\rho_b \cong \frac{\delta e_{ij}}{b \cdot \tau_i}.$$
(1.5)

Для більшості зразків цих структур спостерігається сильна анізотропія в розширенні рентгенівських рефлексів. Для компонент мікродисторсії отримуємо співвідношення:  $\delta e_{zx} > \delta e_{xz}$ ,  $\delta e_{xz} > \delta e_{zz}$ ,  $\delta e_{zx} > \delta e_{zx}$ .

Приведені дані, показують, що розорієнтації площин паралельних поверхні вище ніж для перпендикулярних площин. Співвідношення  $\delta e_{xx} > \delta e_{zz}$  відповідає більш сильним локальним варіаціям відстаней між площинами, нормальними до поверхні ніж паралельними.

Ці властивості приводять до розширення вузлів оберненої гратки GaNшарів в напрямку паралельному поверхні, причому це має місце для рефлексів в різній геометрії. Звідси слідує висновок про існування в шарах A<sub>3</sub>-нітридів переважної густини проростаючих перпендикулярно гетерограниці дислокацій гвинтового і крайового типів. Тоді густина перших з них визначається по різниці квадратів двох недіагональних компонент  $\delta e_{zx}$  і  $\delta e_{xz}$  з використанням (1.3), а густина інших – з різниці діагональних компонент  $\delta e_{xx}$  і  $\delta e_{xz}$  за формулою (1.4). З використанням пари компонент  $\delta e_{xx}$  і  $\delta e_{xy}$  вдається розділити внески від крайових дислокацій, хаотично розташованих в шарі, що утворюють малокутові границі, і визначити їх густину.

He менш важливою проблемою для розуміння розсіювання В дислокаційних кристалах і побудови дислокаційних ансамблів є форма піків. Це питання в останні роки стало предметом дискусії [45]. Для хаотичних дислокацій як наближена блочна модель [46], так і строга кінематична теорія з розглядом полів деформацій навколо дислокацій [47] оперують, за деякими виключеннями, гаусівською формою розширення дифракційних піків GaN. Тільки на далеких "крилах" (краях) розподілу вздовж дифракційного вектора інтенсивність змінюється як  $1/q^3$ . Гаусівську форму кривих отримуємо також із теоретичного аналізу впливу дислокаційних сіток в розузгоджених епітаксійних системах в випадку  $\rho d>1$ , де  $\rho$  – лінійна густина дислокацій в сітці, а d –

товщина плівки. Як було сказано вище, для визначення мікродеформацій всередині блоків мозаїчної структури і розмірів цих блоків (областей когерентного розсіяння – ОКР (рис.1.6)) використовується метод Вільямсона-Холла [48].



Рис. 1.6. Схематичне зображення блоків мозаїчної структури

На розширення  $\omega$ -сканів симетричних відбиттів впливають нахили блоків  $\alpha_{\Omega}$  і

величина латеральної довжини кореляції (*L<sub>II</sub>*) рис.1.7.

Уширення розмірів кристалітів (Когерентна довжина)



Рис. 1.7. Схематичне зображення уширення дифракційних кривих за рахунок розмірів кристалітів

З іншого боку, розширення  $\omega$ -2 $\theta$  сканів симетричних відбиттів викликане величиною вертикальної довжини ( $L_{\perp}$ ) кореляції і неоднорідними мікродеформаціями вздовж напрямку росту ( $\mathcal{E}_{\perp}$ ) рис.1.8



Уширення через мікродеформації (різні параметри гратки)

Рис. 1.8. Зображення уширення КДВ за рахунок мікродеформацій

$$\beta_{\Omega} = 0.9/(2 \cdot L_{II}) + \alpha_{\Omega} \tag{1.6}$$

$$\beta = 1/(L_{\perp}) + 2 \cdot \varepsilon_{\perp} \cdot H, \qquad (1.7)$$

де  $\beta$  – розширення лінії відбиття,  $\vec{H}$  – дифракційний вектор.

На основі рівнянь (1.3-1.7) будуються лінійні залежності напівширини кривих відбиття від вектора дифракції, нахили котрих відповідають внеску мікророзорієнтацій і мікродеформацій, а перетин цих прямих з віссю ординат – розмірам ОКР для двох взаємо-перпендикулярних напрямів (рис.1.9 а, б).



Рис. 1.9. Побудова Вільямсона-Холла з ω-2θ сканів

Для визначення густини крайових дислокацій використовують побудову залежності напівширини асиметричних сканів від кута нахилу площин до поверхні [48]. Перетин побудованої кривої при розвороті площини на 90 визначає кут розвороту мозаїчних блоків  $\alpha_{twist}$ .



Рис. 1.10. Побудова Вільямсона-Холла для визначення кута розвороту мозаїчних блоків

Необхідно зазначити, що дані методи застосовують до високодефектних плівок з врахуванням всіх факторів, які призводять до уширення КДВ. Через те що при зйомці ω-сканів використовують відкритий детектор, отримані розвороти КБ є часто переоціненими.

Плівки з низькою густиною дислокацій, як правило, дуже сильно вигнуті, що призводить до розширення кривих гойдання. Для сильно дефектних плівок з

розворотами блоків, використовують ф-сканування великими зразка, повертання зразка навколо нормалі до поверхні. Вперше густина дислокацій була пов'язана з напівшириною в роботі Gay [49], де було висунуте припущення, ЩО дислокації розташовуються на границях зерен i розраховуються за формулою:

$$N \approx \frac{\beta}{3 \cdot b \cdot t},\tag{1.8}$$

де β – напівширина кривої дифракційного відбиття, *b* – вектор Бюргерса, *t* – розмір зерна

Пізніше формула була уточнена в [48] з використанням латеральної довжини кристалічних блоків:

$$N = \frac{\beta}{2.1 \, b_e \cdot L_{\scriptscriptstyle II}}.\tag{1.9}$$

Уточнена формула, яка використовується в розрахунках за методом Вільямсона-Холла була запропонована в [50]:

$$N = \frac{\beta^2}{4.35 \cdot b^2}.$$
 (1.10)

Саме співвідношення (1.10) найчастіше використовується для розрахунку густини дислокацій в сильно дефектних плівках нітридів.

Для точного визначення параметрів гратки необхідно мати багато інформацію про залишкові деформації, рівень легування, склад та коефіцієнти термічного розширення. Особливостями Ш-нітридів є те, що спектр літературних даних про величини параметрів граток, коефіцієнтів Пуасона, коефіцієнтів термічного розширення, пружніх модулів є дуже широким. Тому за рахунок цих факторів точне визначення параметрів гратки ускладнюється.

### 1.3. Механізми релаксації напруг в нітридних структурах

У випадку Ш-нітридів геометричні параметри та їх зміна мають значний вплив на процеси, які відбуваються в цих структурах. В даній роботі досліджувались надграткові структури (In, Al, Ga)N/GaN, а також структури з квантовими ямами. Основним параметром для них є товщина активних шарів. Про існування надгратки говорять тоді, коли товщини КЯ та КБ є приблизно однаковими і дуже малими,що може призводити дот тунелювання через ями. При рості багатоямної структур (англійський аналог Multiple Quantum Wells, MQW) товщину бар'єрів роблять набагато більшою, ніж товщину ями, тому на відміну від попереднього випадку, рух носіїв заряду в перпендикулярному до площин плівки напрямку неможливий або дуже малоефективний [51].

Як відомо епітаксійні плівки починають рости псевдоморфно (ріст, при якому латеральний параметр плівки набуває латерального параметру підкладки, і в залежності від невідповідності параметрів гратки або стискується або розтягається, тобто є напруженим відносно підкладки рис.1.11а). Вертикальний параметр плівки зазнає оберненого ефекту. На наступній стадії росту система релаксує і плівка повертається до своїх номінальних параметрів (рис.1.11б). Релаксація наруг може бути або повною, плівка набуває свого параметру гратки та частковою, коли параметри гратки плівки набувають проміжних значень.



a)



б)

Рис. 1.11. Етапи росту двошарової структури

Розглядаючи ріст багатошарової, надграткової чи багатоямної структури є декілька варіантів росту: псевдоморфний ріст (рис.1.12а) або непсевдоморфний ріст який може бути когерентним (рис.1.12б), коли надргаткова структура напружена відносно буфера як одне ціле, та не псевдоморфний ріст коли шари структури напружені один відносно одного (рис.1.12в)



Рис. 1.12. Схематичне зображення росту багатошарових структур

Для використання структур  $A_3N$  в електроніці, необхідно щоб структури росли напруженими. Але в зв'язку з наявністю сильних деформаційних полів при рості, відбувається релаксація вирощених шарів до своїх номінальних параметрів. Інформація про процеси релаксації і структурні зміни, яких зазнають дані системи, необхідна для точного визначення часу роботи приладів, режимів їх роботи і т.д.

От декілька шляхів релаксації напруг невідповідності:

- 1) формування нерівномірностей поверхні, які еластично релаксують;
- утворення тріщин (розтяжні напруги) або декогезія шару (стискаючі напруги);
- утворення дислокацій невідповідності, або через ковзання проростаючих дислокацій або розтяганням "зародкових петель" з ростом товщини шару [52].
- 4) нахил проростаючих дислокацій.

Ріст епітаксійних плівок з параметрами, які відрізняються від параметрів підкладки відомий давно. При такому рості в напруженому шарі збирається

багато пружньої енергії, яка пропорційна до невідповідності в 4 степені. Але з ростом товщини плівки, енергетично вигіднішою стає релаксація пружньої енергії. Одним з механізмів релаксації деформацій є утворення дислокацій.

В основу теорії утворення дислокацій закладене поняття критичної товщини, що вперше було запропоноване Франком і де Мерве [53].

При цій товщині утворений масив дислокацій на границях зменшує енергію системи. Другим запропонованим механізмом є утворення дислокацій на границях (дислокації невідповідності) з існуючих раніше проростаючи дислокацій (рис.1.13), що відбувається за рахунок невідповідності індукованої напруги та напруги в самих шарах.



Рис. 1.13. Схематичне зображення утворення дислокацій невідповідності з проростаючих дислокацій

Формула для цієї критичної товщини була модифікована Метьюзом та Блекслі [54]:

$$h_c = \frac{b(1 - v\cos^2\theta)}{8\pi(1 + v)m\cos\lambda} (\ln\frac{h_c}{b} + 1), \qquad (1.11)$$

де  $\lambda$  - кут між площиною ковзання та напрямком, що перпендикулярний до лінії перетину площини ковзання та інтерфейсу,  $\theta$  - кут між лінією дислокації та її вектором Бюргерса, *b* - модуль вектора Бюргерса, *v* - коефіцієнт Пуасона.

Були розроблені інші моделі, наприклад в роботі [55] приймалось, що утворення дислокацій невідповідності пов'язано тільки з енергетичним балансом, що спочатку плівки ростуть без проростаючих дислокацій і дислокації невідповідності в площині утворюються коли густина пружньої енергії поверхні перевищує власну енергію ізольованих дислокацій певного типу (крайових, гвинтових, змішаних). Вони запропонували формулу залежності критичної товщини від вмісту In у вигляді:

$$h_{c}(x) = \left(\frac{1 - \nu(x)}{1 + \nu(x)}\right) \left(\frac{1}{16\pi\sqrt{2}}\right) \left[\frac{b^{2}}{a(x)}\right] \left[\left(\frac{1}{f^{2}(x)}\right) \ln(\frac{h_{c}(x)}{b})\right],$$
(1.12)

де v(x) - залежність коефіцієнта Пуасона від вмісту Іп, f(x), a(x) - залежність невідповідності граток та параметру гратки від вмісту Іп.

Найточнішою виявилась модель запропонована в [56], яка базується на теорії рівноваги для пружної релаксації в метастабільних гетероепітаксійних напівпровідникових структурах:

$$h_{c} = \frac{b(\cos \lambda)}{2f} (\ln \frac{h_{c}}{b} (\frac{(1 - \nu/4)}{4\pi (1 + \nu) \cos^{2} \lambda}) + 1).$$
(1.13)

Для зразків, які ростуть в двовимірній моді (тобто ріст шар за шаром) релаксацію напруг пов'язують з формуванням дислокацій невідповідності (ДН) та їх подальшим рухом, тобто ковзанням. Цей процес може викликатись згином проростаючих дислокацій (ПД) і є каналом релаксації напруг [57]. На відміну від механізму ковзання дислокацій при релаксації деформацій в роботі [58] був досліджений безковзний механізм релаксації, який полягає в нахилі чисто крайових дислокацій відносно нормалі до поверхні. Також цей нахил дислокацій називають "ефективний підйом" крайових дислокацій. Ефективний підйом дислокацій проявляється з ростом товщини плівки і не обов'язково пов'язаний з дифузійними процесами в об'ємі. В роботі було показано, що розподіл нахилів дислокацій впливає на релаксацію деформацій. Також була визначена зміна енергії зі зміною нахилів дислокацій. Було показано, що шари AlGaN з різним вмістом Si релаксували досягаючь рівня релаксації 50-100 % в залежності від рівня їх легування. На ТЕМ зображеннях спостерігалось потовщення поверхневого шару протягом росту, а також було виявлено, що в даних шарах домінуючою є наявність проростаючих дислокацій з векторами
Бюргерса, що відповідають крайовим дислокаціям типу  $\frac{1}{3}\langle 11\overline{2}0\rangle$ . Ці дислокації є нахиленими до напрямку росту [0001]. Для появи цього нахилу необхідною є умова, перевищення деякого енергетичного бар'єру дислокаціями. Було зроблено припущення, що цей бар'єр долається за допомогою поверхневої шорсткості плівок. Дислокації, що вже були нахилені, можуть надалі міняти свою орієнтацію.

Для шарів з великим вмістом легуючої домішки, наприклад в шарах AlGaN з вмістом Al більшим критичного, релаксація напруг відбувається через утворення тріщин, або англомовний аналог креків. Вони з'являються на початку росту плівки і простягаються до декількох мікрометрів. В основному креки утворюються в напрямку  $\langle 2\overline{1}\,\overline{1}0\rangle$ . Говорять про декілька механізмів утворення креків. В роботі [59] розглядають три механізми (рис.1.14). В основному креки утворюються навколо таких недоліків як проростаючі дислокації, нанопори, границі зерен та інших неточності гратки, що для заданих зразків мають лежати паралельно до напрямку росту. Тому на першій стадії формуються крайові креки, які відкриваються на поверхню, коли критична напруга досягає дна креку він росте вглиб до границі розділу (рис.1.14а). Зрозуміло, що крек можна спостерігати на поверхні коли глибина його досягає деякої критичною товщини b. Якщо напруги розподілені вздовж плівки, то виникає варіант розкриття тріщини зображений на рис.1.14б. У випадку, коли напруги вивільняються в напрямку паралельному границі розділу, відбувається декогезія (відлущення) плівки рис.1.14в.

В даній роботі було також показано, що при відпалі при температурі росту в шарах AlGaN індукувались термічні напруги, які все ж були меншими ніж очікувалось через невідповідність термічних коефіцієнтів шару та підкладки. А також було досліджено, що напруги релаксують за рахунок зміни дефектної структури, формування скінченної кількості додаткових тріщин та проходження тріщин з шару AlGaN в буферний шар GaN.



Рис. 1.14. Механізми утворення тріщин

Відомо, що процес росту кеп шару, який слідує після росту наноструктур, має великий вплив на їх структурні та оптичні властивості. Такий ефект вивчався на структурах InAs/Ga(In)As та Si/Ge. При вивченні впливу параметрів росту (температура та кількість осадженого матеріалу) кеп шару на властивості НГ GaN/AlN [60] за допомогою високо роздільного TEM аналізу було показано, що товщина квантової ями GaN сильно залежить від температури росту наступного шару AlN. При низьких температурах вона залишається незмінною, а при високих температурах росту спостерігається зменшення товщини. Отже процес зменшення товщини квантових ям є термічно активованим процесом. Виявилось, що шари на інтерфейсі КЯ GaN/кеп шар AlN потоншуються і мають гіршу структуру. В роботі розглянуто декілька причин виникнення цього ефекту: термічний розпад GaN, дифузія атомів Al з кеп шару в КЯ GaN та обмінний механізм між атомами Al з кеп шару з атомами Ga з наноструктури. Але кожен з цих механізмів потребує додаткового вивчення.

## 1.4. Висновки до розділу

Із аналізу літературних джерел видно, що питання природи механізмів релаксації напружень (деформацій) в структурах А<sup>3</sup>В<sup>5</sup> (на базі нітридів) є дуже актуальним. Залишається багато експериментальних фактів, які не знайшли свого пояснення. Зокрема, які саме процеси відповідають за зміну товщин окремих шарів в структурах з багатьма квантовими ямами? Як впливають структурні параметри підкладок та темплейтів на фізичні властивості

вирощених на них структур? Як впливає еволюція кількості квантових ям на релаксацію деформацій?

Для їх вирішення використання неруйнівної методики Х-променевої дифракції вже довгий час залишається найголовнішим. Звичайно найбільш інформативні Х-дифракційні результати вдається отримати на синхротронних джерелах, за рахунок високих енергій та когерентності пучка. Зокрема, можна *in-situ*, з великою точністю та швидкістю досліджувати процеси росту та релаксації структур.

Але для діагностування структурних особливостей, ступенів релаксації вже вирощених зразків, *ex-situ*, також добре підходять сучасні Х-променеві лабораторні трубки. Для коректності даних отриманих Х-дифракційного аналізу вони порівнюються з іншими методиками дослідження таких нанорозмірних об'єктів, якими являються багатошарові структури з великим числом ям, надграткові структури

Тому метою даної дисертаційної роботи є подальший розвиток методик дифракційного аналізу складних структур для визначення фізичних механізмів відповідальних за процеси релаксації деформацій і поєднання різних методів знаходження деформації в системі.

# Розділ 2. Х-променева дифрактометрія багатошарових структур

Багатошарові системи є надзвичайно важливими для розробки швидких і високоефективних електронних та оптоелектронних приладів невеликих розмірів. Основною мотивацією використання багатошарових структур є зміна потенціальної енергії електронів та дірок на границях розділу. Гладкі та атомночіткі інтерфейси необхідні для електричних та оптичних відбивань, однорідного квантового обмеження і високої рухливості носіїв. Ще сильніше ефект чіткості інтерфейсів впливає на нові електронні стани від дефектів та домішок, підвищуючи їх рух, час життя та енергію переходів [61].

Як було показано в попередньому розділі необхідність використання багатошарових структур в сучасних електронних приладах служить причиною їх обширного вивчення. Одним з поширених і точних, неруйнівних методів дослідження таких структур є високороздільна Х-променева дифрактометрія. ВРХД є дуже потужним засобом вимірювання полів деформацій, не дивлячись на ряд проблем при інтерпретації отриманих результатів.

В основі більшості методик аналізу рентгенівських результатів, що застосовуються, лежить розв'язок оберненої задачі за допомогою кінематичної або двопроменевої динамічної теорії. Та є суттєві обмеження для однозначної інтерпретації рентгенівських дифракційних спектрів багатошарових напівпровідникових структур з використанням цих теорій, навіть у випадку ідеальних шарів. У випадку короткоперіодних НГ або шарів з великою невідповідністю параметрів граток, вплив сусідніх вузлів оберненої гратки на дифракційну мапу може бути суттєвим, при сильних відхиленнях від брегівського кута. Умова сильного відхилення необхідна для дослідження таких об'єктів. Також обмеженість застосування такого підходу полягає у відсутності відповідних алгоритмів розрахунку інтенсивності дифракції в багатошарових структурах з урахуванням одночасної дифракції від декількох наборів площин,

а також часткової релаксації системи та локальної розорієнтації вектора оберненої гратки. Але при використанні, в аналізі рентгено-дифракційних даних, замість КДВ мап оберненого простору однозначність і точність результатів підвищується [62].

За допомогою ВРХД можна отримати такі параметри надграток як товщина, склад, напруги в окремих шарах та ін [63]. Однак основною проблемою структурного аналізу є ріст кількості параметрів НГ, які необхідно визначати. Деякі з них можна отримати безпосередньо з кривих дифракційного відбиття, інші отримуються тільки після симуляції спектрів та процедури фітування. Ще одним необхідним моментом для аналізу багатошарових структур є зйомка мап оберненого простору. Також точну інформацію про гладкість інтерфейсів можна вивчати в НГ структурах, які не прикриті кепшаром, за допомогою дзеркального відбивання Х-променів.

В даній роботі рентгенівська методика є головною в дослідженні багатошарових структур і вона буде обширно описана в цьому розділі, але існує ще багато методик дослідження даних об'єктів, які доповнюють інформацію про характеристики цих структур, а також служать для порівняння результатів отриманих за допомогою різних експериментів.

Кожна з експериментальних методик має свої переваги та обмеження. Саме тому для повної структурної характеризації зазвичай потрібна їх комбінація. При дослідженні поверхні звичайно використовується атомносилова мікроскопія (ACM) або скануюча тунельна мікроскопія (CTM). Основним параметром який фігурує в атомно–силових дослідженнях є шорсткість поверхні (англійський аналог rough mean square). В зв'язку з тим, що дані структури ростуть сильно напруженими, то при релаксації плівки можуть розтріскуватись, а при виході дислокацій на поверхню, утворюються ямки (pits) або пін-холи.

Ще одним неруйнівним, високоселективним методом дослідження поверхні та інтерфейсів служить еліпсометрія. Метод базується на вимірюванні

змін поляризації світла при відбиванні (або проходженні) від поверхні або границь розділу [64].

В зв'язку з тим, що довжина хвилі розсіянних електронів є набагато меншою від довжини хвилі рентгенівських променів, методи електронної мікроскопії працюють з більшою точністю, але є руйнівними. Кроссекційна (перерізна) скануюча трансмісійна мікроскопія СТМ та просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ) працюють при вивченні таких характеристик в глибині структури, як товщини шарів, гладкість інтерфейсів, наявність лінійних чи планарних дефектів. З вимірювань фотолюмінесценції можна визначити зонну носіїв деформаційні особливості. структуру, тип заряду, а також Фотолюмінесцентні дослідження проводяться В широкому інтервалі температур. Зразки з хорошими структурними особливостями вже при кімнатній температурі дають хороше відбивання і зі зсувів експериментальних кривих можна визначити достатньо багато параметрів. Звичайно для отримання більш тонких ефектів експерименти треба проводити при гелієвих температурах ~ 4 К. Але точність даного оптичного методу є не дуже високою. Значно вищою точністю володіє Раманівська спектроскопія. З її допомогою також можна знайти деформаційний стан структури, хімічний склад сполуки, розподіл компонент шару по глибині. Для знаходження глибинного розподілу компонент також використовують вторинну-іонну мас спектроскопію.

## 2.1. Трьохвісна Х-променева дифрактометрія

Головною перевагою Х-дифракційних методів є висока роздільна здатність в оберненому просторі. Тому високороздільна Х-променева дифрактометрія успішно використовується для неруйнівного та експресного вивчення епітаксійних структур і забезпечує точною інформацією про їх деформацію, кристалічну якість та інші структурні характеристики.

Х-промені слабо взаємодіють з речовиною, а виходячи з того, що доля наноструктур, які припадають на глибину проникнення випромінювання, дуже

мала, то виникає проблема в аналізі розсіяння від них в порівнянні з великим сигналом від підкладкового матеріалу. Тому, часто застосовують поверхневочутливі методи або високопотужні джерела синхротронного випромінювання. Оскільки розмір падаючого на зразок пучка зазвичай складає декілька квадратних міліметрів, то розсіяне випромінювання статистично усереднюється по доволі великому ансамблю наноструктур. Однак, ми можемо отримати кількісні дані тільки в тому випадку, коли розсіяння відбувається переважно на нанооб'єктах одного типу. В протилежному випадку, коли скажімо в нас є квантові точки різних розмірів та форми, аналіз отриманих експериментальних даних сильно ускладнюється.

Двохкристальна Х-променева дифрактометрія дозволяє вимірювати інтенсивність дифракції в залежності від одного параметра — кута падіння пучка Х-променів на зразок. Так як в такій схемі лічильник з широко відкритим вікном фіксує розсіяну інтенсивність по всіх кутах в межах апертури детектора, то така схема носить інтегральний характер. В принципі і в такій схемі можна проводити вимірювання, якщо перед детектором встановити тонку щілину. Такий підхід широко використовується в класичному структурному та дифракційному аналізі порушених приповерхневих шарів та дифузного розсіяння. Однак, низька роздільна здатність, зумовлена обмеженням самої щілини (≈ 30 кут. сек. та вище) та геометрією пучка (щілинний аналізатор аналізує не геометричний, а просторовий розподіл інтенсивності) робить такі схеми незастосовними до дослідження дифузного розсіяння від нанооб'єктів в тонких приповерхневих шарах.

В трьохкристальній схемі, з метою обмеження приймаючої апертури детектора по куту, перед ним поміщають кристал-аналізатор, який може налаштовуватись на різні напрямки відбиття. Це дає можливість вимірювати дифузне розсіяння в залежності від двох кутових параметрів: кутів падіння та відбиття, та розділити вплив деформацій та розорієнтацій на результати вимірювань. В термінах оберненої гратки перетин кутових розходжень монохроматора та аналізатора, кожен з яких може складатись з декількох кристалів, визначає малий об'єм оберненого простору, який реєструється детектором. Це дає змогу отримати двовимірні мапи розподілу інтенсивності в оберненому просторі, що містять детальну інформацію про тонкі шари та стан поверхні зразка.

Яка ж відмінність між орієнтацією та дилатацією? Нехай зразок містить області, розорієнтовані одна відносно іншої та деформовані області з різними параметрами граток. Як відомо з закону Вульфа-Брега, кут розсіяння визначає міжплощинну віддаль зразка, який вивчається. При повороті зразка області з різною орієнтацією будуть послідовно задовольняти умові дифракції, а області з іншою міжплощинною віддалю не дадуть вкладу в розсіяння при повороті тільки самого зразка. Коли зразок та аналізатор скануються синхронно, а саме – аналізатор рухається з швидкістю вдвічі більшою, ніж зразок (так зване  $\omega - 2\theta$  сканування) і обидва рухаються з певного нульового положення (за нульове положення приймається виведена у відбиваюче положення область зразка з параметром d). В цьому випадку жодна з областей з такими ж параметрами гратки, але орієнтованих в іншому напрямку, не дасть розсіяння, що попадає в детектор. Однак, область з іншим значенням міжплощинної віддалі d' може попасти в положення, яке задовольнить умові дифракції.

Широке застосування високороздільної трьохвісної дифрактометрії почалося ще з роботи Іїди та Кори [65], в якій вони розглядали особливості отримання дифракційної мапи, можливість розділення дифузного i когерентного розсіяння, ввели поняття псевдопіків. Отже, в трьохвісній схемі Х-випромінювання, яке йде від фокуса трубки, послідовно дифрагує на кристалі-монохроматорі, кристалі-зразку, кристалі-аналізаторі та фіксується детектором з широким вікном. За нульове положення береться таке, при якому всі три кристали знаходяться в центрі інтерференційної області вибраного відбиття, тобто в брегівському положенні. Зазвичай на практиці монохроматор є нерухомим і закріплений в максимумі падаючого на нього випромінювання.

Зразок та аналізатор можуть обертатися навколо брегівського положення з відповідними кутами відхилення  $\alpha$  та  $\eta$ . Звичайно результати таких вимірювань зручно розглядати з використанням побудови Евальда в оберненому просторі (рис.2.1).





гратки (б).  $P_0O$  і  $P_0H$  – хвильові вектори падаючої і відбитої хвиль в брегівському положенні зразка,  $P_1O$  і  $P_1S$  – після повороту зразка на кут  $\alpha$ 

Площина дифракції є перерізом оберненого простору площиною розсіяння, в якій лежать напрямки падаючого на зразок пучка  $k_0$ , відбитого  $k_h$  та нормаль до поверхні (компланарна геометрія дифракції). Згідно кінематичної теорії дифракції брегівське відбиття має місце, коли вектор дифракції

$$\vec{Q} = \vec{k}_h - \vec{k}_0 \tag{2.1}$$

співпадає з вектором оберненої гратки  $\vec{H}$ , модуль якої рівний оберненій міжплощинній віддалі  $|\vec{H}| = \frac{1}{d}$ , тобто коли кінець вектора  $\vec{Q}$  знаходиться на сфері Евальда (рис.1а). Нульове положенням зразка буде при умові  $\alpha = 0$ . Оскільки монохроматор нерухомий, то центральний напрямок падаючого пучка

буде відповідати вектору  $\vec{k}_0$ . Нульове положення аналізатора  $\eta = 0$ визначається тим, що промінь з вектором  $\vec{k}_h = k_0 + \vec{H}$  падає на нього під брегівським кутом.

Введемо нову систему координат з центром у вузлі H та двома осями  $q_H$ та  $q_{\alpha}$ , відповідно паралельній та перпендикулярній вектору оберненої гратки (рис.2.1б). Кінець вектора дифракції *Q* визначає точку спостереження в оберненому просторі. використанні монохроматизованого яка при випромінювання завжди знаходиться на сфері Евальда. При нульовому положенні усіх трьох кристалів ця точка знаходиться у вузлі оберненої гратки *H*. При довільних напрямках  $k_0$ ,  $k_h$  (поблизу брегівських напрямків) її положення в площині розсіяння можна задати деяким вектором q 3 координатами  $q_H$  і  $q_{\alpha}$ : q = Q - H. Для кристала довільної форми та досконалості, а особливо багатошарової квантової структури, дифрагована інтенсивність не локалізована у вузлі *H*, а певним чином розподілена навколо нього. Тобто розсіяна інтенсивність є функцією вектора q. Таким чином, змінюючи положення точки спостереження шляхом зміни значень кутів повороту зразка та аналізатора, можна побудувати контури рівної інтенсивності (ізодифузні лінії), що дають змогу вивчати симетрію деформаційних полів дефектів, квантових точок, квантових дротів.

При повороті аналізатор виводиться у положення відбиття хвилі з різним значенням  $k_H$ , тобто точка спостереження рухається по сфері Евальда, яку в межах малих відхилень можна замінити дотичною, яка складає кут  $\theta_B$  з віссю  $q_H$ . При повороті на кут  $\eta$  точка Q зміститься на  $q_\eta = k \cdot \eta$ . При повороті зразка ми відводимо вузол оберненої гратки зі сфери Евальда або, оскільки система координат закріплена в цьому вузлі, повертаємо сферу відносно нього. В такому випадку точка спостереження зміщується по нормалі до вектора  $\vec{H}$ , тобто по осі  $q_\alpha$  Довжина відрізку зміщення рівна  $q_\alpha = H\alpha = 2k\alpha \sin \theta_B$ . Вісь  $q_\alpha \in$  геометричне місце точок, для яких строго закріплено напрямок дифрагованої хвилі, тобто залишається постійним кут розсіяння 2*θ*.

Фактично інтенсивність, яка фіксується в точці *q* в площині розсіяння, являє собою інтеграл по деякій області оберненого простору, яка визначається роздільною здатністю монохроматора та аналізатора, тобто шириною їх інтерференційних областей.

На відміну від двокристальних кривих, криві дифракційного відбиття на тривісному дифрактометрі можна отримати декількома різними способами, які називаються модами сканування:

- *ω-сканування*. Виконується обертання зразка при нерухомому положенні аналізатора. Точка спостереження при цьому зміщується разом зі сферою Евальда.
- 2 $\theta$ -сканування. Обертання аналізатора при незмінному положенні зразка ( $\alpha = const$ ). Переріз площини розсіяння відбувається по прямим, паралельним осі $q_{\eta}$ :  $q_{\mu} = -q_{\eta}ctg \theta_{\mu} + q_{\mu_{0}}$ , де  $q_{\mu_{0}} = H_{\alpha_{0}}ctg \theta_{\mu}$ .
- $\omega$ -2 $\theta$ -сканування. Зразок та аналізатор обертаються з співвідношенням швидкостей 1:2, тобто  $\eta = -2(\alpha \alpha_0)$ , де  $\alpha_0$  початковий кут розвороту зразка відносно брегівського положення. Звідси випливає, що точка спостереження зміщується вздовж прямих, паралельних вектору оберненої гратки  $q_{\alpha} = q_{\alpha_0} = const$ .

Криві, зняті на тривісному дифрактометрі, мають складну структуру. Залежить вона не тільки від характеру розподілу дифрагованої інтенсивності в оберненому просторі. Так на кривих дифракційного відбиття можлива поява додаткових максимумів, що викликані "хвостами" відбивної здатності монохроматора та аналізатора. Ці максимуми називають "псевдопіками", враховуючи їх інструментальне походження. Якщо в розподілі інтенсивності розсіяння від зразка є декілька максимумів (наприклад, для епітаксійних систем), то відповідно росте і кількість псевдопіків. За рахунок цього криві дифракційного відбиття можуть стати досить складними для аналізу. Небажану інтенсивність від псевдопіків можна суттєво зменшити. Для цього в сучасному приладобудуванні для дифракційних вимірювань в якості монохроматора та аналізатора використовують монокристали з прорізним каналом для багатократного відбиття Х-випромінювання.

## 2.2. Застосування високороздільної Х-променевої дифрактометрії

## та картографування для дослідження багатошарових структур

Виходячи з того, що досліджувані об'єкти достатньо малі, дифракцію від них можна описувати простою кінематичною теорією. В цьому велика перевага Х-променевого розсіяння в порівнянні з електронною дифракцією. Сильна взаємодія електронів з речовиною призводить до багатохвильових ефектів і в цьому випадку потрібно застосовувати складну динамічну теорію. У випадку ж кінематичного розсіяння амплітуда розсіяної хвилі просто пропорційна Фур'є трансформанті електронної густини. Її періодична частина розсіює у тонкі Брегівські піки. На електронну густину впливають як латеральна форма зразків, так і поле зміщення атомів з положення рівноваги u(r) в зразку, тобто поля деформацій в шарах. Надалі вектор дифракції *Q* позначатимемо *H*. Останній фактор визначається його добутком  $\vec{H} \cdot u(r)$  на дифракційний вектор  $\vec{H}$ . Це форми і напруг на розподіл дифрагованої дозволяє відділити вплив інтенсивності на мапах оберненого простору.

Усі неперіодичні відхилення від структури ідеального кристалу дають свій вклад у дифузне розсіяння в околі Брегівського піку. Незалежно від розглядуваної теорії в дифузно розсіяній інтенсивності міститься інформація про розмір, форму, просторову кореляцію, локальний хімічний склад та поля напруг наноструктур. Розділення такої "суміші" є доволі складною задачею. Тому постає необхідність об'єднання декількох методик розсіяння Х-променів з різною чутливістю до цих структурних властивостей. Більше того, оскільки в оберненому просторі втрачається інформація про фазу, то розсіяну інтенсивність не можна прямо транслювати в прямий простір і одразу отримати усю необхідну інформацію. Тому в межах вибраної дифракційної теорії застосовують комп'ютерне моделювання процесів розсіяння, що базується на певній вибраній моделі в прямому просторі.

## 2.3. Методика вимірювання та аналізу двовимірних мап оберненого простору

Як було сказано раніше для точної інтерпретації отриманих результатів зйомка мап оберненого простору (МОП) є необхідною. Найбільш поширеним типом таких мап є мапи, які складаються з  $\omega$ - та  $\omega$ -2 $\theta$ -сканів. Моделювання мап необхідне, так само як і для інтерпретації кривих дифракційного відбивання необхідне моделювання процесів дифракції. Існуючі методи моделювання, які базуються на кінематичній теорії, чи на рівняннях Такагі є не достатньо точними. Точнішою є динамічна теорія плоских хвиль, але вона не включає інформацію про напрям дифрагованого променя [66].

 $\omega$ -скан для плоскохвильової динамічної теорії описується дельтафункцією, тобто хвиля є монохроматичною та немає кутової розбіжності. Тому детектор також має бути таким, щоб фіксувати цю хвилю. Для цього на нього вводять апаратну функцію детектора, це можуть бути гама-функція, функція Лоренса чи просто прямокутна щілина. Для побудови мап оберненого простору необхідно знімати  $\omega - 2\theta$ -скани при зміні кута падіння  $\omega$ . Тобто проводиться аналіз: чи потрапляє кут між проекцією дифрагованого променя в площину дифракції і положення детектора в апаратну функцію. Якщо умова виконується, то виводиться розрахована для даного кута падіння інтенсивність, якщо ні, інтенсивність = 0. Мапа оберненого простору являє собою розподіл інтенсивності розсіяного рентгенівського променя як функцію координат в оберненому просторі. При зніманні МОП ми виводимо на сферу Евальда вузли оберненої гратки (ВОГ), оскільки робота пов'язана з багатошаровими структурами (2 і більше шарів), то при деяких умовах на сферу Евальда можуть бути виведені ВОГ від підкладки і різних шарів. Необхідно пам'ятати, що напрямки, які є в прямому просторі зберігаються і в оберненому просторі. Схематичне зображення системи координат в оберненому просторі зображено на рис.2.2, асиметричні відбиття лежать під кутом до нормалі до поверхні (точка 1 на рисунку), а симетричні рефлекси позначені цифрою 2.



Рис. 2.2. Схематичне зображення системи координат оберненого простору

Є декілька підходів до запису координат оберненого простору:

а) в залежності від кутів падіння  $\alpha_i$  і відбиття  $\alpha_f$ . Осі *z* та *x* є паралельні нормалі до поверхні і в напрямку самої поверхні.  $\vec{k}$  - хвильовий вектор:

$$q_z = k \, (\sin \alpha_i + \sin \alpha_f), \tag{2.2}$$

$$q_x = k \left( \cos \alpha_f - \cos \alpha_i \right). \tag{2.3}$$

б) ще одним підходом є запис системи координат з осями паралельними і перпендикулярними до вектора оберненої гратки, тоді розсіяна інтенсивність буде функцією від кута падіння  $\eta$  та кута Брега  $\theta_{B}$ 

$$q_{\rm H} = -k\eta\cos\theta_{\rm B},\tag{2.4}$$

$$q_{\alpha} = -k \sin \theta_{B} (2\alpha + \eta). \tag{2.5}$$

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda, \tag{2.6}$$

*d* - міжплощинна відстань, *λ* - довжина хвилі падаючого випромінювання, *n* - порядок відбивання, *θ* - кут Брега, спеціальний для кожної речовини. У векторному вигляді співвідношення (2.6) записується так:

$$\left|\vec{k}\right| = \frac{1}{d} = \frac{\sin\theta}{\lambda},\tag{2.7}$$

якщо брати до уваги, що ми маємо справу зі сферою Евальда то співвідношення (2.7) запишеться так

$$\left|\vec{k}\right| = \frac{2\pi}{d}.\tag{2.8}$$

В основному картографування оберненого простору використовується для визначення релаксації епітаксійних структур. Визначення це базується на тому, що інтенсивність розсіяних променів від напружених структур проявляється в напрямі паралельному до напрямку поверхні. На мапах від симетричних рефлексів проявляється вклад від різних шарів, а також від повної товщини структури (швидкі осциляції). При дослідженні надграткових систем, як на симетричних так і на асиметричних ВОГ видно сателітну структуру, при умові що НГ є хорошої якості.

З мап оберненого простору можна отримати важливу інформацію про структуру, таку як параметри граток, які в свою чергу вказують на рівень релаксації чи те наскільки напружена система. Про релаксацію чи напруженість системи, можна вже говорити тільки з зовнішнього вигляду ВОГ на мапах оберненого простору (рис.2.3), але цю інформацію неможливо отримати з симетричних мап. Для цього знімаються асиметричні мапи, береться така площа оберненого простору щоб на мапу потрапляли вузли як від шару (шарів або НГ) так і вузли від підкладки.

Як видно з Рис.2.3. при псевдоморфному рості як пік від підкладки S, так і пік від шару L, розташовані на прямій перпендикулярній до поверхні, при релаксації пік від шару відхиляється від цієї прямої, вказуючи на те, що шар має вже сталу гратки відмінну від сталої гратки підкладки.



Рис. 2.3. Експериментальні мапи для зображення напружених а) та релаксованих б) шарів GaN відносно підкладки.

Для структур, які мають гексагональну симетрію існує два параметри решітки латеральний параметр в площині росту *a*, та параметр *c* вздовж напрямку росту. Ці два параметри пов'язані між собою за допомогою формули (2.9) для знаходження міжплощинної відстані:

$$d = \frac{3}{4\left\{\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{3l^2}{c^2}\right\}}$$
(2.9)

Це співвідношення виводиться з більш загальної формули для міжплощинної відстані, де враховані всі параметри граток і кути між векторами

одиничної комірки. Для гексагональної структури кути становлять  $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ ,  $\gamma = 120^{\circ}$ , а параметри відносяться як  $a = b \neq c$ .

При виведенні на сферу Евальда вузлів оберненої гратки в симетричній схемі, тобто коли виводиться відбиття від площин паралельних поверхні, отримуються мапи оберненого простору з яких визначається параметр *с* структури і анігілюється вклад латерального параметру. Звичайно для отримання коректних результатів необхідно дуже добре відюстувати установку, вивести площини в точне положення дифракції. Для досліджуваних структур найінтенсивнішим симетричним рефлексом є рефлекс 0002. Тому, в основному, в проведеній роботі використовувались як трьохкристальні скани, так і симетричні мапи рефлексу 0002. З симетричних сканів чи мап також отримують такі параметри як усереднений період НГ, товщини шарів НГ.

З асиметричних мап можна знайти як латеральний параметр гратки *a*, так і вертикальний параметр *c*. Як було описано вище до даних гексагональних структур застосовується мозаїчна модель, вклад в розподіл інтенсивності на асиметричних мапах дають всі параметри, які застосовуються в цій моделі. Ці параметри знаходяться з форми розподілу інтенсивності. Як правило розподіл інтенсивності, тобто розподіл ліній ізовалентної інтенсивності має еліптичну форму. Схематично отримання інформації з мап оберненого простору описана в роботі [67] і зображено на рис.2.4



Рис. 2.4. Структурні характеристики,які отримуються з форми розсіяної інтенсивності в оберненому просторі

З геометрії рисунку видно, що співвідношення величин осей еліпса можна подати у вигляді:

$$\frac{L_2}{L_1} = -\frac{\cos\xi}{\cos(\varphi + \xi)}$$
(2.10)

$$\frac{L_3}{L_2} = -\frac{\sin\varphi}{\cos\xi}$$
(2.11)

Звідси маємо, що латеральна довжина кореляції (ЛДК)

ЛДК = 
$$\frac{1}{L_1}$$
 (2.12)

Мікроскопічний нахил МН (як правило подається в радіанах) пов'язаний з величиною *L*<sub>2</sub>

$$MH = \frac{L_2}{\sqrt{\left\{s_x^2 + s_z^2\right\}}}$$
(2.13)

Деформація може бути визначена як в площині росту  $\mathcal{E}_{\parallel}$  та перпендикулярно до площини росту  $\mathcal{E}_{\perp}$ . Знаходяться дані величини за формулами:

$$\mathcal{E}_{\parallel} = \left\{ \frac{d_x - \{d_x\}_{\text{Re} lax}}{\{d_x\}_{\text{Re} lax}} \right\}$$
(2.14)

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{\perp} = \left\{ \frac{d_z - \left\{ d_z \right\}_{\text{Re}\,lax}}{\left\{ d_z \right\}_{\text{Re}\,lax}} \right\}$$
(2.15)

При зйомці асиметричних мап важливим завданням є вибір порядку рефлексу та точна настройка на нього. Для точного юстування зразка нами був запропонований алгоритм налаштування:

Необхідно задати в програмному забезпеченні установки Х'Регt PRO MRD назви досліджуваних шарів та підкладки і отримаємо зображення сфери Евальда в оберненому просторі з вузлами даних шарів. Вибираємо ті асиметричні рефлекси шару та підкладки, які по кутовому положенню знаходяться найближче один до одного. Ще важливим критерієм вибору рефлексу є те, чи він є дозволеним, чи забороненим чи квазізабороненим. Як відомо з кристалографії структурний фактор може бути відмінним від 0 та перетворюватись в нуль при деяких умовах. В таких складних структурах, гексагональні нітридні заборонені рефлекси якими € шари, часто перетворюються на квазізаборонені, тобто такі, які при певних умовах можуть проявитись. Після вибору асиметричних рефлексів:

- 1. налаштовуємось на симетричний рефлекс підкладки (через те що пік від підкладки буде вужчим, в порівнянні з піком від шару) визначаємо кут  $\psi$ ;
- 2. переходимо на вибраний асиметричний рефлекс підкладки визначаємо кут  $\phi$ ;
- зі знайденими кутами (ψ, φ) точно визначаємо положення ω на асиметричному рефлекс підкладки;

- 4. повертаємо зразок на 180 градусів і також знаходимо точне положення ω; розраховуємо різницю по ω і знаходимо офсет.
- 5. переходимо на асиметричний рефлекс від шару.

# 2.4. Розрахунок деформаційного стану з методу кривизни кристалів

Зовнішні характеристики матеріалів, як відомо, є відгуком тих процесів, які відбуваються на атомному мікрорівні. Тому задача дослідження впливу зміни параметрів росту на макрозгин багатошарових систем є дуже актуальною. Цю проблему почали досліджувати вже досить давно, ця робота розпочалась ще в 1977 р.в роботі G.H.Olsen and M. Ettenberg [68], але через те що теорія в даній роботі була розроблена для простих структур, для яких пружні властивості підкладки та шарів не відрізнялись. Більш точна теорія була розроблена в [69], хоча в даній роботі представлений підхід до структур, що не містять великої кількості структурних дефектів, таких як дислокації. Взявши за основу дану роботу та доопрацювавши питання наявності високої густини дислокацій були розраховані теоретичні радіуси кривизни системи, як описано в роботі [34]. В даному підході розглядаються тільки пружні властивості епітаксійних шарів

При вимірюванні радіусів кривизни, використовуються рефлекси з більшим кутом падіння, для того щоб площа пучка була незначною, це призводить до більшої точності знаходження радіусу кривизни. Для знаходження радіусів використовувався рефлекс (006) GaN. Також потрібно пам'ятати про форму зразка і про біаксіальні напруги, які є різними в різних напрямках.

Хоча теорія опису та методи визначення деформацій в багатошарових структурах описані вже давно, в зв'язу зі зміною об'єктів дослідження і наближення їх до нанометрових розмірів, необхідно було б розробити методику, яка б дозволяла отримувати числові значення деформацій в шарах багатошарових ІІІ-нітридних структур. Необхідно було розробити метод, який би давав високу точність та узагальнення відомої теорії для кубічних кристалів на кристали гексагональної симетрії. Тому ми розглянули теорію для розрахунку кривизни зразка структур вирощених молекулярно-променевою епітаксією і врахували, що дані структури мають високу густину дислокацій. Даний метод працює *ex-situ*, тобто так само як застосована нами X-променева методика дослідження.

В основі методу лежить припущення, що тонкі епітаксійні шари ростуть на досить масивній підкладці і вплив цієї підкладки діє на кожен з вирощених шарів. Також пропонується, що згин є біаксіальним (з врахуванням згину в двох напрямках), а не сферичним, де прийшлось би враховувати всі три напрямки. За даним методом проводиться розрахунок деформаційних епюр (розподілу деформації) вглиб структури, вздовж вісі *z*. Перевага біаксіального (або циліндричного) підходу полягає в тому, що паралельна константа гратки  $a_n$ міняється лінійно зі зміною положення *z*. Ще одним пунктом є те, що тут вводиться деяка нейтральна площина в шарі підкладки, до якої параметр підкладки не змінює своїх теоретичних значень, а після цієї віддалі, параметр міняється під впливом наступного нарощеного шару.

З рівняння, яке пов'язує константу гратки та стягуючий кут одиничної комірки можна отримати радіус кривизни зразка:

$$a(z) = (R + \Delta) \cdot \alpha \tag{2.16}$$

Тут  $\Delta$  - деяка відстань над нейтральною площиною, a(z) - константа гратки на цій відстані,  $\alpha$  - стягуючий кут. А якщо дану формулу виразити через відтань до нейтральної площини w, товщину підкладки  $h_0$  і сталу гратки підкладки  $a_s$ , отримаємо таку формулу:

$$a(z) = a_s \cdot (1 + \frac{z + h_0 - w}{R})$$
(2.17)

Для розрахунку використовуються пружні сталі шарів, такі як коефіцієнт

58

Пуасона v та модуль Юнга E, ці величини є дуже різними в різних джерелах, тому точність розрахунку залежить від вибору цих параметрів. Також необхідні параметри гратки підкладки  $a_s$  та параметри кожного з наступних шарів  $a_{li}$ , i кількість шарів. Оскільки наші структури є гетероструктурами, де параметри кожного шару відрізняється від попереднього. То кожен наступний шар може бути або стиснутий або розтягнутий відносно попереднього. Тому тут потрібно використовувати закон Гука для кожного шару, який можна записати так:

$$F = E^* \cdot l_w \cdot \int \varepsilon \cdot dz. \tag{2.18}$$

Радіус кривизни отримується з прямування до мінімуму загальної енергії структури, яка залежить від *z*. Рівняння для повної енергії для випадку підкладки запишеться так:

$$dW(z) = \frac{1}{2} \cdot a_s^2 \cdot E^* \cdot [\mathcal{E}(z)]^2 dz.$$
(2.19)

де  $E^*$  - приведений модуль Юнга, або пружна стала  $E^* = E/(1-\nu)$ ,  $\varepsilon$  - деформація,  $l_{\nu}$  - ширина плівки в площині росту.

Зрозуміло, що для багатошарової структури, повна енергія буде сумою повних енергій всіх шарів структури.

$$W_{i} = \frac{1}{2} \cdot a_{i}^{2} \cdot E_{i}^{*} \cdot \int_{z=(\sum_{j=1}^{j=i}h_{j})-h_{i}}^{z=\sum_{j=1}^{j=i}h_{j}} [\mathcal{E}_{i}(z)]^{2} dz$$
(2.20)

Отже вираз для отримання радіуса кривизни набуває дуже складного вигляду.

Якщо в шарах присутні дислокації, то приймається, що їх густина записується так:

$$N_{a} = (R \cdot |b|)^{-1}$$
 (2.21)

Дана формула працює коли деформації рівні 0, коли всі дислокації мають

однаковий знак і розподіл їх є рівномірним. Для нерівномірного розподілу дана формула не працює. Для випадку еквідистантних прямолінійних дислокацій на границі розподілу вводиться незалежний параметр, який визначає як кривизну (або радіус кривизни) так і розподіл напруг:

$$\alpha_{xy} = b_x \cdot \delta(x - mD) \,\delta(z), \qquad (2.22)$$

де D - відстань між дислокаціями,  $m - 0, \pm 1, \pm 2$ . Тобто напруги будуть експоненційно залежати від z і є періодичними по x. Звичайно в реальних системах з неперіодичним розподілом дислокацій існує неоднорідність періодичності по x, тому для правильного визначення деформацій необхідно знати як кривизну кристалу, так і закон їх розподілу. Використання одномірної задачі, тобто коли усереднюють густину дислокацій по координатах, можливе лише для систем з високою густиною дислокацій. Також для використання одномірного наближення потрібно, щоб гетероструктура було ізотропною. Оскільки досліджувані структури є багатошаровими, то використовувалась формула для запису сумарної густини дислокацій, з врахуванням того, що розподіл дислокацій є нерівномірним (вони частіше утворюються поблизу границі розділу) та скачків деформації на границях розділу між шарами. Отже розподіл дислокацій і кожному з шарів описується деякою функцією  $\alpha \cdot \varphi$ , але коли густина дислокацій монотонно зменшується при віддаленні від ГР, то  $\delta(z)$ з формули (2.22) можна записати так:

$$\delta(z) = \frac{1}{2\pi} \lim_{h \to 0} \frac{h}{h^2 + z^2}$$
(2.23)

Густина дислокацій в кожному шарі запишеться:

$$\alpha_i(z) = \alpha_i^{\pm} \varphi_i^{\pm}(z) \tag{2.24}$$

$$\varphi_i^{\pm}(z) = \frac{1}{2\pi} \frac{h_i^{\pm}}{\left(h_i^{\pm}\right)^2 + \left(z - z_i\right)^2}$$
(2.25)

Загальна густина дислокацій системи при підстановці попередніх співвідношень набуде вигляду:

$$\alpha(z) = \frac{1}{2\pi} \sum_{i=1}^{n-1} \left\{ \frac{\alpha_i^* h_i^*}{(h_i^*)^2 + (z - z_i)^2} \left[ \Theta(z - z_{i-1}) \right] - \Theta(z - z_i) + \frac{\alpha_{i+1}^- h_{i+1}^-}{(h_{i+1}^-)^2 + (z - z_{i+1})^2} \left[ \Theta(z - z_i) - \Theta(z - z_{i+1}) \right] + 2\pi f^i \delta(z - z_i) \right\}$$
(2.26)

В такому випадку пластична деформація системи буде записуватись так:

$$\varepsilon^{0}(z) = \int_{z_{0}}^{z} \alpha(z) dz$$
(2.27)

Формула для поєднання кривизни кристалу, густини дислокацій та розподілу деформацій:

$$\mathcal{E}(z) = -\mathcal{E}^{0}(z) + \overline{\mathcal{E}}^{0} + \frac{1}{R(z - \overline{z})}$$
(2.28)

де  $\bar{z} = 1/2(z_0 + z_n)$ 

На розподіл деформацій сильно впливає закон розподілу дислокацій. Було показано, що розподіл деформацій відрізняється для випадку лінійного розподілу дислокацій  $\alpha = \alpha(z)$  та квадратичного розподілу  $\alpha = \alpha^2(z)$ .

## 2.5. Висновки до розділу

Як вже зазначалось на початку даного розділу, для аналізу розсіяння від нанооб'єктів в приповерхневих шарах досліджуваних структур, зручно користуватись кінематичною теорією дифракції. Зрозуміло що і самі об'єкти, і динамічне розсіяння від них є доволі складними, але слід чітко усвідомлювати, що для епітаксійних структур як мінімум підкладка розсіює динамічно і про кінематичне розсіяння вже не може йти мови. Це призводить до того, що розраховані структурні параметри не є точними. Тому, майбутнє Х-променевої дифрактометрії багатошарових структур автор вбачає саме в розвитку динамічних підходів до процесів розсіяння в них.

Окрім того, аналіз розсіяння від нанооб'єктів в приповерхневих шарах досліджуваних структур за допомогою мап оберненого простору є потужним методом дослідження таких структур, і ним зручно користуватись навіть для якісного і експресного аналізу багатьох параметрів наноструктур.

# Розділ 3. Релаксаційні процеси в багатошарових структурах Al(Ga)N/GaN на сапфірі

Як було показано в огляді літератури, наразі відсутні чітко встановлені фізичні механізми, відповідальні за залежність властивостей Ш-нітридів від особливостей мозаїчної (блокової) структури, що помітно стримує прогрес у технології вирощення таких структур. Вирішення актуальної проблеми прогнозованого поліпшення параметрів приладових гетероструктур на основі Ш-нітридів вимагає детального вивчення деформаційного стану нітридних шарів, мозаїчної структури й дефектів, що утворюються при релаксації пружних деформацій.

## 3.1. Вплив товщини сапфірової підкладки на багатошарові структури Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN

Для дослідження цього питання використовувались епітаксійні гетероструктури AlGaN/GaN, вирощені методом газофазного хімічного осадження парів металоорганічних сполук низького тиску на підкладках сапфіру Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> орієнтації (0001) товщиною 450 та 3000 мкм (тонка й товста підкладки). Спочатку на підкладці сапфіру вирощувався буферний шар GaN (3 мкм), після чого вирощувався шар Al<sub>0.30</sub>Ga<sub>0.70</sub>N (~ 30 нм), який покривався шаром GaN товщиною близько 4 нм (рис.3.1). Розорієнтація поверхні підкладок становила не більше 30 кутових мінут.

Al <sub>0.30</sub> Ga <sub>0.70</sub> N (30 нм) GaN (3 мкм)
GaN (3 мкм)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (450 мкм)

Рис. 3.1 Схема досліджуваних зразків

В роботі використовувалась асиметрична бреггівська геометрія, яка дозволяє поєднати властивості симетричної Брегг- і Лауе-дифракцій. Оскільки тривісна дифрактометрія дозволяє розділити ефекти, пов'язані зі зміною міжплощинної відстані та розворотом атомних площин, то аналіз розподілу інтенсивності в системі осей координат ( $q_z$ ,  $q_x$ ), спрямованих відповідно уздовж і перпендикулярно вектору дифракції  $\vec{H}$ , дає можливість визначити кожен із цих внесків окремо [70]. Азимутальне  $\varphi$ -сканування для асиметричних рефлексів (11-2*l*) використовувалося для визначення розорієнтації блоків GaN щодо підкладки в площині росту. Макродеформації, які приводять до вигину зразків, були оцінені по радіусу кривизни системи, що визначався по зміні кутів відбиття від сапфіру при лінійному скануванні зразка уздовж пучка X-променів. Оскільки товщина шарів набагато менша товщини підкладки, радіуси кривизни шару і підкладки приймаються однаковими.

На Рис.3.2 наведені двомірні мапи розподілу інтенсивності в оберненому просторі (МОП) навколо вузлів (0002) і (-1-124) для досліджуваних гетероструктур. На МОП видно два центри відбиття – плівки GaN і плівки AlGaN. Максимуми відбиття від підкладки сапфіру не наведені на рисунках, оскільки вони розташовані далеко по кутовому положенню від плівок. Як видно з рис. 3.2, шари є напруженими, оскільки спостерігається інтерференційна мапа розподілу інтенсивності вздовж нормалі до поверхні як для симетричних (рис. 3.2, а, в) так і для асиметричних (рис. 3.2, б, г) рефлексів.

В обох випадках, контури розподілу інтенсивності витягнуті в напрямку перпендикулярному до вектора  $\vec{H}$ . Оскільки, вплив дислокаційних сіток на бреггівську дифракцію зводиться до розширення дифракційної мапи в напрямку, перпендикулярному вектору дифракції  $\vec{H}$ , і практично не приводить до розширення розподілу інтенсивності вздовж вектора дифракції, такий розподіл інтенсивності на МОП є характерним для структур з нерелаксованими пружними деформаціями і з дислокаціями невідповідності [71].



Рис. 3.2. Мапи розподілу інтенсивності навколо вузлів (0002) - (а, в) і (-1-124) – (б, г) для гетероструктур, вирощених на тонкій (а, б) і товстій (в, г) підкладках. n – нормаль до поверхні

Як було описано в літогляді, для визначення мікродеформацій всередині блоків мозаїчної структури та розмірів цих блоків - областей когерентного розсіювання (ОКР), використовувався метод Вільямсона-Холла [36, 72]. На розширення  $\omega$ -сканів (напівширина -  $\beta_{\Omega}$ ) симетричних відбиттів впливають нахили блоків ( $\alpha_{\Omega}$ ) і величина латеральної довжини кореляції ( $L_{II}$ ), які визначаються з рівняння (1.6).

З іншого боку, розширення  $\omega$ -2 $\theta$  сканів (напівширина -  $\beta$ ) симетричних відбиттів викликане величиною вертикальної довжини кореляції ( $L_{\perp}$ ) й неоднорідних мікродеформацій вздовж напрямку росту ( $\varepsilon_{\perp}$ ) і визначається співвідношенням (1.7).

На основі цих рівнянь будувались лінійні залежності напівширин кривих відбиття від вектора дифракції, нахили яких відповідають внеску мікророзорієнтацій і мікродеформацій, а перетин цих прямих з віссю ординат – розмірам ОКР для двох взаємо-перпендикулярних напрямків.

Нахили залежностей (1.6) описують розподіл розорієнтацій блоків відносно нормалі до поверхні, викликаних наявністю гвинтових дислокацій з вектором Бюргерса  $b_s$ = [0001] (у нашому випадку  $|b_s|$ =0.5185 нм). Трохи трансформувавши співвідношення (1.11), оцінювалась густина гвинтових дислокацій [73]:

$$N_{s} = \frac{\alpha_{\Omega}^{2}}{4.35 \cdot b_{s}^{2}},$$
 (3.1)

де  $\alpha_{\Omega}$  - кут нахилу мозаїчних блоків,  $b_s$  - вектор Бюргерса для гвинтових дислокацій.

Густина крайових дислокацій з векторами Бюргерса  $b_E=1/3\langle 1120\rangle$  ( $|b_E|=0.3189$  нм) у площинах ковзання {1-100}, яка приводить до розворотів блоків, визначалася з розширення асиметричних сканів  $\alpha_{\Phi}$ , використовуючи співвідношення

$$N_E = \frac{\alpha_{\Phi}^2}{4.35 \cdot b_E^2}.$$
 (3.2)

Всі величини, які визначались з даних формул для структур AlGaN/GaN, вирощених на тонкій та товстій підкладках сапфіру, представлені в табл 3.1.

Розміри ОКР у напрямку росту структур (висота блоків) для шарів GaN, вирощених на товстій підкладці, у два рази більші, ніж для шарів на тонкій підкладці. Для шарів AlGaN в обох структурах вертикальні розміри ОКР практично однакові, і збігаються з їхньою номінальною товщиною. Для шарів GaN величини деформаційних параметрів і розміри ОКР корелюють із густиною крайових дислокацій.

### Таблиця 3.1.

66

Мікродеформації, розмір ОКР, густина дислокацій та радіус кривизни для структур AlGaN/GaN вирощених на тонкій та товстій підкладках сапфіру

Товщина підкладки (мкм)	Шари	ε	Розміри ОКР (нм) <i>L<sub>II</sub>/L</i> 1	Густина дислокацій (×10 <sup>8</sup> см <sup>-2</sup> ) <i>N<sub>E</sub>/N<sub>S</sub></i>	Радіус кривизни (м) експ./розр.
450	GaN	9.04·10 <sup>-4</sup>	31.7/58.8	13.8/0.98	9.91/0.08
	AlGaN	6.9·10 <sup>-4</sup>	21.7/29.9	2.54/2.9	
3000	GaN	3.04.10-4	64.5/50.0	6.2/1.09	69.3/3.50
	AlGaN	3.79.10-4	20/38.3	2.8/1.74	

Густина гвинтових або крайових дислокацій з вектором Бюргерса, близьким до нормалі поверхні росту, практично не відрізняється для шарів GaN для цих двох структур. Але компонента тензора деформації  $\varepsilon_{\perp}$  для шару GaN на тонкій підкладці в три рази більша, ніж на товстій. Аналогічне співвідношення має місце й для шарів AlGaN.

Важливо підкреслити, що характер зміни пружних деформацій по глибині поблизу області інтерфейсу епітаксійного шару та підкладки сапфіру не

залежить від товщини останньої, хоча при цьому пружні деформації більші в нітридних шарах на товстій підкладці. Виміряні значення радіуса кривизни обох структур сильно відрізняються від розрахованих (табл. 3.1). Це стало приводом для вивчення причин, що приводять до цього ефекту, оскільки лише релаксацією пружних деформацій, викликаною густиною дислокацій, це пояснити неможливо.

Поява розорієнтації площин гетероструктури викликана розворотами відповідних шарів відносно підкладки або один відносно одного. Розворот площин, викликаний наявністю гвинтових компонентів дислокацій, з вектором Бюргерса, паралельним гетеро границі, або крайових дислокацій з вектором Бюргерса  $b_E=1/3(1120)$ . Це є прямим підтвердженням теоретичної концепції, відповідно до якої макророзорієнтація шарів відносно підкладки обумовлена як наявністю дислокаційної сітки, так і відхиленням поверхні кристала від правильної кристалографічної орієнтації.

На рис. 3.3 показано площини сапфіру та шару при рості. Невідповідність параметрів решітки в площині межі поділу для GaN і  $Al_2O_3$  становить  $(\Delta a/a) = (a_{GaN} - a_{Al2O3})/a_{Al2O3} = -0.33$ , де  $a_{GaN} = 0.31876$  нм,  $a_{Al2O3} = 0.4758$  нм [74].



Рис. 3.3. Схематичне зображення розташування атомів у площині росту та вигин системи GaN/(0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при невідповідності параметрів ґраток

-0.33 (а) та 0.14 (б)

Така невідповідність параметрів граток, при когерентному рості, повинна приводити до макровигину системи підкладка-епішар (увігнутість із боку плівки). Однак, у наших експериментах насправді вигин системи відбувається таким чином, що поверхня плівки виявляється опуклою. Цей факт вимагає додаткового пояснення й підтвердження.

Оскільки структура плівки стовпчаста, то відзначений вище ефект може бути обумовлений тим, що блоки GaN вибудовуються в площині зрощення при іншій (протилежного знака) латеральній невідповідності (рис. 3.3,6). Значення такої невідповідності ( $\Delta a/a$ ) = ( $a_{\text{GaN}} - a_{\text{Al2O3}}$ )/ $a_{\text{Al2O3}} = 0.14$  ( $a_{\text{GaN}} = 0.31876$  нм,  $a_{\text{Al2O3}} = 0.2749$  нм) можна одержати при обертанні комірки GaN на кут 30° навколо осі [0001] відносно комірки сапфіру, про що вже згадувалось в літературі [75]. Експериментально це проявляється в тому, що асиметричні відбиття типу 11-2*l* фіксуються для шару і підкладки при різних азимутальних установках зразка (рис. 3.4).



Рис. 3.4. *φ*-скани навколо нормалі до поверхні для дифракційних площин (11-24) плівки GaN і (11-29) підкладки сапфіру

товщиною 450 мкм а) та 3000 мкм б)

При цьому встановлено, що латеральна розорієнтація комірок GaN і сапфіру становить близько 25.8° для структури на тонкій і 31° для структури на товстій підкладках. Причиною цих розворотів може бути наявність більшої

густини дислокацій із гвинтовими сегментами (вектор Бюргерса паралельний площині інтерфейсу).

Невідповідність параметрів граток 0.14 приведе до відповідного знаку вигину системи, який спостерігається в експерименті. Однак, значення експериментальних радіусів кривизни сильно відрізняються від розрахункових, навіть із врахуванням цієї невідповідності (табл. 3.1). Для визначення основних причин, що приводять до таких розбіжностей, проводився розрахунок розподілу пружних деформацій у системі по товщині, в залежності від різних параметрів (кількості дислокацій, закону розподілу дислокацій, товщини підкладки і т.д).

# 3.2. Вплив закону розподілу та густини дислокацій на структурні особливості системи AlGaN/GaN

Для вирішення цього питання проводились теоретичні розрахунки і отриманий розподіл деформацій в залежності від густини і закону розподілу дислокацій в структурах наведений на Рис. 3.5. Порівнюючи картину розподілу отриману для лінійного розподілу дислокацій по товщині підкладки та шару з картиною для бездислокаційних шарів рис.3.5, а, отримуємо, що стрибок деформації на границі розділу виявляється на порядок меншим для шарів з дислокаціями рис.3.5, б. При введенні квадратичного розподілу дислокацій, як видно з рис.3.5, в стрибок деформації не сильно відрізняється від стрибка деформації при лінійному розподілі, але він стає менш різким. Отже видно, що деформація сильно залежить від закону розподілу дислокацій.



Рис. 3.5. Залежність розподілу деформацій від густини і закону розподілу дислокацій в структурах: а) без дислокацій; б) лінійний розподіл;

### в) квадратичний розподіл.

Однак, необхідно було знайти причини які б пояснювали велику різницю експериментальної величини радіуса кривизни структур в порівнянні з теоретично розрахованою (табл. 3.1).

Для цього розраховувалась залежність радіуса кривизни зі збільшенням (рис.3.6). Зa густини дислокацій одиницю було прийнято отриману експериментально густину дислокацій. Розрахунки показали, що при релаксації системи до рівня експериментальних радіусів кривизни, необхідна кількість дислокацій N<sub>total</sub> (сума гвинтових та крайових) мала б становити близько 3.8·10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup> для структури на тонкій підкладці і 3.5·10<sup>10</sup> см<sup>-2</sup> для структури на товстій підкладці, що значно перевершує експериментальні дані, отримані з аналізу напівширин кривих відбиття. Таким чином, неможливо пояснити велику невідповідність у вигині систем лише впливом дислокацій. Отже необхідно було шукати інші механізми релаксації напруг.



Рис. 3.6. Залежність радіусів кривизни структур від густини дислокацій в шарах при їх рівномірному розподілі по глибині:

1) – тонка підкладка, 2) – товста.

Для цього проводився розрахунок зміни радіусу кривизни системи від товщини підкладки.

Кривизна структури знаходилась за формулою:

$$R^{-1} = \frac{12}{d^3} \cdot \int_0^d \mathcal{E}^0(z) \cdot \left(z - \frac{d}{2}\right) dz, \qquad (3.3)$$

де  $\varepsilon^{0}(z)$  – внутрішня деформація в структурі, d – товщина структури, R – радіус кривизни системи.

Розрахунок здійснювався спочатку для випадку, коли система не містить дислокацій крива 1 (рис.3.7), наступним кроком було введення густини дислокацій в шарах, знайденої за методом Вільямсона-Холла крива 2 (рис.3.7), але в цих обох випадках не враховувалось, що одиничні комірки GaN ростуть розвернутими відносно комірок  $Al_2O_3$ . Врахувавши і наявність певної густини дислокацій і вказаних розворотів, отримується крива 3 (рис.3.7), яка добре корелює з експериментальними значеннями отриманих радіусів кривизни.



Рис. 3.7. Залежність радіусів кривизни структури від товщини підкладки: 1) ідеальна структура; 2) з однорідним розподілом дислокацій по товщині шару; 3) з врахуванням розвороту комірок GaN відносно сапфіру; сірі точки –

#### експеримент

Оскільки було виявлено, що одиничні комірки GaN можуть рости розвернуті під різним кутом до підкладки, то поставало питання при якому куті розвороту комірок можна отримати плоску структуру.



Рис. 3.8. Залежність деформації від кута розвороту комірок шарів GaN відносно

### підкладки

На рис.3.8 проведені розрахунки для знаходження кута розвороту комірок при якому структура буде не міститиме деформацій.
З рис.3.8 видно, що при розвороті комірок GaN відносно сапфірової підкаладки рівному 22° структура не міститиме деформацій.

Проводився також розрахунок внеску об'ємної долі кожної з орієнтацій комірок з метою з'ясування можливості одержання структури зі зміненою кривизною (рис. 3.9). Плоска структура з безмежною кривизною виходить при співвідношенні 78% розвернутих комірок з невідповідністю 0.14 і 22% з невідповідністю -0.33.



Рис. 3.9. Залежність деформації від процентної частки розвернутих комірок.

Таким чином, основна відмінність деформаційних параметрів шарів гетероструктур, вирощених на тонкій і товстій підкладках викликана різними значеннями поворотів гексагональних комірок при рівному впливі дислокаційної структури. Ці повороти є одним з джерел релаксації пружних напруг у розглянутій системі, оскільки приводять до зменшення кривизни й відповідно макродеформацій. Роль термоградієнтів якісно аналогічна напругам невідповідності ґраток, однак їхня величина на кілька порядків нижче.

## 3.3. Роль залишкових деформацій буферного шару у формуванні параметрів надграткових структур AlN/GaN, вирощених на різних темплейтах

Багатошарові гетероструктури на базі А<sub>3</sub>N мають значний потенціал для використання їх у оптоелектроніці (УФ-детектори, світлодіоди та лазерні діоди, швидкі перемикачі, високотемпературні та високопотужні транзистори) [3]. Al(Ga)N/GaN надгратки (НГ) є важливими активними елементами в багатьох цих приладах.

В останні роки було зроблено багато спроб для розуміння природи гетероепітаксійного росту НГ AlN/GaN з використанням різних методів [76-80], через те що ефективність приладів на базі AlN/GaN обмежується їх структурною якістю, тобто чіткістю інтерфейсів, густиною дислокацій(10<sup>9</sup>-10<sup>10</sup> см<sup>-2</sup>) і т.д. Не дивлячись на те, що раніше було показано залежність різкості інтерфейсів від температури в AlN/GaN багатоямних структурах (БЯС) вирощених методом хімічного осадження з метал-органічних сполук в [81], було показано, що різкі інтерфейси отримуються при низьких температурах. Ефект застосування легування Si для даних структур, вирощених молекулярнопроменевою епітаксією з використанням плазми для внутрішньоміжзонних оптоелектронних приладів [82]. Особливості, вивчався В роботі які спостерігаються найчастіше, це наявність в спектрах декількох піків, від обох випромінювальних спектрів внутрішньоміжзонних та внутрішньозонних, які відповідають за флуктуацію товщини квантових ям, викликану дислокаціями, в значній мірі тріщинами або утворенням металічних преципітатів протягом росту.

В основному, було показано, що ріст нітридних шарів може бути двомірним (2D мода Франка-де-Мерве) з низькою пластичною релаксацією і трьохмірним (3D ростова мода Странські-Крастанова) [83] з пружною релаксацією, незалежно від температури росту, тиску і співвідношення V/III. Процес релаксації деформацій в структурах AlN/GaN залежить не тільки від моди росту, а й від типу підкладки, через невідповідність граток, яка викликає деформацію. Є декілька різних можливих шляхів релаксації напруг викликаних невідповідністю: (і) пружна релаксація напруг через нерівномірності поверхні або розворотів комірок шару відносно комірок підкладки на різні кути або (іі) пластична релаксація напруг через утворення тріщин (креків) або декогезію шару та утворення дислокацій невідповідності [84].

Механізми релаксації деформацій невідповідності в короткоперіодних НГ GaN/AlN вирощених методом РАМВЕ на GaN та AlN темплейтах були проаналізовані в [85]. Початкова релаксація напруг невідповідності поблизу буфера виникає через формування дислокацій а-типу. Було все ж встановлено, що використання надлишку Ga зменшує вільну енергію поверхні в (0001) площині і зменшує релаксацію напруг для обох шарів, як для шарів GaN так і для шарів AlN. В цих структурах не спостерігалось присутності тріщин (креків). Важливо, що після 10-20 періодів НГ, кінцевий деформаційний стан стає незалежним від типу темплейту (GaN чи AlN). Періодична, часткова релаксація квантових ям та бар'єрів спостерігається для обох пластичної та пружної компонент, і призводить до утворення базових чи призматичних дефектів упаковки, які створюють планарні кластери розмірами приблизно десятків нм.

Іншою особливістю, яка впливає на процеси пружної релаксації в НГ AlN/GaN є початковий пружний стан підкладки. Останнє питання не висвітлене в літературі. Тому вплив залишкових деформацій в підкладці (темплейті) на структурні властивості НГ GaN/AlN досі є не достатньо зрозумілим. Ми досліджували деформаційний стан та релаксацію серії НГ вирощеної на різних підкладках. Також досліджувався вплив залишкової деформації системи буфер/темплейт на структурну якість НГ, тобто на товщину шару, радіус кривизни, густину дислокацій та густину тріщин.

Для дослідження використовувались дві серії зразків. Для того, щоб створити по-різному напружені системи, НГ росли на структурно різних темплейтах (шар GaN товщиною 5 мкм, вирощений методом MOCVD та шар AlN товщиною 340 нм (надалі GaN- та AlN-темплейт). Обидва шари росли на сплощині сапфіру GaN-темплейт є віртуально недеформованим, тобто константи гратки шару GaN має параметри гратки об'ємного GaN, в той час як в більш тонкому темплейті AlN присутні залишкові деформації при рості на сапфірі. Буфер складається з двох шарів: нелегованого шару GaN, товщиною 224 нм та легованого Si шар GaN, товщиною 180 нм, вирощений для електричного контакту. Буфер був однаковим для обох темплейтів і на них росли 30-ти періодні НГ GaN/AlN.

Специфічні товщини для кожного шару представлені в табл.3.2. Всі шари GaN в НГ були леговані Si  $(2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3})$  і були покриті кеп-шаром GaN також леговані Si  $(2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3})$  для верхнього електричного контакту [86]. Потік маси в моношарах на секунду був визначений з осциляцій інтенсивності відбивань дифракції високоенергетичних електронів при низьких температурах, для уникнення можливої переоцінки через десорбцію металу. Зразки росли при 760°C, в активних потоках азотної плазми, яка калібрується до росту в азотнообмеженому режимі з швидкістю росту 0.26 МШ/сек.

НГ досліджувались за допомогою високороздільної Х-променевої дифрактометрії на установці PANalytical X'Pert PRO MRD, за допомогою зйомки симетричних (0002) та асиметричних (11–24) ω-2θ сканів та мапографування даних рефлексів в оберненому просторі. Деформації в буферних шарах отримувались з аналізу ширококутових сканів, тобто з кутових положень між рефлексом (0002) від шару GaN та рефлексом (0006) від сапфірової підкладки. Радіус кривизни визначався вимірюванням відхилення кута відбиття від сапфіру вздовж зразка [70].

Аналіз форми різних вузлів оберненої гратки з мап оберненого простору та *ω*-сканів дозволяє отримати характеристичні особливості пов'язані з різними типами дефектів. Всі параметри мозаїчної структури шарів були отримані аналогічно як в попередньому пункті 3.1. Розподіл пружної деформації в структурі по товщині був розрахований відповідно до [69]. Для багатошарової структури положення нейтральної площини і радіуса зразка може бути визначено так само як це описано для моношарової структури. Деформація  $\varepsilon_i$  в *i*-му шарі в положенні *z* вздовж вісі-*с* визначається з с-ння (3.7)

$$\varepsilon_i = \frac{d_{l0}}{d_{li}} \cdot \left(1 + \frac{z + h_0 - w}{R}\right) - 1, \qquad (3.4)$$

де *w* відстань між нейтральною площиною та поверхнею підкладки,  $d_{l0}$  представляє константи гратки на нейтральній площині,  $d_{li}$  параметр гратки в в *i*-му шарі,  $h_0$  товщина підкладки і *R* радіус кривизни системи. Індекс *i*=0 використовується для позначення підкладки, а *i*=1, 2, 3....для наступних шарів.

Якщо шари містять дислокації невідповідності замість таких параметрів гратки, пропонується використовувати ефективні параметри гратки запропоновані в [87] і задаються співвідношенням (3.5).

$$d_{I1} = d_{I1} + \frac{N_1 - N_0}{N_0} \cdot \vec{b}_I, \qquad (3.5)$$

де  $d_{i1}^{'}$  представляє ефективну константу гратки,  $d_{i1}$  константа гратки вирахувана з використанням закону Вегарда,  $N_1$  і  $N_0$  число атомів вздовж кожного боку інтерфейсу між шаром та підкладкою, відповідно, а  $\vec{b}_i$  компонента вектора Бюргерса вздовж інтерфейсу. Ця ефективна константа гратки надалі має використовуватись замість  $d_{ii}$  для всіх розрахунків.

Радіуси кривизни *R* для багатошарових структур були розраховані з використанням співвідношення (3.6):

$$R = -\frac{N}{D},\tag{3.6}$$

де числівник *N* та знаменник *D* можуть бути подані як комплекс співвідношень, які містять пружні константи, товщини та параметри гратки шарів.

Порівнюючи густину дислокацій з відповідними деформаціями  $\varepsilon_i$ , можна розрахувати вклад дислокацій в додатковий згин Відповідно це співвідношення можна подати в формі:

$$\varepsilon_{i} = \left(\frac{\Delta a_{i}}{a}\right)_{\perp} = \left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right)\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{rel} - \frac{2\nu}{1-\nu} \cdot \rho_{i}b_{i}, \qquad (3.7)$$

де  $\rho_i$  густина дислокацій невідповідності пов'язана з інтерфейсом між *i*-тим та (*i*-1)-им шаром і  $d_{ii}$  компонетна вектора Бюргерса паралельна до інтерфейсу,  $v_{-}$  коефіцієнта Пуассона-

Дифракційні криві гойдання були симульовані за допомогою методу планарних хвиль [88], який є досить дієвим для планарних структур і дає такі ж результати як підхід Такагі-Топена [89]. Хвильовий вектор в кристалі був розрахований так само як в [90]. Азимутальне сканування було проведено через зміну кута розорієнтації шару GaN і кута зрізу підкладки. Отримані результати перевірялись за допомогою 3D моделювання з використанням покращеної технології моделювання п-променів запропонованої в [91] і детально описаної в [92]. Для розрахунку радіусів кривизни брали параметри гратки (а), модулі Юнга (Е), і співвідношення Пуассона (v) для Al2O3 [93], а для GaN та AlN [28].



Рис. 3.10.Серії зразків на різних темплейтах

Високороздільні  $\omega - 2\theta$ -скани для симетричних 0002 брегівських ΗГ різних відбивань лля ЛВОХ вирощених на темплейтах, разом 3 стимуляційними та фітувальними кривими показані на Рис.3.11(a) та (b). Разом з піком від темплейту (налаштування на відбивання GaN) та основного піку від усередненої ΗГ нульовий сателіт). спостерігається  $(S_0)$ званий так інтерференційні піки хвостів на кривих гойдання (так звана "сателітна структура"). В обох випадках сателітні піки спостерігаються аж до 3 порядку. Відстань між піками пов'язана з періодичністю надграткової структури (Т). Отримані результати вказують на те, що структура має хорошу періодичність і різкі інтерфейси. Важливо зазначити, що симетричні відбивання (0002) чутливі тільки до деформації гратки в напрямку перпендикулярному до шарів.



Рис. 3.11.  $\omega$ –2 $\theta$ –скани для GaN/AlN НГ на різних темплейтах:

(a) AlN - NB 151; (б) GaN - NB 157.

Період НГ *T* та усереднена міжплощинна відстань  $\langle d \rangle$  отримується прямо з  $\omega - 2\theta$ -сканів. А  $\langle d \rangle$  розраховується з кута між (0002) відбиттям від GaN та центральним піком від НГ S<sub>0</sub> -  $\Delta \theta$ :

$$\varepsilon_{aver} = \frac{\langle d \rangle - d_0}{d_0} = -\frac{\Delta \theta}{\tan(\theta_B) \cdot \frac{2|\gamma_h|}{\gamma_0 + \gamma_h}},$$
(3.8)

де  $d_0$  міжплощинна відстань для GaN (0002),  $\gamma_0$  та  $\gamma_h$  визначають напрямні косинуси падаючого та дифрагованого пучка відносно нормалі до поверхні.

Детальний аналіз параметрів НГ проводився через їх розрахунок з дифракційних кривих для всіх структур з використанням динамічної теорії дифракції. Технологічні параметри були використані для початкової симуляції спектрів кривих гойдання. Як результат, спостерігалось значне відхилення симульованих піків від експериментально знайдених (див. рис.3.11). Це демонструє різницю між передбачуваними та реальними товщинами шарів. При застосуванні процедури фітування дифракційних спектрів, ці спектри не сильно відрізняються від експериментальних (Таблиця 3.2)

#### Таблиця 3.2.

Структурні параметри отримані з рентгенівських даних (експериментально виміряні величини (дані отримані в результаті фітування/технологічні параметри)

Зразки	d <sub>GaN</sub> (нм)	d <sub>AIN</sub> (нм)	Т, (нм)	ε <sub>zz</sub> (×10 <sup>-2</sup> )	ε <sub>aver.</sub> (×10 <sup>-2</sup> )	N <sub>crac.</sub> (×10 <sup>-2</sup> см <sup>-1</sup> )		
GaN темплейт								
NB 165	1.70±0.07/1.98	2.30±0.06/1.98	4.00±0.03/3.96	0.434±	-2.469	4.0		
				0.002				
NB 166	1.23±0.07/1.59	2.18±0.07/1.98	3.41±0.02/3.57	-0.037±	-2.602	15		
				0.002				
NB 157	1.90±0.06/1.98	2.16±0.06/1.98	4.06±0.02/3.96	0.399±	-2.214	8.0		
				0.002				
NB 158	1.85±0.07/2.06	2.08±0.06/1.98	3.93±0.04/4.04	0.003±	-2.200	16		
				0.002				
AlN темплейт								
NB 148	1.60±0.04/2.06	2.48±0.07/2.05	4.08±0.01/4.11	0.268±	-2.431	0.2		
				0.002				
NB 151	1.50±0.04/1.98	2.50±0.05/1.98	4.00±0.01/3.96	0.355±	-2.393	0.4		
				0.002				
NB 152	0.94±0.05/1.49	2.45±0.04/1.98	3.39±0.02/3.47	0.115±	-2.891	1.0		
				0.002				

Залишкові деформації в зразках призводять до згину зразків, що сильно впливає на процес росту [76]. Для розуміння впливу цього ефекту на досліджувані зразки, проводився аналіз деформації в площині та викликаної цими деформаціями кривизни, для ідеальної структури, бездислокаційної структури на різних темплейтах. Використовуючи співвідношення 3.7, була розрахована зміна деформацій в площині вздовж напрямку росту для різних темплейтів з врахуванням часткової релаксації (рис. 3.12). Ця часткова релаксація проявляється в радіусі кривизни. Величини радіусів кривизни розраховані з співвідношення 3.9. Для нерелаксованих систем ( $R_1$ ) вони є значно меншим за експериментально визначені для обох типів темплейтів (див. табл.3.3) вказуючи на факт, що надгратки є частково релаксованими.



Рис. 3.12. Розподіл деформацій в площині з товщиною для структур вирощених на AlN - темплейті (червона лінія)

та GaN - темплейті (чорна лінія).

Такі ж розрахунки були проведені і для розподілу деформацій в шарах самих НГ (рис.3.13), де були порівняні теоретичний та експериментальний розподіли деформацій. Усереднений рівень деформації в НГ, отриманий з мап оберненого простору є таким же як  $\varepsilon_{\parallel}^{RT(exp.)} \sim 5-6\times10^{-3}$  (лінії  $1^{exp}$  і  $2^{exp}$ ), ці рівні залежать від початкового рівня деформації в буфері на якому ростуть дані структури. При рості на AlN-темплейті, товщини буферного GaN та

темплейтного AlN шарів є практично однаковими, тому середній рівень деформації в періоді НГ буде близьким до значення деформації в системі темплейт/буфер. Тобто в даному випадку ріст надграткових структур буде псевдоморфним. Внаслідок меншої різниці між цими деформаціями, тут не вистачає напруг для утворення великої кількості тріщин, але релаксація відбувається за рахунок утворення дислокацій.



Рис. 3.13. Товщинний розподіл деформації в площині в НГ GaN/AlN вирощених на GaN- (а) та AlN-темплейті (б): (штрихова лінія– експеримент) та (суцільна–теоретичний розрахунок)

У випадку росту на GaN-темплейті весь скачок деформації розподіляється по шарах НГ. Видно, що в початковий момент середній рівень деформації в НГ сильно відрізняється від залишкових деформацій в системі темплейт/буфер. А це призводить до утворення великого числа тріщин. По мірі утворення тріщин структури релаксують, після чого НГ росте, ніби ізольовано від буфера (непсевдоморфний ріст), однак сама НГ є когерентною.

В результаті утворення тріщин середня густина дислокацій в цих структурах буде значно нижчою в порівнянні зі структурами на AlN-темплейті.

В той же час розраховані величини радіусів кривизни з врахуванням часткової релаксації ( $R_2$ ) не сильно відрізняються від експериментально отриманих. Оскільки,  $\varphi$ -скани дифракційних відбиттів показують, що комірки GaN та AlN розвернуті відносно площини підкладки ~ на 30 градусів то основними механізмами релаксації цих структур будуть формування дислокацій та процес розтріскування [94].

Як показано на рис.3.12 та рис.3.13 розтяжні деформації на інтерфейсі GaN-буфер/НГ є вищими для зразків вирощених на темплейті GaN в порівнянні зі зразками вирощеними на темплейті AlN. Це є стимулом для формування тріщин в основному на зразках на GaN темплейтах. Через велику невідповідність параметрів граток між сапфіром та GaN (~16%) епітаксійний ріст GaN викликає сильні стискувальні деформації в цих шарах. Добре відомо, щоб запобігти утворенню великої кількості дислокацій через велику невідповідність параметрів граток, потрібно вирощувати шари GaN товщиною більше ніж ~1 мкм.

Таблиця 3.3.

Радіус кривизни та густина дислокацій (метод Вільямсона-Холла) отримані з Xпроменевих даних

Зразки	R <sub>ехр</sub> , (м)	<b>R</b> 1, (м)	<b>R</b> 2, (м)	N <sub>edge</sub> (×10 <sup>-8</sup> см <sup>-2</sup> )	N <sub>screw</sub> (×10 <sup>-8</sup> cm <sup>-2</sup> )	N <sub>total</sub> (×10 <sup>-8</sup> cm <sup>-2</sup> )		
GaN template								
NB 165	4.06±0.12	0.058	2.04	0.16	1.02	1.27		
NB 166	6.25±0.31	0.062	3.62	0.65	1.13	1.87		
NB 157	7.50±0.32	0.066	5.46	0.20	1.18	1.40		
NB 158	7.60±0.27	0.042	5.02	0.56	0.77	1.42		
AlN template								
NB 148	7.50±0.23	0.221	7.02	47.50	0.14	53.7		
NB 151	9.90±0.08	0.223	7.93	12.90	0.12	14.1		
NB 152	12.7±0.05	0.226	10.1	11.70	0.50	12.4		

Як результат, товсті темплейтні шари GaN є повністю релаксованими, так само як буферні шари GaN на цьому темплейті. Отже, перший шар в надгратці AlN, який слідує за буферним шаром буде розтягнутим через невідповідність параметрів граток між GaN та AlN (2.5%). Очевидно це підвищує ймовірність утворення тріщин в HГ.

Якщо тип підкладки міняється на відносно тонкий шар AlN на сапфірі, то все йде по іншому сценарію. Невідповідність параметрів граток між AlN та сапфіром (~13%) також викликає сильні стискуючі напруги. Все було показано, що темплейт AlN тільки частково релаксує протягом росту. Це підтверджується порівнянням експериментального положення піку від AlN в рентгенодифракційних спектрах з симульованим піком, який фіксується в положенні Брега для об'ємного AlN (рис.3.11а). Темплейтні шари AlN є стиснутими вздовж с-вісі та розтягнутими на 0.32% в перпендикулярному напрямку. Для даної структури як темплейтний шар AlN так і буферний шар GaN мають однакові товщини (~ 400 нм), а по знаку деформації вони різні (AlN знаходиться в розтягнутому стані, а GaN в стиснутому). Тому в системі буфер/ AlN-темплейт напруги будуть компенсуватись, з незначним залишком їх в буферному шарі. Це означає, що перший шар AlN з якого починається НГ буде менш напруженим, ніж у випадку росту на GaN-темплейті. І як результат, всі наступні шари в НГ ростимуть при менших напругах. Отже деформаційні поля сильно впливають на механізми релаксації в послідуючих шарах GaN та AlN протягом росту. При рості на частково релаксованому темплейті AlN структура росте без тріщин з надлишковими деформаціями, які вивільняються через утворення дислокацій невідповідності. А при рості на GaN-темплейті, вищі початкові деформації в шарах НГ призводять до тріщин, але матеріал між тріщинами є з меншою густиною дислокацій.

На рис.3.14. зображені типові зразки з тріщинами та морфологія поверхні покриваючого шару для НГ структур вирощені на різних темплейтах. Видно величезну різницю в усередненій відстані між тріщинами, що вказує на те що

епітаксійні шари буфера мали різний рівень біаксіальних розтяжних напруг перед ростом НГ та зародженням тріщин.



Рис. 3.14. Зображення мікротріщин отримані за допомогою оптичного мікроскопа в схемі на проходження світла і відповідні 3D зображення з АСМ для поверхні зразків NB152 (а, б) та NB166 (в, г). Збільшене 2D зображення з АСМ сходинок росту на зразку NB166 показано на вставці.

Лінійна густина тріщин є значно більшою для структур на GaN-темплейті (рис.3.14в). Це очевидно, викликане різними деформаційними станами буферного шару GaN вирощеного на різних темплейтах. Релаксація напруг НГ GaN/AlN вирощених на GaN-темплейті проявляється у формуванні дислокацій невідповідності на різних інтерфейсах та наявністю тріщин. Морфологія поверхні цих зразків показує ступінчастий ріст (рис 3.14г), тобто двомірний ріст по моношарах. Потрібно відмітити, що форма цих терас відрізняється від форми тріщин. Тому тріщини, які спостерігаються формувались вже після процесу росту, але в той же час на обох зразках спостерігається багато пін холів (показані білими бороздами), це вказує на те, що ступінчастий ріст зупиняється. Як колись було описано, ці пін холи відповідають за пересікання проростаючих дислокацій на поверхні. Густина пін-холів є  $2.1 \cdot 10^7$  та  $3.6 \cdot 10^7$  см<sup>-2</sup> для зразків NB152 and NB166, відповідно. Ці величини є меншими, ніж густини дислокацій отриманих з рентгенівських ( $5 \cdot 10^7$  and  $1.13 \cdot 10^8$  см<sup>-2</sup>, відповідно). Неспівпадання викликано тим фактом, що в утворенні пін холів беріть участь декілька дислокацій (від 2 до десятків). Більш того, дислокації невідповідності не виходять на поверхню зразка. Отже вони є невидимими для оптики, але добре реєструються за допомогою Х-променів. В основному, загальна густина дислокацій (всіх типів дислокацій) вимірювалась так само як у роботі [95]. Для зразків на AlN-тепмлейті загальна густина дислокацій виявилась на порядок більшою ніж для зразків на GaN -тепмлейті (табл. 3.3).

В плівках GaN існують проростаючими дислокаціями крайового (b=1/3(11-20)), змішаного (b = 1/3(11-23)) та гвинтового (b = (0001)) типу з лінійним напрямком вздовж [0001]. Як правило є менше ніж 2% гвинтових дислокацій, але співвідношення дислокацій змішаного та крайового типу є змінним. Кожен тип дислокацій пов'язують з локальною дисторсією гратки; для дислокації які лежать вздовж напрямку [0001], крайові дислокацій викликають розворот мозаїчних блоків, гвинтові дислокації відповідають за нахил блоків, а змішані за обидва процеси [96]. Гвинтова компонента дислокацій з вектором Бюргерса паралельним до інтерфейсу та крайові дислокації з векторами Бюргерса  $b_E=1/3(11-20)$  відповідають за розворот площин. Це є прямим підтвердженням теоретичного підходу. Звичайно тип дислокацій може змінитися, якщо міняється напрямок дислокації, тобто вектор Бюргерса. Ці дисторсії часто апроксимуються мозаїчною моделлю (модель добре працює для зразків з великою кількістю дислокацій і дає менш точні результати для зразків з невеликою кількістю дислокацій).

В багатьох випадках ефекти від різних факторів уширення ω-сканів можна розділити, а отже визначити густини дислокацій різних типів. В сильно дефектних A<sub>3</sub>N плівках розвороти та нахили напряму пов'язані з густиною дислокацій, латеральна довжина кореляції і дифузне розсіяння. Уширення піків

також залежить від просторового розподілу дислокацій всередині плівки. Для вюрцитних A<sub>3</sub>N структур, дислокації гвинтового типу з векторами Бюргерса b=(0001) вносять вклад в нахил площин, що проявляється в уширенні напівширини симетричних X-променевих дифракційних кривих.

Та все ж основним типом дислокацій в даних структурах є дислокації крайового типу з векторами Бюргерса b=1/3[11-20]. Нажаль, розвороти площин гратки, які викликані крайовим типом дислокацій набагато складніше вимірювати за допомогою високороздільної Х-променевої дифракції. Обертання в площині (компонетна розворотів) кристалітів шару GaN може бути отримано з серії  $\omega$ -сканів для асиметричних відбиттів з використанням напівсиметричної конфігурації (тобто ковзна геометрія) зі збільшенням нахилу площин гратки.

Процес релаксації для напружених НГ GaN/AIN SLs різниться для різних темплейтів, як видно з асиметричних мап оберненого простору. На Рис. 3.15а, б показано МОП для зразків NB 151 та NB 158, вирощених на AlN- та GaNтемплейтах, відповідно. З аналізу цих мап можна зробити висновок, що буферний шар GaN є більш релаксованим при рості на Ga-темплейті (рівень релаксації ~ 80%), в порівнянні з ростом на AlN-темплейті (рівень релаксації ~ 70%). Очевидно, як показано на рис. 3.15а,б у першому випадку на GaNтемплейті він майже повністю релаксований (розрахункове положення піку для повністю релаксованого GaN співпадає з положенням отриманим 3 експерименту). Тому, залишкові деформації в GaN-буферному шарі, так само як усереднена деформація в середині одного періоду НГ на Ga-темплейті відрізняються від тих, які росли на AlN-темплейті.

Спостерігається зсув сателітної структури НГ відносно нормалі до поверхні для структур вирощених на AlN- та GaN-темплейтах (рис.3.11).

Розподіл інтенсивності дифузного розсіяння на асиметричних МОП від різних темплейтів показує різні типи дефектів та дисторсії кристалічної гратки.



Рис. 3.15. Мапи оберненого простору (МОП) навколо вузла оберненої гратки 11-24 для структур вирощених на різних темплейтах: а) AlN - NB 151, б) GaN - NB 158. Штрихована лінія - лінія релаксації GaN. Q<sub>z</sub> та Q<sub>x</sub> координати оберненого простору, перпендикулярні та паралельні до поверхні, *H* - вектор дифракції.

Контури рівної інтенсивності навколо відбиття від буферного шару GaN вирощеного на AlN-темплейтів простягається вздовж в напрямку перпендикулярного до вектора дифракції. Як було показано нещодавно, дислокаційна сітка, яка локалізується на гетерограниці, призводить до уширення дифракційних кривих в напрямку перпендикулярному до вектора оберненої гратки [97]. З іншої сторони, розподіл інтенсивності навколо відбиття від GaN для зразків на GaN-темплейті простягається вздовж напрямку перпендикулярної до нормалі до поверхні (Q<sub>z</sub>-вісі), що є коректним для відбивань отриманих в різних геометріях. Це типово для співвідношення компонент тензора деформації  $\langle \mathcal{E}_{\parallel} \rangle > \langle \mathcal{E}_{\perp} \rangle$  та відповідає сильнішій локальній зміні відстаней між площинами перпендикулярними до поверхні, ніж між площинами паралельними до поверхні.

Для того, щоб відділити вклад покриваючого (кеп шару) в розподіл інтенсивності від шарів GaN (буферного та темплейтного) знімались мапи оберненого протору для вузлів, що знаходяться на краю сфери Евальда, тобто при дуже маленькому куті падіння~ 0.67° та великому куті виходу~ 119°. Також була розширена область зйомки мапи для виведення на неї рефлексу від темплейтного шару AlN, що було використано в розрахунку релаксації буферного шару відносно темплейту. Ці мапи зображені на рис.3.16.



Рис. 3.16. (12-33) МОП для НГ GaN/AlN на GaN-теплейті а)

та AlN-темплейті б)

Характерні співвідношення між компонентами мікродисторсії ( $\varepsilon_{I} > \varepsilon_{\perp}$ ) спостерігається для всіх зразків, що вказує на необхідну густину проростаючи дислокацій обох типів гвинтового чи крайового (та змішаного типу). Отже, можна спостерігати різний характер дислокаційної структури, який міняється для структур на різних темплейтах. Це дозволяє зробити припущення про різні механізми релаксації на цих структурах. У випадку AlN-темплейтів, релаксація викликається згином проростаючи дислокацій або через утворення нового масиву дислокацій. Для зразків вирощених на GaN-темплейті, релаксація проходить через незалежний 3D острівків ріст шару AlN (з послідуючою коалесценцією острівців), що може бути пов'язано з утворенням нових проростаючи крайових дислокацій. Ці механізми, в основному, описані в літературі як пластичні та пружні механізми релаксації.

Всі параметри отримані з фітованих X-променевих дифракційних спектрів для всіх НГ подані в табл 3.2 порівнюються з величинами отриманими з технологічних параметрів росту (рис.3.17).

При аналізі цих даних було знайдено, що є невідповідність між параметрами отриманими з технологічних параметрів росту та фітованими даними з дифракційних кривих для НГ. Якщо позначити різницю  $\Delta d = d_{techn}$ - $d_{exp}$ , де  $d_{techn}$  - технологічна товщина та  $d_{exp}$  – експериментально визначена товщина (з фітованої кривої) НГ шарів, розглядалась залежність  $\Delta d$  від деформації перпендикулярно до площини росту ( $\varepsilon_{zz}$ ) в буферних шарах GaN для розуміння різних конфігурацій. Ці особливості побудовані для росту на AlN-та GaN-темплейтів на рис.3.17а та 3.17б, відповідно. Не дивлячись на схожу поведінку (потоншення шарів GaN та потовщення шарів AlN) залежності  $\Delta d$  на деформацію в буфері GaN значно відрізняються для структур вирощених на GaN-темплейтах. Величина потоншення і потовщання є більшою для структур вирощених на GaN-темплейтах. На рис. 3.17в показана залежність різниці періодів  $\Delta T = T_{techn}$ - $T_{exp}$  ( $T_{techn}$ - технологічні та  $T_{exp}$ - експериментальні дані періодів HГ) від деформації в

буферних шарах GaN, яка є лінійною та є незалежною від того, який темплейт розглядається. Потрібно підмітити, що після екстраполяції, величина деформації при якій  $\Delta T = 0$ , тобто, де період не відрізняється від очікуваного періоду НГ не дорівнює нулю. Причому, було знайдено, що усереднена величина деформації в напрямку росту в одному періоді НГ ( $\mathcal{E}_{\perp}^{aver}$ ), яка розраховується як зрівноважена деформація в шарах [102], не дорівнює дефоримації ( $\mathcal{E}_{\perp}$ ) в буферному шарі GaN (табл. 3.2).



Рис. 3.17. Залежність різниці товщин шарів (Δd) НГ, вирощених на різних темплейтах AlN (a) та GaN (б) та різниці (ΔT) періодів НГ на AlN- та GaNтемплейтів (в) від деформації в буферному шарі GaN

Усереднена деформація в періоді НГ розраховується за допомогою формули:

$$\mathcal{E}_{\perp}^{aver} = \frac{\mathcal{E}_1 t_1 + \mathcal{E}_2 t_2}{t_1 + t_2},\tag{3.9}$$

де  $\varepsilon_1$ , t1 та  $\varepsilon_2$ , t2 - це усереднені величини деформацій та товщин шарів GaN та AlN в НГ, відповідно. Розраховані дані є дуже близькими до даних розрахованих за допомогою співвідношення 3.9, що вказує на хорошу кореляцію між результатами отриманими різними методами. Додаткове потоншення шарів GaN протягом росту на них шару AlN також показано в роботі [98]. Автори роботи пов'язують цей ефект з декомпозицію GaN через обмінні механізми між атомами Аl з поверхневого шару і атомами Ga з шару, також було показано, що цей процес є термоактивованим (> 720°C). Важливо відмітити, що нами не спостерігалось утворення металічного сплаву на жодному з інтерфейсів, як було показано раніше [99]. Це вказує на те що, оскільки ріст проходив при температурі росту (760°С), вона є не достатньою для виникнення інтердифузії з бар'єрів AlN в ями GaN, що може проявлятись в зменшенні товщини ями, але ця температура є достатньою для декомпозиції шару GaN через обмінні процели між атомами Al/Ga. Отже, взаємообмін Al/Ga характеризується не тільки зменшенням товщини GaN, але й потовщенням шарів AlN для всіх НГ. Очевидно, взаємообмін між атомами Al з верхнього шару та атомами Ga виникає підчас осадження шару AlN на GaN. Не дивлячись на це, заміна атомів Ga атомами Al є більш енергетично вигіднішим процесом, в порівнянні з процесом захоплення місць атомів Al в верхньому шарі атомами N [100]. Енергетичний бар'єр для дифузії цих атомів Ga становить тільки 0.27 еВ, що є набагато меншим ніж для випадку протягування додаткових атомів Al на поверхню.

Приймаючи до уваги, що обидва шари в НГ (як яма так і бар'єр) осаджувались при однаковій температурі, але їхні параметри відрізняються від технологічно заданих, нами було запропоноване судження, що на обмінний процес Al/Ga впливає деформаційне поле системи темплейт/буфер, на якій ростуть дані НГ. Тому, обмін Al/Ga також залежить від деформаційного стану структури. А різні величини потовщення/потоншення шарів НГ можна пояснити через різні механізми релаксації в структурах вирощених на різних темплейтах. Але, як видно з табл. 3.2 видно, густина тріщин є обернено пропорційна до деформацій в буфері. Це дає змогу пов'язати процес розтріскування зі значним перерозподілом напруг при релаксації структур. А отже швидкість росту НГ є більш зкорельованими з технологічними параметрами при рості на GaN-темплейті, тобто,  $\Delta d$  є ближчим до 0, як показано на рис. 3.18.



Рис. 3.18. Варіації параметрів гратки НГ GaN/AlN вирощеним на GaN-(синя крива) та AlN-темплейті (зелена). ( $t_{GaN} = t_{AlN} = 1.98$  нм).

Повністю релаксовані параметри AlN, GaN та SL0 (червоні точки).

Щодо величин радіусів кривизни з табл. 3.3 можна зробити висновок, що обидві системи є частково релаксованими. Як показують наші попередні дані, амплітуда стрибка деформації (тобто радіус кривизни) залежать від того за яким законом дислокації розподілені в шарах. Взявши до уваги цей факт, проведені

розрахунки показали, що це не сильно впливає на згин зразка. Але пояснити такий сильний згин системи впливом дислокацій на структуру неможливо.

Відповідно до [101] товщини шарів НГ для обох систем (різні темплейти) не досягають критичної товщини для релаксації деформацій через утворення тільки дислокацій. Також не працює тут механізм релаксації через розворот одиничних комірок, одиничні комірки обох темплейтних шарів, як GaN так і AlN розвернуті рівно на 30° відносно комірок сапфіра. В той самий час зміна товщини шарів є можливим додатковим каналом релаксації цих структур. Більш того, через меншу довжину дифузії для атомів Al в порівнянні з атомами Ga і високу ймовірність об'єднання роль дислокацій в обмінному механізмі є дуже суттєвою.

Необхідно відмітити, що описані вище ефекти зміни товщин бар'єрів і ям сильно впливають на положення енергетичних міні зон в НГ. Що в свою чергу потрібно враховувати при розробці приладів на базі цих структур.

### 3.4. Висновки до розділу

Структурні дослідження гетеросистеми Al<sub>0.30</sub>Ga<sub>0.70</sub>N/GaN показали, що основним джерелом розширення X-променевих рефлексів від цих систем є розорієнтації когерентних областей, так звані нахили (tilts) і повороти (twists), а також малі розміри цих областей. Спостережуване розширення розподілу інтенсивності паралельно поверхні (перпендикулярно вектору дифракції) свідчить про те, що дислокаційний ансамбль складається як із крайових, так і гвинтових компонентів дислокацій, з вектором Бюргерса, відповідно, перпендикулярним і паралельним гетерограниці.

При дослідженні короткоперіодних НГ AlN/GaN було показано, що структури на частково релаксованих темплейтах AlN ростуть без наявності тріщин, а надлишок напруг релаксує через формування дислокацій невідповідності. А от при рості на GaN-темплейті, через наявність сильніших початкових деформацій шари в НГ починають розтріскуватись. Але в цьому випадку матеріал між тріщинами містить меншу густину дислокацій.

# Розділ 4. Трансформація пружних деформацій і кристалічної досконалості багатошарових структур In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN з квантовими ямами In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N при зміні архітектури системи

Як було показано в огляді літератури значний інтерес до структур на базі А<sub>3</sub>N обумовлений тим, що в залежності від типу легуючої домішки та її кількості, отримуються структури з абсолютно іншими характеристиками. В даному розділі розглядаються багатошарові надграткові системи InGaN/GaN. Відомо, квантово-розмірні InGaN/GaN шо гетероструктури широко використовуються для створення джерел видимого та ультрафіолетового випромінювання [102]. Епітаксійний ріст шарів в умовах великих напруг приводить не тільки до появи спонтанного п'єзоелектричного поля, але й до "колончастоподібної" структури шару [103, 104]. Для Ш-нітридних структур які містять Іп можливими також є флуктуації технологічних параметрів під час росту структур (температура та швидкість осадження, відношення потоків елементів), поверхнева сегрегація індію [105], компонентне змішування на гетерограниці квантова яма/бар'єр [106]. Ще однією характерною рисою є яка спостерігається фазова сепарація, при термічному відпалі [107]. Концентрація In в квантовій ямі знаходилась з розсіювальної резерфордівської спектроскопії, приймаючи що In немає в бар'єрах. На профілях поглинання вирощеної структури спостерігалось поглинання при енергії 2.95 eB (420 нм), яка відповідає КЯ InGaN, після відпалу при температурі 950°С протягом 40 годин спостерігається поглинання в області 2.65 eB (465 нм). На дифракційному спектрі для зразка після відпалу пік від InGaN зсувається відносно піку GaN, що вказує на утворення області збідненої In, але появляється новий пік, який відповідає шару збагаченого In з концентрацією x=0.42. Ширина цього піку складається з збагачених In преципітатів з лінійними розмірами 10 нм. Фазова сепарація спостерігалась після 8-ми годинного відпалу при температурі 950°С, що є набагато більшою, ніж потрібно для росту, тому при рості структур при 900°С і х=0.27 не спостерігалось фазової сепарації. Всі ці параметри суттєво впливають на просторову однорідність кристалічної якості епітаксійної плівки та не дають змоги вирощувати структури з заданими фізичними властивостями. Як було показано в [108], при вирощуванні короткоперіодних InGaN/GaN НГ можуть формуватись нанодомени (d=3÷15 нм, густиною ≥10<sup>11</sup>см<sup>-2</sup>) з періодичною модуляцією компонентного складу.

В роботі [109] досліджувався вплив температури росту, потоку амонію, числа пар КЯ на довжину фотолюмінесценції, інтенсивність ФЛ та морфологію КЯ. Спостерігався «голубий зсув», який відбувався як за рахунок збільшення температури так і за рахунок зменшення потоку амонію. Вміст індію зменшувався зі збільшенням температури росту. Тому причиною «голубого зсуву» при вищих температурах росту є зменшення об'єднання індію. З аналізу ACM зображень видно, що на зразку з найбільшою кількістю періодів поверхня є найбільш шорсткою, а також стає більшою кількість «ямок», що пов'язують з флуктуаціями товщини чи вмісту індію.

Важливою задачею є підбір буферних шарів, які б максимально знімали напругу від підкладки та полегшувати ріст награткових структур високої якості. В зв'язку з цими вимогами замість об'ємних буферних шарів, стали використовувати буферні НГ. Вивчення таких структури пропонується в даному розділі. В другому пункті розділу розглядається питання еволюції деформаційного стану зі збільшенням кількості КЯ в активній НГ і вибір оптимальних параметрів для даних структур.

## 4.1. Вивчення розподілу деформацій та кристалічної якості по глибині системи In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN

Як було показано у вступі до роботи вивчення деформаційного стану систем, які містять буферні НГ є дуже важливим завданням. Досліджуваний зразок був отриманий методом МОС-гідридної епітаксії (МОСVD) на сапфірових підкладках оріентації (0001). На поверхні сапфіру послідовно формували низкотемпературний GaN зародковий шарах, на якому вирощували товстий буферний шар n-GaN (d≈3.5 мкм). Для зменшення величини деформацій невідності і густини прорастаючих дислокацій в шарах активної  $In_xGa_{1-x}N/GaN$  області структури на буферному шарі GaN нарощували пятиперіодну буферну надгратку (НГ)  $In_yGa_{1-y}N(2,5 \text{ нм})/GaN(9 \text{ нм})$  з низкою концентрацією індію в  $In_yGa_{1-y}N$  квантових ямах. НГ активної області також складалась з п'яти шарів  $In_xGa_{1-x}N(d_{inGaN} = 2,5 \text{ нм})$ , розділених бар'єрами GaN ( $d_{GaN} = 4 \text{ нм}$ ). Поверх активної області вирощували тонкий граничний шар р- $Al_{0,15}Ga_{0,85}N$  товщиною 15-20 нм, на якому осаджували контактний шар р-GaN товщиною 0,1 мкм, не сильно легований  $N_p > 2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>.



Рис. 4.1. Схематичне зображення досліджуваних зразків

Для отримання інформації про деформаційний стан системи проводились рентгеноструктурні дослідження для симетричних (000*l*) і асиметричних (-1-124) відбиттів. В роботі використовувались такі параметри шарів: GaN *a* =  $3.1896\pm0.0003$ A°, *c* =  $5.1855\pm0.0002$ A°, c/a= $1.6258\pm0.0002$ ; *p*= $2c_{13}/c_{33}$  = 0.53 [110]; InN *a* =  $3.5378\pm0.0001$ A°, *c* =  $5.7033\pm0.0001$ A°, c/a= $1.6121\pm0.0001$ ; *p*= $2c_{13}/c_{33}$  = 0.49 [111]. На рис 4.2 зображені криві дифракційного відбиття (КДВ) для симетричного рефлексу 0002, отримані експериментально в двохкристальній (крива 1) та трьохкристальній (крива 2) схемах, а також теоретично розрахована (крива 3). Криві складаються з двох систем сателітів: більш яскраво вираженних сателітів ( $S_n$ ), які відповідають активній НГ та друга система сателітів ( $S_n$ ) з меншою інтенсивністю, які відповідають буферній НГ. Положення нульового сателіту на цьому рисунку змито піком від буферу GaN з сильною дифузною компонентою.

Криві від кожної з НГ (як активної так і буферної) складаються з двох систем осциляцій: періодично розподіленої інтенсивності в залежності від кута падіння – так звані "швидкі" осциляції, вони характерні для відбивання від тонкого шару чи від всієї структури та сателіти розташовані впорядковано (*S<sub>n</sub>*).



Рис. 4.2. Експериментальні (1,2)  $\omega$ –2 $\theta$ -скани для симетричного рефлексу 0002 для In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN CP і розрахунковий спектр (3). *S<sub>n</sub>*-сателіти активної HГ, *S'<sub>n</sub>*-сателіти буферної НГ

На рисунку видно сателіти аж до другого порядку, звичайно при використанні синхротронних джерел можна добитись наявності на КДВ і вищих

порядків відбиття. Та отримання навіть 4 порядку відбиття навіть на лабораторному устаткуванні, свідчить про хорошу періодичність вирощених структур.

На експериментальній КДВ спостерігається розщеплення нульового сателіту, яке неможливо пояснити інтерференцією товщинних осциляцій. При моделюванні даного спектру, було отримано, що на це розщеплення впливає покриваючий шар GaN (кеп-шар), який дає відбиття саме в область нульового сателіту основної НГ. Визначення концентрації індію в КЯ для буферної НГ з експериментальних спектрів неможливе через накладання випромінювань як від активної НГ, так і від покриваючого та буферного шарів GaN. Дані ці можна отримати з моделювання спектрів

Безпосередньо з експериментальних дифракційних кривих визначаються період активної НГ T та середню міжплощинну відстань  $\langle d \rangle$ . Період T визначається з відстані між сателітами  $\delta \theta$ 

$$T = \frac{|\gamma_h|\lambda}{\sin(2\theta_h)\delta\theta}$$
(4.1)

де  $|\gamma_h|$  - напрямний косинус,  $\lambda$  - довжина хвилі випромінювання,  $\theta_{_B}$  - точне положення кута Брега.

Середня міжплощинна відстань *<d>* знаходиться з кута між піком від підкладки та піком від усієї НГ (нульовим сателітом).

$$(\Delta d / d)_{\perp} = \frac{\langle d \rangle - d_{\circ}}{d_{\circ}} = -\Delta \theta / \left( \operatorname{tg}(\theta_{\scriptscriptstyle B}) \cdot \frac{2|\gamma_{\scriptscriptstyle h}|}{\gamma_{\scriptscriptstyle 0} + |\gamma_{\scriptscriptstyle h}|} \right)$$
(4.2)

Для епітаксійних структур гексагональної сингонії, вирощених на поверхні (0001) використовують таке співвідношення:

$$(\Delta d/d)_{\perp} = \Delta c/c + p(\Delta a/a)$$
(4.3)

де параметр *p*=2*c*<sub>13</sub>/*c*<sub>33</sub> (*c* и *a* – параметри гексагональної елементарної комірки). Але в нашому випадку ми використовували співвідношення (4.2),

через те що (4.3) використовується для НГ, які складаються з чистих речовин (GaN, AlN, InN). Використання співвідношення (4.2) можливе лише коли епітаксійні шари мають когерентні границі, тобто, система не є релаксованою. Для нерелаксованих систем відстань між площинами, які перпендикулярні до гетерограниці, однакова для всіх шарів та підкладки.

Як видно на рис.4.2 на КДВ немає піку від підкладки сапфіру (він знаходиться на декілька градусів далі від досліджуваної області), який служив би реперною точкою для визначення деформаційного стану епітаксійних шарів. Тому за допомогою знімання кута розсіяння 2*θ* для шару GaN та середнього піку від НГ з використанням аналізатору ми прив'язуємось до абсолютної шкали вимірювань.

Оскільки в літературі показано, що дані структури мають велику густину дефектів, то сателіти можуть бути уширеними за рахунок впливу дефектів [112]. Та практика показала, що всі сателіти НГ спотворюються однаково (якщо враховувати тільки вплив дефектів, без врахування зміни періодичності в НГ), цей факт дозволяє проводити порівняння розрахункових (для ідеальної НГ) та експериментальних кривих по відносній висоті сателітів, чи по їх інтегральній інтенсивності.

Параметри структури отримані на основі моделювання спектрів відбиття, способом описаним в роботі [70] були уточнені за допомогою процедури підгонки розрахункових кривих до експериментальних (табл.4.1).

В більшості випадків дифракційні криві не піддаються елементарному аналізу через розмиття гетерограниць, близькості складу шарів і т.д. Тому отримання дійсних параметрів структури з таких кривих потребує розрахунку дифракційних відбиттів по процедурі підгонки.

Використання напівкінематичного наближення [113], дозволяє виражати коефіцієнт відбиття багатошарової структури як:

$$R = |A_{0} + iA_{L}|^{2}, \qquad (4.4)$$

де А<sub>0</sub> – амплітуда динамічного відбиття підкладки:

$$A_{0} = ||y| - \sqrt{y^{2} - 1}|, \qquad (4.5)$$

а  $A_L$  – кінематична амплітуда поверхневої структури, яка розраховується як сума амплітуд відбивання окремих шарів:

$$A_{L} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\sin[(y - f_{i})u_{i}] K_{i}}{y - f_{i}} \exp(-i\varphi_{i}).$$
(4.6)

Фаза  $\phi_i$  складається з власної фази *i*-го шару і набігу фази в нижніх шарах:

$$\varphi_{i} = (y - f_{i}) u_{i} + \sum_{k=1}^{i-1} 2(y - f_{k}) u_{k}$$
(4.7)

 $u = \pi \cdot t / \Lambda$  – приведена товщина,  $\Lambda$  – екстинкційна довжина.

В загальному випадку несиметричної дифракції для когерентних систем приведена кутова змінна дорівнює:

$$y = \frac{\Delta\theta\sin(2\theta)}{|\chi_{\scriptscriptstyle H}|} \sqrt{\frac{\gamma_{\scriptscriptstyle 0}}{|\gamma_{\scriptscriptstyle H}|}}, \qquad (4.8)$$

де кут  $\Delta \theta$  відраховується від піку підкладки. Приведена деформація

$$f_{j} = -\varepsilon_{zz}^{j} \frac{(\gamma_{H} - \gamma_{0})\gamma_{H}}{|\chi_{H}|} \sqrt{\frac{\gamma_{0}}{|\gamma_{H}|}}, \qquad (4.9)$$

є центром відбиття *i*-го шару в *y*-шкалі, а товщина *u* шарів виражається в долях екстинкційної довжини. Величини  $K_i = |F_i| / |F_0|$  враховують різницю структурних факторів  $F_i$  шару та  $F_0$  підкладки.

Для надграток сумуванння (4.6) проводиться тільки по двох шарах, які складають період, відповідну величину визначаєм як структурний фактор надгратки *F*<sub>*SL*</sub>, повна амплітуда розсіяння рівна:

$$A_{sL} = F_{sL} \frac{\sin(m\Phi)}{\sin(\Phi)} \exp[-i(m-1)\Phi], \qquad (4.10)$$

де

$$\Phi = (y - f_1)u_1 + (y - f_2)u_2$$
(4.11)

Рівність нулю знаменника в (4.10) (Φ=*n*π) визначає кутове положення *n*-го сателіту, а числівника – положення товщинних осциляцій.

Як видно з (4.10) інтенсивність сателітів визначається значеннями  $F_{sl}$  в цих кутових положеннях. Інтенсивність нульового сателіту з кутовою координатою  $y_0$  дорівнює:

$$J_{0} = \left[\frac{\sin((y-f_{2})u_{2})}{(y-f_{2})u_{2}}\right]^{2}(u_{1}+u_{2})^{2}m^{2}.$$
(4.12)

Величину  $(y_0-f_2)u_2=-(y_0-f_1)u_1$  (позначим її як *B*) можна також виразити у вигляді:

$$B = \pi S \Delta \varepsilon \frac{t_1 t_2}{t_1 + t_2} \cos \varphi, \qquad (4.13)$$

тут  $\Delta \varepsilon$  - відносна різниця міжплощинних відстаней (нормальних до поверхні) двох шарів  $\Delta \varepsilon = 2(d_2 - d_1)/(d_2 + d_1)$ . Перший множник в (4.13) показує залежність *В* від порядку відбиття *S*. Інтенсивність інших сателітів також можна виразити аналітично як функцію параметрів НГ. Вона прямопропорційна загальній товщині НГ. Інтенсивність сателітів відносно висоти нульового сателіту не буде залежати від числа періодів НГ і може бути записана в наступному вигляді:

$$\frac{J_n}{J_0} = \left[\frac{\sin(B+na)}{B+na} \left(a - \frac{K \cdot (B+na)(\pi-a)}{-B+n(\pi-a)}\right)\right]^2 / \left(\frac{\sin B}{B}\right)^2,$$
(4.14)

де  $a=\pi/(1+t_2/t_1)$ . Відносна інтенсивність сателітів являється функцією лише 3 невідомих: деформаційного параметра *B*, відношення товщин двох шарів  $b=t_2/t_1$ і відношення структурних факторів  $K=F_2/F_1$ . При цьому період *T* входить в них неявно, тільки через параметр *B*. Використання виразів (4.13) та (4.14) дозволяє замінити підгонку інтенсивності всієї дифракционої кривої від НГ розрахунком інтенсивності в окремих кутових точках – максимумах сателітів.

В більшості випадків значний вплив на форму кривої дифракційного відбивання від НГ вносить величина *B*, її збільшення можна досягнути як за рахунок збільшення невідповідності параметрів граток двох шарів, так і за рахунок росту періоду НГ. Звичайно, при цьому абсолютні значення інтенсивності і їх кутовий інтервал будуть відрізнятися. Чим більше значення *B* при інших рівних умовах, тим більша інтенсивність бокових сателітів відносно середнього, при  $B > \pi/2$  нульовий сателіт може стати слабшим, за бокові. В цьому випадку виникає проблема його ідентифікації.

В іншому крайньому випадку, для малих значень *B*, інтенсивність бокових сателітів швидко спадає і при B < 0,1 вдається зафіксувати тільки сателіти першого порядку. Зменшення *B* досягає не тільки зменшенням  $\Delta \varepsilon$  і *T*, а так само і зменшенням товщини одного з шарів при незмінному періоді. Якщо B=0, що має місце для узгоджених по параметру НГ твердих розчинів, бокові сателіти з'являються за рахунок різниці структурних факторів, при цьому їх відносна інтенсивність виражається простою формулою:

$$\frac{J_n}{J_0} = \left(\frac{\sin(n\pi t_2/T)}{n\pi t_2/T}\right)^2 \left|\frac{t_2(1-K)}{t_1+t_2K}\right|^2$$
(4.15)

З (4.15) видно, що крива повинна мати симетричну форму, а інтенсивність бокових сателітів спадає доволі повільно, якщо товщина одного з шарів набагато менша товщини другого.

Невідомі (B, b і K) можуть бути розраховані з відносних інтенсивностей сателітів (якщо число їх на експериментальній кривій більше 3, включаючи нульовий). Даних величин достатньо, для розрахунку всіх 4 параметрів когерентної НГ. Однак це має місце в ідеальному випадку. Дійсно, чутливість інтенсивності сателітів до величин b и K залежить від інтервалів їх зміни і може бути доволі слабкою, це не дає можливість визначити їх з достатньою точністю.

У випадку, коли один з шарів набагато тонший за інший (*b*<<1) (це має місце для багатошарових квантових ям), параметр *B* залежить тільки від множення невідповідності на товщину тонкого шару і являє собою фазовий зсув хвиль, дифрагованої товстим шаром і викликаний наявністю тонкого шару

$$B \approx \Delta \varepsilon \cdot t_2 \tag{4.16}$$

Це співвідношення визначає і середню міжплощинну відстань в НГ і звідси кутове положення нульового сателіту. Тобто, число параметрів, які можна визначити з дифракційної кривої, зменшується до трьох.

Реальні структури сильно відрізняються від двошарової системи з різкими гетерограницями. На форму кривої відбиття впливають можливі розмивання інтерфейсів, а також наявність в гетеросистемі додаткових шарів - буферних і покриваючих шарів. Однак в усіх випадках двошарова структура може розглядатись як перше наближення, яке дозволяється отримати початкові параметри, які потім можуть уточняться шляхом моделювання кривих і процедури підгонки.

Для вюрцитних структур (до яких належать шари InGaN i GaN), що ростуть вздовж гексагональної осі <0001>, параметр гратки *a* визначає міжплощинну відстань в площині інтерфейсу, параметр *c* – перпендикулярно йому. Позначимо через  $a_i$  і  $c_i$  виміряні параметри гратки *i*-го шару в системі, а через  $a_i^b$  и  $c_i^b$  – відповідні значення для шару з даним складом у вільному (ненапруженому стані), де індекс *i*=0 відповідає буферному шару, а *i*=1, 2 – першому і другому субшарах НГ. Пружня деформація шарів НГ буде рівна:

$$\varepsilon_i = \frac{a_i - a_i^b}{a_i^b},\tag{4.17}$$

а реальний параметр  $c_i = c_i^b (1 - p\varepsilon_i)$ , де  $p=2c_{13}/c_{33}$  – співвідношення Пуасона. Релаксацію пружніх деформацій в НГ можна характеризувати скачком  $\Delta a_i = a_i - a_{i-1}$  параметру гратки *a* на гетерограниці чи відносним рівнем релаксації

$$r_i = \frac{a_i - a_{i-1}}{a_i^b - a_{i-1}} = \frac{\Delta a_i}{a_i^b - a_{i-1}}.$$
(4.18)

Величини  $\Delta a_1$  і  $r_1$  відповідають релаксації на нижній гетерограниці (між буферним шаром і першим шаром НГ), а  $\Delta a_2$  і  $r_2$  – релаксації на границях між окремими шарами. Для напруженої когерентної структури  $\Delta a_1 = \Delta a_2 = 0$  і відповідно,  $r_i = 0$ , а для релаксованих шарів  $r_i = 1$ .

При збереженні когерентності окремих шарів НГ релаксація надгратки як цілого відносно буфера  $\Delta a_2 = 0$ , в той час як  $\Delta a_1$  може бути як меншим, так і більшим нуля в залежності від складу буферного шару. У випадку релаксованої некогеретної НГ обидва скачка параметра будуть відрізнятись від 0, при цьому для збереження періодичності структури  $\Delta a_2$  повинен бути однаковим по абсолютній величині на всіх границях між шарами НГ.

Як було показано в літогляді всі структури з деяким часом релаксують (в основному, за рахунок зміни напруг невідповідності і термічних напруг). Релаксація відбувається за допомогою різних механізмів. При цьому потрібно пам'ятати, що напруги в цих структурах є біаксіальними, тобто існує як нормальна невідповідність ( $\Delta d/d$ )<sub>⊥</sub>, так тангенціальна невідповідність ( $\Delta d/d$ )<sub>∥</sub>. На дифракційних кривих релаксація проявляється в кутовому зсуві дифракційних піків і в їх розширенні в порівнянні з пружньо-деформорваною системою. Використовуючи тільки положення нульового сателіта важко зробити висновок чи система знаходиться в пружньо-деформорваному стані чи в релаксованому, якщо наперед не відомий склад НГ.

Як було описано в розділі 2 для знаходження релаксації епітаксійних структур використовують аналіз асиметричних МОП. В нашому випадку вузли (сателіти) НГ лежать вздовж нормалі до поверхні, хоча вся система сателітів зміщена на деяку відстань відносно буферного шару GaN (див. рис.4.3). Активна НГ була вирощена на буферній НГ з меншим вмістом індію. Це свідчить про те, що НГ структура вирощена на релаксованому в деякій мірі буферному шарі.



Рис. 4.3. Розподіл інтенсивності навколо вузлів оберненої гратки 0002 (а) та 11-24 (б) в напруженій НГ In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN

Оскільки плівки A<sub>3</sub>N, вирощені на сапфірі, практично повністю релаксують при температурі росту, а напруги, що спостерігаються при кімнатній температурі, носять, в основному, термічний характер, то релаксацію НГ можна характеризувати двома каналами – релаксація НГ в цілому відносно буферного шару і релаксацією між окремими шарами НГ.

3 симетричних мап отримувались значення середнього параметру НГ c, < c >.

З асиметричних мап були знайдені значення середнього параметру НГ *а*, які пов'язані з товщинами шарів у НГ таким співвідношенням:

$$\langle a \rangle = (a_1 t_1 + a_2 t_2)/T.$$
 (4.19)

Далі з використання цих середніх величин  $\langle c \rangle$  та  $\langle a \rangle$  знаходились реальні параметри  $c_i$  і  $a_i$  для обох шарів НГ, а звідси отримували вміст Іп в шарі In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N і розподіл зміни параметру *с* по товщині НГ, що зображено на рис.4.4, а всі знайдені величини занесені в таблицю 4.1.



Рис. 4.4. Схематичний розподіл параметра гратки *с* по глибині напруженої НГ In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN на буферному шарі GaN. Пунктирні лінії відповідають параметру *с* для ненапружених шарів, суцільна лінія – середньому значенню по періоду НГ

Таблиця 4.1.

Параметри шарів НГ отримані з Х-променевих досліджень

Шари структури	t,	c, nm	<i>a</i> , nm	$\mathcal{E}_{ot}$	c/a
	nm				
In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N-HГ1	3.6	0. 52987	0. 32309	0. 01410	1.6400
GaN-НГ1	8.9	0. 51744	0. 31871	-0. 00561	1. 6235
In <sub>y</sub> Ga <sub>1-y</sub> N-HГ2	3.5	0. 53007	0. 32313	0. 01560	1. 6404
GaN-НГ2	3.8	0. 51713	0. 31887	-0. 00645	1. 6217

НГ1 – надгратка активної області, НГ2 – буферна надгратка

З табл. 4.1 і рис.4.4. видно, що шари GaN даних надгратках розтягнуті в площині перепендикулярній напрямку росту ( $\varepsilon_{GaN} > 0$ ), а шари твердого розчину In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N – стиснуті ( $\varepsilon_{InGaN} < 0$ ). Те, що деформації розтягу в шарах GaN менші, ніж деформації стиску в шарах In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N обумовлений, в основному, товщиною
шарів НГ. Крім того, спостерігається практично повна релаксація пружних деформацій на нижній гетерограниці між товстим ( $d_{GaN} = 3$  мкм) буферним шаром GaN та шаром буферної НГ  $In_xGa_{1-x}N$  (<x> = 0,08) внаслідок того, що величина невідповідності їх параметрів граток більше критичної ( $\Delta a/a \approx 0,476\%$ ).

Досліджувані НГ In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN характеризуються достатньо великою невідповідністю параметрів гратки двох шарів (більше 1%), відносно малою товщиною самих шарів та загальною товщиною НГ. Відомо, що для напруженої когерентної структури  $\Delta a_1 = \Delta a_2 = 0$  і відповідно,  $r_i = 0$ , а для повністю релаксованих шарів  $r_i = 1$ . На наших структурах, як видно з рис.4.5. та табл. 4.1, для шарів InGaN спостерігається зміщення параметра гратки *a* в напрямку збільшення, що вказує на часткову релаксацію цих шарів ( $r_{InGaN}=0.015$ ).



Рис. 4.5. Значення параметрів гратки для шарів напруженої НГ InGaN/GaN.

Суцільна лінія – релаксоване значення, розраховане з закону Вегарда

Епітаксійні шари відрізняються від ростових монокристалів, тим що основним джерелом генерації дефектів для них служить релаксація пружніх напруг невідповідності, які виникають через різницю параметрів гратки плівки і

собою підкладки окремих шарів між [105]. Структура шарів чи більш впорядкованим розподілом дефектів, характеризується великою анізотропією полів зсувів і появою явно виражених напрямків - вздовж поверхні кристалічної пластини (гетерограниці) і по нормалі до неї.

Щодо дислокаційної структури шарів НГ, як показує аналіз закономірностей уширення вузлів, вони є менш дислокаційними з більш хаотичним розподілом. Про незначний вплив дислокацій в шарах НГ свідчить те, що вона напружена відносно буфера.

Результати отримані за допомогою Х-променевих досліджень порівнювались з оптичними дослідженнями. Додатково проводились вимірювання фотолюмінесценції та спектроскопія мікро-КРС (табл.4.2).

Таблиця 4.2.

Порівняння деформаційних параметрів отриманих з різних експериментів.

Шари структури		Фотолюмінесценція		Х-променеві методи		
		$\mathcal{E}_{ot}$	x	$\mathcal{E}_{ot}$	x	
активна НГ	In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N		0.18±0.3	0. 01410	0.18±0.1	
активна НГ	GaN			-0. 00561	-	
буферна НГ	In <sub>y</sub> Ga <sub>1-y</sub> N		0.08±0.3	0. 01560	0.07±0.1	
буферна НГ	GaN			-0. 00645	_	

# 4.2. Еволюція деформаційного стану і компонентного складу при зміні кількості квантових ям в структурах In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN

В роботі [114] було показано, що релаксація деформацій в  $In_xGa_{1-x}N/GaN$ НГ починається лише з 3-періодної структури, а в роботі [115] було встановлено, що при 18 періодах НГ, погіршення структурної якості призводить до повної деградації структури. Еволюція композитного складу і деформації з товщиною ями була вивчена в роботах [116-119]. В той же час в роботі [120] було показано, що в НГ структурах з малими товщинами квантових ям (КЯ) (1.5–2.5 нм) і низьким вмістом індію в них (< 20%) не відбувається релаксації напружень навіть в структурах з більшим числом КЯ. Для оптимізації процесу отримання нітридних гетероструктур необхідне прецизійне визначення співвідношення між вихідними потоками компонент і параметрами (товщиною та складом) КЯ в  $In_xGa_{1-x}N/GaN$  НГ в залежності від умов росту. Це питання буде висвітлюватись в даному розділі.

Досліджувані зразки були отримані методом MOCVD і містили дві In<sub>x</sub>Ga<sub>1</sub>. <sub>x</sub>N/GaN періодичні квантоворозмірні області [121]. На поверхні (0001) сапфирової підкладки послідовно вирощували 30 нм низькотемпературний зародковий шар GaN та буферний шар *n*-GaN (товщиною ~ 3.5мкм). Для зменшення величини деформацій невідповідності і густини проростаючих дислокацій в шарах активної НГ InGaN/GaN далі вирощували 5-періодну буферну НГ In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (4нм)/GaN (5нм) з відносно низькою концентрацією індію (~ 5%) в квантових ямах InGaN. Активна область структури складалась з In<sub>x</sub>Ga<sub>1</sub>. <sub>x</sub>N квантових ям (товщиною ~3нм і номинальною концентрацією індію ~12%), розділених GaN бар'єрами (товщиною ~ 9 нм). Поверх активної області осадували контактний шар *p*-GaN товщиною 0.1 мкм. Зразки відрізнялись числом КЯ (періодів) в активній області. В зразках #1208, #1226 та #1227 число ям було 5, 3 и 1, відповідно. Схематично структура зображена на рис.4.6



Рис. 4.6. Схематичне зображення зразків

Детальний аналіз параметрів InGaN/GaN-структур проводився шляхом моделювання експериментальних КДВ для симетричного рефлексу 0002.



а) б) в) Рис. 4.7.  $\omega$ –2 $\theta$ -скани для симетричного рефлексу 0002 від  $In_xGa_{1-x}N$  /GaNструктур з однією (а), трьома (б) та п'ятьма (в) квантовими ямами. Червоні точки – експеримент, синя суцільна крива – моделювання. SL<sub>n</sub> – сателіти активної НГ, SL<sub>n</sub><sup>b</sup> – сателіти буферної НГ.

На рис.4.7, острий інтенсивний пік відповідає 0002 відбиттю від товстого буферного шару GaN, а більш широкі піки (сателіти) в області малих і більших кутів – 0002 від активної (SL<sub>n</sub>) і буферної (SL<sub>n</sub><sup>b</sup>) НГ In<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>N/GaN. Положення піків НГ залежить як від складу розчину In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, так і від співвідношення товщин шарів, причому при збільшенні числа квантових ям, піки від НГ стають більш острими. Наявність чітких сателітів високих порядків вказує на хорошу періодичність шарів НГ, але вони є уширеними в порівнянні з розрахунковими. Це уширення сателітів може викликатись просторовими варіаціями періоду НГ (змішуванням чи нерегулярностями ям) та/або флуктуаціями складу шарів [108].

Співвідношення (4.1), тобто період ще записується так:

$$T = \frac{|\gamma_h|\lambda}{\sin(2\theta_h)\delta\theta} = t_{well} + t_{barrier}$$
(4.20)

Для точного визначення співвідношення товщин, а потім в складу твердого розчину використовувалась відносна інтенсивність.



Рис. 4.8. МОП навколо вузла (-1-124) для In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN-структур з однією (а), трьома (б) та п'ятьма (в) квантовими ямами.

Як і у всіх попередніх пунктах для даної серії зразків також проводилась зйомка як симетричних так і асиметричних мап оберненого простору.  $Q_z$  и  $Q_x$  – координати оберненого простору, відповідно, перпендикулярні і паралельні до поверхні.  $\vec{H}$  – вектор дифракції,  $\vec{n}$  – вектор нормалі до поверхні, SL<sub>0</sub> – положення нульового сателіта від НГ.

Для повністю релаксованої структури, вузли повинні бути розташованими вздовж вектора дифракції. При частковій релаксації, вузли займають деяке проміжне положення. Отже, якщо центри розподілу інтенсивності, що відповідають шару і підкладці, розташовані на нормалі до поверхні, то між ними немає релаксації і гетерограниця когерентна, якщо ні, то це вказує на деякий рівень релаксації шару відносно підкладки.

З аналізу рис.4.8 видно, що в нашому випадку система сателітів зміщена відносно нормалі до поверхні  $\vec{n}$ , проведеної з вузла від буферного шару GaN, що свідить про часткову релаксацію НГ відносно буфера для всіх досліджуваних In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN-структур. Але видно, що релаксація НГ є не повною, поскільки вузли НГ знаходяться в проміжному стані між напрямком вектора дифракції і нормаллю до поверхні  $\vec{n}$ . Слід відмітити, що зміщення сателітів відносно нормалі  $\vec{n}$  спостерігається вже для структури з однією квантовою ямою, а зі збільшенням числа КЯ степінь релаксації In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaNструктур росте.

Широкі максимуми на рис.4.8 спостерігаються як від буферного шару GaN, так і від НГ InGaN/GaN. Велика ширина максимумів свідчить про дефектність шарів. Розрахунки густини дислокацій в наших структурах показав, що в активній області  $In_xGa_{1-x}N/GaN$  вона становить (~10<sup>7</sup> см<sup>-2</sup>), що є на декілька порядків менше, що свідчить про релаксації пружних деформацій на нижній гетерограниці між товстим буферним шаром GaN і 5-періодною буферною НГ  $In_yGa_{1-y}N/GaN$ . Параметри активної НГ  $In_xGa_{1-x}N/GaN$  отримані з МОП і уточнені з допомогою процедури підгонки експериментальних і розрахункових КДВ [92], приведені в табл. 4.3

115

Зразки	Шари НГ	t <sub>techn</sub> /t <sub>exper</sub> , HM	x <sub>techn</sub> /x <sub>exper</sub> , %	T <sub>XRD</sub> , нм	T <sub>SIMS</sub> , нм	<i>N<sub>s</sub></i> , ×10 <sup>7</sup> см <sup>-2</sup>	R <sub>curv</sub> , M
1227(1 КЯ)	GaN InGaN	- 3/3.0	12/9	_	-	8.37	6.8
1226(3 КЯ)	GaN InGaN	6/7.7 3/3.8	12/14	11.5	13.5	6.00	6.6
1208(5 КЯ)	GaN InGaN	6/7.9 3/3.9	12/12	11.8	14	7.37	7.9

Технологічні та отримані з рентгенівських та ВІМС вимірювань параметри активної НГ InGaN/GaN

В таблиці також приведені дані по періоду НГ, отримані з профілів розподілу концентрації індію по товщині досліджуваних структур, виміряні методом масс-спектроскопії вторинних іонів (ВІМС) [122]. З ціллю верифікації основних параметрів структур проводилось вивчення розподілу індію по масс-спектрометрі САМЕСА IMS7f. Для вторинно-іонному товшині на дослідження розподілу по глибині матричного складу структур використовувались первинні іоні Cs<sup>+</sup> і детектувались вторинні заряджені кластери CsX<sup>+</sup> (X = Ga, In). Енергія удару первинних іонів була 1 кэВ для покращення роздільної здатності по глибині в області НГ InGaN/GaN. Глибина кратера травлення вимірювалась механічним профілометром AMBIOS XP1. В межах експериментальної похибки цього методу, період НГ корелює з даними рентгенівських вимірювань.

Табличні дані були перетворені в графічний вигляд. На рис.4.9 зображені деформаційні особливості структур з ростом числа КЯ.



Рис. 4.9. Залежності зміни з ростом числа квантових ям в активній НГ InGaN/GaN: *a* – деформацій в шарах яма/бар'єр, *b* – усереднених по періоду НГ деформацій вздовж напрямку росту [0001], *c* – різниці експериментальних і номінальних товщин шарів яма/бар'єр, *d* – концентрації In в КЯ InGaN.

Як видно з табл.4.3 та рис.4.9, зміна кількості КЯ в активній НГ  $In_xGa_{1-x}N/GaN$  приводить до зміни степені деформації структури, товщин яма/бар'єр, а також концентрації Іп в КЯ. Тут слід відмітити, що параметри буферної НГ  $In_yGa_{1-y}N/GaN$  ідентичні для всіх структур: товщина КЯ ~ 3.3±0.02 нм, товщина бар'єру ~ 4.5±0.1 нм, концентрація Іп в КЯ ~ 4%.

Буферний щар GaN є стиснутим і має однаковий ступінь релаксації для всіх структур, про що свідчать приблизно рівні радіуси кривизни систем. Це підтверджує факт, що товсті шари  $A_3N$ , вирощені на сапфірі, практично повністю релаксують під час росту в основному за рахунок дислокацій, а напруги, що спостерігаються при кімнатній температурі, носять в основному термічний характер [34].

Також на рис.4.9,*а* показано, що в періоді НГ шари GaN знаходяться в стані розтягу ( $\varepsilon_{GaN} > 0$ ), а шари твердого розчину  $In_xGa_{1-x}N$  – в стані стиску ( $\varepsilon_{InGaN} < 0$ ) в площині росту, причому це спостерігається для всіх досліджуваних структур.

По величині деформації розтягу шарів GaN менші, ніж деформації стиску шарів  $In_xGa_{1-x}N$ , що обумовлено, в основному, товщиною шарів. При цьому деформація в бар'єрних шарах GaN залишається практично незмінною, в той же час як для шарів  $In_xGa_{1-x}N$  спостерігається монотонне збільшення деформації з ростом числа квантових ям в активній НГ  $In_xGa_{1-x}N/GaN$ . Але з ростом числа ям усереднене значення деформації в напрямку росту в одном періоді активної НГ сильно зменшується (рис. 3,*b*). Середня деформація в періоді НГ сильно залежить від співвідношення товщин яма/бар'єр, а також параметрів граток даних шарів (складу ями). Спостерігалось, що при зміні кількості періодів активної НГ товщини шарів GaN и  $In_xGa_{1-x}N$  мають різну степінь відхилення від заданих при рості ( рис.4.9,*c*), також відрізнявся склад InGaN KЯ (рис.4.9,*d*).

Зміна параметра  $\Delta t = t_{exp} - t_{techn}$ , що відповідає різниці технологічних і експериментальних товщин шарів в періоді активною НГ, це може бути ΗГ обумовлено різницею деформаційного стану i зразків In<sub>x</sub>Ga<sub>1-</sub>  $_{x}$ N/GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001), що використовуються для визначення номінальних швидкостей росту і складу. Шари In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N в цих зразках мали товщину біля 100 нм і були майже повністю релаксованими. З даних, приведених на рис.4.9 слідує, що по мірі релаксації НГ, товщини In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N КЯ стають більшими, тоді як для структури з однією КЯ не спостерігаються різниці в товщинах. Збільшення швидкості росту  $In_xGa_{1-x}N$  КЯ при зменшенні механічних напруг підкладки спостерігалось в [123]. Очевидно, така поведінка товщин шарів призводить до зміни деформаційного стану системи. Однак потрібні додаткові дослідження для пояснення відносно більшої зміни товщини GaN бар'єрів в порівнянні з  $In_xGa_{1-x}N$  КЯ.

Що стосується природи ефекту збільшення концентрації індія з числом періодів в НГ (рис. 4.9,*d*), то, як відмічалось раніше [124], ефективність входження індію в шари InGaN залежить від величини пружних напруг. Як було показано в цих роботах, спостерігається суттєве подавленн входження індія в гратку при дії напруг. Відповідно, збільшення концентрації індію в КЯ при збільшенні числа періодів можна пояснити релаксацією напруг в системі. Внаслідок релаксації напруг збільшується швидкість росту InGaN КЯ і вмісту In в шарах, через зменшенню часу десорбції атомів In з поверхні, та їх захватом шаром, що росте.

Різниця в зміні параметра *∆t* (швидкості росту шарів), як і концентрації Іп від кількості КЯ, обумовлені впливом деформаційних полів на процеси сегрегації атомів Ga(In) на шар, що росте.

Ще одними підтвердженням того, що потоншення шарів та зміна складу КЯ є каналом релаксації є те що густина дислокацій  $N_s$  та радіус кривизни  $R_{curv}$ не сильно відрізняється від структури до структури, але НГ релаксовані порізному. Більш того, ці процеси, а також дефектоутворення, і, відповідно, релаксація напруг взаємозв'язані між собою. Цей факт проявляється при побудові залежності критичної товщини шару ( $h_{cr.}$ ) для НГ In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN від складу (x) з використанням моделі, запропонованої в [55].



Рис. 4.10. Розрахована крива залежності критичної товщини шару  $(h_{cr.})$  для НГ In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN від складу (*x*)

З рис.4.10 видно, що досліджувані НГ знаходяться в докритичній області товщин, де враховується, що релаксація напруг відбувається не тільки за рахунок дислокацій. Дійсно, товщини шарів є меншими ніж  $h_{cr.}$ , і релаксація напруг в них через пружню взаємодію між дислокаціями невідповідності є не можливою. Отже, тут працюють інші канали релаксації, такі, наприклад, як самовільна зміна товщин шарів (складу).

### 4.3. Висновки до розділу

Досліджувані нітридні структури з невеликими вмістом In (< 20%) вивчались Х-променевими методами, були отримані такі результати:

- НГ релаксує за рахунок зняття напруг на нижній гетерограниці, між буферною НГ в цілому і буферним шаром GaN;
- активна НГ знаходиться в напруженому стані відносно буферної.
- процеси релаксації напруг в багатошарових структурах починаються вже в НГ з одної квантової ями;
- степінь релаксації росте зі збільшенням періодів в НГ;
- ріст рівня релаксації приводить до збільшення концентрації індія в КЯ;

- ріст концентрації Іп в КЯ супроводжується змінами товщин, як ям, так і бар'єрів.
- при малих концентраціях індію в КЯ відбувається часткова релаксація багатошарових структур, що викликає вплив на перерозподіл індію в шарах.

#### ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі обґрунтовано та апробовано комплекс методів високороздільної рентгенівської дифрактометрії для кількісної характеризації реальної структури та деформаційного стану A<sup>3</sup>N гетеросистем та надграткових структур. З аналізу отриманих результатів слідують **такі висновки**:

- При структурних дослідженнях НЕМТ-структур на основі Al<sub>0.30</sub>Ga<sub>0.70</sub>N/GaN показано, що основним джерелом розширення дифракційних рефлексів є розорієнтації когерентних областей, так звані нахили (tilts) і повороти (twists), а також малі розміри цих областей. Розширення розподілу інтенсивності паралельно поверхні (перпендикулярно вектору дифракції) свідчить про те, що дислокаційний ансамбль складається як з крайових, так і гвинтових компонент дислокацій, з вектором Бюргерса, відповідно, перпендикулярним і паралельним гетерограниці.
- Вперше для багатошарових систем AlN/GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) встановлено новий механізм релаксації пружних деформацій, який полягає в різних кутових розворотах гексагональних комірок нітриду галію навколо *с*-осі сапфіру. Величина цих розворотів залежить від товщини підкладки.
- 3. Наявність дислокацій у гетероструктурах А<sub>3</sub>N призводить до істотного перерозподілу як мікродеформацій (всередині блоків), так і макродеформацій (макровигину) при зміні товщини підкладки сапфіру. Повне узгодження між експериментальною та теоретичною кривизною систем можливе лише за умови врахування як розворотів одиничних комірок шарів відносно підкладки так і густини та закону розподілу дислокацій.

- 4. При дослідженні короткоперіодних НГ AlN/GaN встановлено, що структури на частково релаксованих AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-темплейтах ростуть без тріщин, а надлишок напруг релаксує шляхом формування дислокацій невідповідності. При рості структур на GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-темплейті через наявність більш сильних початкових деформацій шари НГ починають розтріскуватись. Але в цьому випадку матеріал між тріщинами містить меншу густину дислокацій.
- 5. Для надграткових структур AlN/GaN, встановлений ефект "потоншання" чи "потовщання" шарів НГ та його залежність від природи і початкового деформаційного стану буферного шару (тобто залишкових напруг).
- 6. Методом ВРХД в шарах In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN, отриманих методом МОС-гідридної епітаксії на сапфірових підкладках орієнтації (0001) показано, що пружні деформації практично повністю релаксують на гетерограниці між товстим буферним шаром GaN і буферною НГ. Встановлено, що шари GaN в активній НГ знаходяться в стані розтягу, а шари твердого розчину в стані стиску. В абсолютних значеннях деформації розтягу шарів GaN менше, ніж деформації стиску шарів InGaN. Показано, що шари НГ є менш дислокаційними в порівнянні з буферними шарами, з більш хаотичним розподілом дислокацій.
- 7. Встановлено, що процеси релаксації деформацій в короткоперіодних НГ In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN починаються вже в структурі з однією квантовою ямою. Показано, що степінь релаксації деформацій зростає із збільшенням числа квантових ям в НГ, а ріст рівня релаксації приводить до збільшення концентрації індію в КЯ. Ці процеси супроводжуються змінами товщин, як ям, так і бар'єрів.

## Список використаних джерел

- III–nitrides: Growth, characterization, and properties [Text]/ S.C. Jain, M. Willander, J. Narayan [et.al]// J. Appl. Phys. 2000. 87, 3. P.965-1006.
- Gil B. Low-Dimensional Nitride Semiconductors [Text]/ B. Gil. United Kingdom- New York: Oxford University Press, 2002. - 467 p.
- Morkoc H Handbook of Nitride Semiconductors and Devices: GaN-based optical and electronic devices [Text]/ H. Morkoc Berlin: Wiley-VCH, 2008.-902 p.
- Hyuang Koun Cho Generation of misfit dislocations in high indium content InGaN layer grown on GaN [Text]/ Hyuang Koun Cho, Gye Mo Yang // Journal of crystal growth. – 2002. - 243. – P.124-128.
- Dependence of spectral behavior in an InGaN/GaN quantum-well light-emitting diode on the prestrained barrier thickness [Text]/ Chih-Feng Lu, Chi-Feng Huang, Yung-Sheng Chen [et al.] // J. Appl.Phys. – 2008. – 104, 4. – P.043108-043113.
- Yam F.K. InGaN: An overview of the growth kinetics, physical properties and emission mechanisms [Text]/ F.K. Yam, Z. Hassan.// Superlattices and Microstructures. – 2008. - 43. –P. 1- 23.
- GaN/AlN short-period superlattices for intersubband optoelectronics: A systematic study of their epitaxial growth, design, and performance [Text]/ Kandaswamy P K F. Guillot, E. Bellet-Amalric [et.al] // J. Appl. Phys. 2008. 104, 093501. 16 p.
- 8. Binari S. C. GaN and Related Materials [Text]/ S. C. Binari and H. C. Dietrich edited by S. J. Pearton. New York: Gordon and Breach. 1997. P. 509–534.
- Asgari A. The effects of GaN capping layer thickness on two-dimensional electron mobility in GaN/AlGaN/GaN heterostructures [Text]/ A.Asgari, M.Kalafi, L.Faraone// Physica. - 2005. - E25. – P.431-437.

- Structural and Optical Characterization of Thick InGaN Layers and InGaN/GaN MWQs grown by MBE [Text]/ S.Fernandez, F.B.Naranjo, F Calle [et.al]// Material Science and Engineering. - B93. – 2002 – P.31-34.
- Johnson W. C. Nitrogen Compounds of Gallium. I, II [Text]/ W. C. Johnson, J. B. Parsons// J. Phys. Chem. 1932. 36, P. 2588–2594.
- Maruska H. P. The preparation and properties of vapor-deposited single crystalline GaN [Text]/ H. P. Maruska and J. J. Tietjen// Appl. Phys. Lett. 1969. 15, 327. p.3.
- Nakamura S.The blue laser diode [Text]/ S.Nakamura and G. Fasol. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag, 1997 – 368 p.
- Synthesis and Surface Acoustic Wave Properties of AlN Thin Films Fabricated on (001) and (110) Sapphire Substrates Using Chemical Vapor Deposition of AlCl<sub>3</sub>–NH<sub>3</sub> System [Text]/ Kiyoshi Kaya, Hiroshi Takahashi, Yoshihiko Shibata [et al.]// Jpn. J. Appl. Phys. - 1997. – 36. - P. 2837-2842.
- Liu W.K. Thin films: heteroepitaxial systems [Text] /W.K.Liu, M.B.Santos// Series on directions in Condensed Matter Physics – Vol.15 – Singapore: Uto-Print, 1999. – 677 p.
- Polarization-induced charge and electron mobility in AlGaN/GaN heterostructures grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy [Text]/ I.P. Smorchkova, C. R. Elsass [et al.]// J. Appl. Phys. – 1999. - 86, 4520 – 7 p.
- 17. The effects of LT AlN buffer thickness on the optical properties of AlGaN grown by MOCVD and Al composition inhomogeneity analysis [Text]/ X. L. Wang, D.Z. Zhao, U. Jahn [et al.]// Phys. D: Appl. Phys. 2007. 40. P.1113-111.
- Interface structure of hydride vapor phase epitaxial GaN grown with high-temperature reactively sputtered AlN buffer [Text]/ E.Valcheva, T.Paskova, S.Tungasmita [et al.]// Appl. Phys. Lett. 2000. 76, 14. 3 p.

- Crystal morphology and optical emissions of GaN layers grown on Si(111) substrates by MBE [Text]/ M.A. Sanchez, F.J. Sanchez, F.B. Naranjo [et al.]// MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 1998 3, 32. -
- 20. Characteristics of GaN grown on 6H-SiC with different AlN buffers [Text]/Ding Guojian, Guo Liwei, Xing Zhigang [et al.]// Journal of Semiconductors. 2010.
   31, 3. P.033003 (1-5).
- The growth and characterization of GaN on sapphire and silicon [Text]/ Z.J.Yu,
   B.S.Sywe, A.U. Ahmed [et al.]// J.Electron. Mater. 1992. 21, 3. P. 383-387.
- 22. Sasaki T. Analysis of two-step-growth conditions for GaN on an AlN buffer layer [Text]/ T.Sasaki and T.Matsuoka// J.Appl.Phys. 1995. 77, 193. 9 p.
- Homoepitaxial growth of GaN under Ga-stable and N-stable conditions by plasma-assisted molecular beam epitaxy [Text]/ E.J.Tarsa, B.Haying, X.H.Wu [et al.]// J.Appl.Phys. - 1997. – 82, 11. – P.5472-5479.
- MOVPE of AlN and GaN by using novel precursors [Text]/ Kwok-Lun Ho, Klavs F. Jensen, Jen-Wei Hwang [et al.]//Journal of Crystal Growth. – 1991. -107, 1-4. – P. 376-380.
- Jones Anthony C. Chemical vapour deposition: precursors, processes and applications [Text]/ Anthony C. Jones, Michael L. Hitchman. - UK: Cambridge, Royal Society of Chemistry, 2009. - 582 p.
- Plasma-assisted molecular beam epitaxy of GaN on porous SiC substrates with varying porosity [Text]/ A. Sagar, C. D. Lee, R. M. Feenstra [et al.]// J. Vac. Sci. Technol. 2003. B 21. p.1812.
- Moram M.A.X-ray diffraction of III-nitrides [Text]/ M.A.Moram, M.E.Vickers// Rep. Prog. Phys. – 2009. – 72, 036502. – 40 p.
- 28. <u>http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond ссилка від 16.09.2011</u>
- K. Barghout Calculation of residual thermal stress in GaN epitaxial layers grown on technologically important substrates [Text]/ K. Barghout, J. Chaudhuri// Journal of material science. – 2004. – 39. – P. 5817 – 5823.

- Liu L. Substrates for gallium nitride epitaxy [Text]/ L. Liu, J. Edgar// Material Science and Engineering R. – 2002. – 37. – P. 61-127.
- High Quality GaN Layers on Si(111) Substrates: AlN Buffer Layer Optimisation and Insertion of a SiN Intermediate Layer [Text]/ P. R. Hageman, S. Haffouz, V. Kirilyuk [et al.]// Phys.stat.sol.(a). – 2001. - 188, 2. – P. 523–526.
- Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides[Text]/ F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt// Phys. Rev. B. – 1997. – P. R10024-R10027.
- Liliental-Weber Z. GaN grown on polar and nonpolar direction [Text]/Z.
   Liliental-Weber, J. Jasinski, D.N. Zakharov// Optoelectronics Review. 2004. –
   12, 4. P.339-346.
- 34. Тхорик Ю.А. Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах [Текст]/ Тхорик Ю.А., Хазан Л.С. - Киев: Наукова думка, 1983. - 304 с.
- 35. Lateral overgrowth of GaN on patterned GaN/sapphire substrate via selective metal organic vapour phase epitaxy: a route to produce self supported GaN substrates [Text]/ B. Beaumont, P. Gibart, M. Vaille [et al.]// Journal of Crystal Growth. – 1998. - 189-190. – P.97-102.
- Epitaxial lateral overgrowth of GaN on Si (111) [Text]/ Feltin E., Beaumont B.,
   Vennegues P. [et al.]// Journal of Applied Physics. 2003. 93, 1. P.182-185.
- Microstructure of heteroepitaxial GaN revealed by x-ray diffraction [Text]/ R. Chierchia, T. Bottcher, H. Heinke [et al.]// J.Appl.Phys. – 2003. - 93, 11. – P. 8918–8925.
- 38. Ратников В.В. Рентгеновское измерение тензора микродисторсии и анализ на его основе дислокационной структуры толстых слоев GaN, полученых методом хлоргидридной газофазной епитаксии [Текст]/ В.В.Ратников, Р.Н.Кютт, Т.В.Шубина// ФТТ. – 2000. - 42, 12. – С.2140-2146.
- Dislocation generation in GaN heteroepitaxy [Text]/ Wu X H, Fini P, Tarsa E J [et al.]// J. Cryst. Growth. 1998. 189, 190. P.231- 243.

- 40. Williamson G.K. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram [Text]/ Williamson G.K., Hall W.H.// Acta Metall. 1953. 1. P.22-26.
- 41. Молодкин В. Дифрактометрия наноразмерных дефектов и гетерослоев кристаллов [Текст]/ Молодкин В.Б., Низкова А.И., Шпак А.В., Мачулин В.Ф [та ін.] Київ: Академперіодика, 2005. 386 с.
- Bragg and Laue x-ray diffraction study of dislocations in thick hydride vapor phase epitaxy GaN films/ Ratnikov V., Kyutt R., Shubina T [et al.]// J. Appl. Phys. - 2000. – 88. - P.6252-6260.
- Рентгенодифракционное исследование дислокационной структуры в МЛЭсистемах с высоким уровнем несоответствия параметров решеток [Текст]/ Кютт Р.Н., Аргунова Т.С., Рувимов С.С. [и др.]// ФТТ. – 1994. – 36. -С.2700-2711.
- 44. Hordon M.J.X-ray measurements of dislocation density in deformed Copper and Aluminum single crystals [Text]/ Hordon M.J. and Averbach B.L.// Acta Met. 1961. 9. P.237-244.
- Ayers J.E.The measurement of threading dislocation densities in semiconductor crystals by X-ray diffraction/ Ayers J.E.// J.Crystal Growth. - 1994. - 135. -P.71-78.
- Кютт Р.Н.Структурное совершенство эпитаксиальных слоев GaN по данным рентгеновской дифракции [Текст]/ Кютт Р.Н., Ратников В.В., Мосина Г.Н., Щеглов М.П.// ФТТ. - 1999. – 41. - С.30-41.
- Warren B.E. The Separation of Cold-Work Distorsion and Particle Size Broadening in X-Ray Patterns [Text]/ Warren B.E. and Averbach B.L.// J. Appl. Phys. - 1952. – 23. - P.6252-6255.
- Mosaic structure in epitaxial thin films having large lattice mismatch [Text]/ Srikant V., Speck J.S. and Clarke D.R.// J. Appl. Phys. - 1997. – 82. – 9. -P.4286-4295.

- Defect structure of epitaxial GaN films determined by transmission electron microscopy and triple-axis x-ray diffractometry [Text]/ Metzger T, Hopler R, Born E [et al.] // Phil. Mag. – 1998. - A 77. – 1013 p.
- 50. Dunn C G Comparison of dislocation densities of primary and secondary recrystallisation grains of Si–Fe [Text]/ Dunn C G and Koch E F// Acta Metall. – 1957. – 5. – P. 548.
- http://www.ecse.rpi.edu/~schubert/Course-ECSE-6290%20SDM-2/1%20QWs%20MQWs%20and%20SLs.pdf ссилка від 16.09.2011.
- 52. Strain relaxation in short-period polar GaN/AlN superlattices [Text]/ P.K. Kandaswamy, C.Bougerol, D.Jalabert [et al.]// J. Appl. Physics. 2009. 106, 1. P. 013526 013526-9
- 53. F. C. Frank and J. H. van der Merwe//Proc. Roy. Soc. A 198, 205 (1949); A198, 216 (1949); A200, 125 (1949)
- J. W. Matthews and A. E. Blakeslee Defects in epitaxial multilayers: III. Preparation of almost perfect multilayers [Text]// J. Crystal Growth. – 1976. -32, 2. – P. 265-273.
- R. People Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>/Si strained-layer heterostructures[Text]/ R. People and J. C. Bean// Appl. Phys. Lett. – 1985. – 47. – P.322-325.
- Fischer A. New approach in equilibrium theory for strained layer relaxation [Text]/ A. Fischer, H. Kuhne, H. Richter// Phys. Rev. Lett. – 1994. – 73, 20. – P.2712-2715
- Kitamura S. Fabrication of GaN Hexagonal Pyramids on Dot-Patterned GaN/Sapphire Substrates via Selective Metalorganic Vapor Phase Epitaxy [Text]/ S.Kitamura, K. Hiramatsu, and N. Sawaki// Jpn. J. Appl. Phys. – 1995. -34. –P. 1184-1186.
- Romanov A.E. Stress relaxation in mismatched layers due to threading dislocation inclination [Text]/ A.E. Romanov, J.S. Speck// Appl. Phys. Lett. – 2003. - 83, 13. – P. 2569-2572.

- 59. Einfeld S. Strain relaxation in AlGaN under tensile plane stress [Text]/ S.Einfeld, V.Kirchner, H.Heinke// J. Appl. Phys. - 2000 - 88, 12. - P. 7029-7036.
- Gogneau N. Influence of AlN overgrowth on structural properties of GaN quantum wells and quantum dots grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy [Text]/ N.Gogneau, D.Jalabert, E.Monroy// Appl. Phys. Lett. 2004. 96, 2. P. 1104-1111.
- Thimothy H.Gfroerer Photoluminescence in analysis of surface and interface [Text]/ Thimothy H.Gfroerer ed. R.A. Meyers, Chichester: John Wiley &Sons Ltd. - 2000. - 23 p.
- Кладько В.П. Рентгенооптичні ефекти в багатошарових періодичних квантових структурах [Текст]/ В.П. Кладько, В.Ф.Мачулін, Д.О. Григор'єв, І.В.Прокопенко. - К: «Наукова думка», 2006. - 288 с.
- Tapfer L. Improved assessment of structural properties of A<sub>lx</sub>G<sub>a1-x</sub>As/GaAs heterostructures and superlattices by double-crystal x-ray diffraction/ L. Tapfer, K. Ploog// Phys. Rev. B. 1986. 33, 8. P. 5565–5574.
- 64. Aspnes D. E. in Optical Properties of Solids: New Developments [Text]/ D. E. Aspnes edited by B. O. Seraphin. North Holland, Amsterdam, 1976. 799 P.
- 65. Iida A. Separate measurements of dynamical and kinematical X-ray diffractions from silicon crystals with a triple crystal diffractometer/ Iida A., Kohra K. // Phys. Stat. Sol. (a). – 1979. – V.51. – P.533-542.
- 66. Єфанов О.М. Динамічна дифракція Х-променів у багатошарових структурах [Текст]/ О.М. Єфанов, В.П.Кладько, В.Ф. Мачулін, В.Б. Молодкін. - Київ: Наукова думка. - 2008. - 223 с.
- 67. Fewster P.F. X-Ray Scattering from Semiconductors [Text]/ P.F. Fewster London: Imperial College Press, 2000. – 300 P.
- 68. Olsen G. H. Calculated stresses in multilayered heteroepitaxial structures [Text]/
  G. H. Olsen and M. Ettenberg// J. Appl. Phys. 1977. 48,6. P. 2543- 2548.
- Dieing T. Wafer curvature in molecular beam epitaxy grown heterostructures [Text]/T. Dieing and B. F. Usher //Phys.Rew. – 2003. - B 67, - P.054108.

- Internal strains and crystal structure of the layers in AlGaN/GaN heterostructures grown on a sapphire substrate [Text]/ V.P. Kladko, A.F. Kolomys, M.V. Slobodian [et al.]// J. Appl. Phys. – 2009. – 105. - P.063515-1-063515-9.
- 71. Microstructure and dislocation of epitaxial InN films revealed by high resolution x-ray diffraction [Text]/ B. Liu, R. Zhang, Z.L. Xie [et al.]// J. Appl. Phys. 2008. 103, 2. P. 023504 (4).
- Defect structure of epitaxial GaN films determined by transmission electron microscopy and triple-axis X-ray diffractometry/T. Metzger, R. Hopler, E. Born [et al.]// Philos. Mag. A. – 1998 - 77, 4. – P.1013-1025.
- 73. Cimalla V. Group III nitride and SiC based MEMS and NEMS: materials properties, technology and applications/V. Cimalla, J. Pezoldt, O. Ambacher// J. Phys. D. – 2007. – 40, 20. – P. 6386 – 6434.
- 74. III–nitrides: Growth, characterization, and properties [Text]/S.C. Jain, M. Willander, J. Narayan, R.V. Overstraeten// J. Appl. Phys. 2000. 87. P. 965-1006.
- 75. Strain relaxation in AlGaN/GaN superlattices grown on GaN [Text]/Einfeld S, Heinke H, Kirchner V and Hommel D// J. Appl. Phys. – 2001. – 89. - P. 2160-2166
- Strain relaxation in AlGaN/GaN superlattices grown on GaN [Text]/Einfeld S, Heinke H, Kirchner V and Hommel D// J. Appl. Phys. – 2001. – 89. - P. 2160-2166
- 77. Strain-induced interface instability in GaN/AlN multiple quantum wells [Text]//Nicolay S, Feltin E, Carlin J F, Grandjean N [et al.]// Appl. Phys. Lett. 2007. 91, 6. P. 061927-1-061927-3
- Pulsed metal-organic chemical vapor deposition of high-quality AlN/GaN superlattices for near-infrared intersubband transitions [Text]//Bayram C, Pere-laperne N, McClintock R, Fain B and Razeghi M//Appl. Phys. Lett. 2009. 94, 11. P.121902-1-121902-3

- 79. The effect of growth temperature on structural quality of GaN/AlN quantum wells by metal-organic chemical vapour deposition[Text]/Ma Z F, Zhao D G, Wang Y T, Jiang D S [et al.]// J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. 41, 10. P.105106-1 105106-3
- GaN/AlN short-period superlattices for intersubband optoelectronics: A systematic study of their epitaxial growth, design, and performance [Text]/ P K Kandaswamy, F. Guillot, E. Bellet-Amalric, E. Monroy [et al.]// J. Appl. Phys. 2008. 104, 9. P. 093501-1 093501-16
- AlN/GaN short-period superlattices with monolayer AlN for optical-device applications [Text]/ A. Ishidaa, M. Kitanoa, T.Osea, H. Nagasawaa [et al.]// Physica E. 2002. 13. P. 1098 1101
- Structural analysis of strained p-type AlGaN/GaN superlattice [Text]/ H.L.Tsai, T.Y.Wang, J.R.Yang, C.C.Chuo [et al.]//Journal of applied physics. – 2007. -101. – P.023521-1-6.
- Stranski-Krastanov growth mode during the molecular beam epitaxy of highly strained GaN/ Daudin B, Widmann F, Feuillet G, Samson Y [et al.]// Phys. Rev. B. 1997. 56, 12. R7069-R7072.
- 84. Generation of misfit dislocations in semiconductors [Text]/Maree P M J,
  Barbour J C, van der Veen J F, Kavanagh K L [et al.] J. Appl. Phys. 1987. –
  62, 11. P.4413-4421.
- Strain relaxation in short-period polar GaN/AlN superlattices [Text]/Kandaswamy P K, Bougerol C, Jalabert D, Ruterana P and Monroy E J.//Appl. Phys. - 2009. – 106, 1. – P.013526-1 - 013526-9.
- Near-infrared wavelength intersubband transitions in GaN/AlN short period superlattices [Text]//DeCuir Jr. E A, Fred E, Passmore B S, Muddasani A [et al.]// Appl. Phys. Lett. 2006. 89, 15. P.151112-1 151112-3
- Misfit stress in InGaAs/InP heteroepitaxial structures grown by vapor-phase epitaxy [Text]//Chu S N G, Macrander A T, Strege K E, Jognston W D Jr.// J. Appl. Phys. – 1985. – 57, 2. – P.249-258.

- X-ray diffraction of multilayers and superlattices [Text]// Bartels W J, Hornsrta J, and. Lobeek D J W// Acta Cryst. 1986. A 42. P.539-545.
- Authier A. Dynamical Theory of X-Ray Diffraction [Text]/ Authier A. Oxford University Press, New York, 2001. – 661 p.
- 90. Yefanov O.M. The solution of the dispersion equation in an explicit format for a case of two strong waves [Text]/ Yefanov O.M. and Kladko V.P.// Metallofizika i Noveishie Tekhnologii 2006. 28, 2. –P.227-244
- 91. Stetsko Yu.P. An algorithm for solving multiple-wave dynamical X-ray diffraction equations[Text]/ Stetsko Yu.P., Chang S.-L. // Acta Cryst.- 1997.-A53, Part 1.- P.28-34.
- 92. Dynamical theory of coplanar n-beam X-ray diffraction in multilayered structures [Text]/ Yefanov O M, Kladko V P, Machulin V F// Ukrainian Journal of Physics. – 2006. – 51, 9. - P.895-901.
- 93. http://www.mt-berlin.com/frames\_cryst/descriptions/sapphire.htm від 29.09.2011.
- Mosaic structure in epitaxial thin films having large lattice mismatch [Text]/ Srikant V, Speck J S, and Clarke D R// J. Appl. Phys. – 1997. – 82, 9. –P.4286-4295.
- 95. Microstructure and dislocation of epitaxial InN films revealed by high resolution x-ray diffraction [Text]/Liu B, Zhang R, Xie Z L, Lu H [et al.]// J. Appl. Phys. – 2008. – 103, 2. – P.023504-1 - 023504-4.
- 96. Investigation of indium distribution in InGaAs/GaAs quantum dot stacks using high-resolution x-ray diffraction and Raman scattering [Text]/Mazur Yu I, Wang Zh M, Salamo G J, Strelchuk V V [er.al.]// J. Appl. Phys. - 2006. – 99, 2. – P.023517(1-10).
- 97. Determination of microdistortion components and their application to structural characterization of HVBE GaN epitaxial layers [Text]/Ratnikov V V, Kyutt R N, Shubina T V, Paskova T [et al.]// Journal of Physics D. 2001. 34(10A). A30-A34.

- 98. Influence of AlN overgrowth on structural properties of GaN quantum wells and quantum dots grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy [Text]/ Gogneau N, Jalabert D, Monroy E, Sarigiannidou E [et al.]// J.Appl.Phys. 2004. 96, 2. P.1104-1110
- 99. Time-delayed indium incorporation in ultrathin (InxGa1-xN/GaN) multiple quantum wells grown by metalorganic vapor phase epitaxy [Text]/Schulze F, Blasing J, Dadgar A and Krost A// Appl. Phys. Lett. - 2003. – 82, 25. – P. 4558-4561
- 100. Ab-initio studies of the adsorption of a B ad-atom on GaN surfaces/ L. Palomino-Rojas, Garcia-Diaz R, Cocoletzi G H, Takeuchi N [Text]// J. Crystal Growth. – 2010. – 312. – P.2419 -2424
- 101. Elastic strain relaxation and piezoeffect in GaN-AlN, GaN-AlGaN and GaN-InGaN superlattices [Text]/ Bykhovski D, Gelmont B L and Shur M S// J. Appl. Phys. – 1997. – 81, 9. - P.6332-6338
- 102. Ponce F.A. Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices [Text]/ F.A. Ponce, D.P. Bour// Nature. – 1997. – 386. – P.351-359.
- 103. Influence of GaN domain size on the electron mobility of two-dimensional electron gases in AlGaN/GaN heterostructures determined by x-ray reflectivity and diffraction [Text]/ Zhenyang Zhong, O. Ambacher, A. Link, V. Holy [et al.]// Appl. Phys. Lett. – 2002. – 80, 19. – P.3521-3524.
- 104. Analysis of the mosaic structure of an ordered (Al,Ga)N layer [Text]/ L. Kirste,
  K.M. Pavlov, S.T. Mudie, V.I. Punegov, N. Herres.//J. Appl. Cryst. 2005. 38,
  1. P.183-192.
- 105. Compositional pulling effects in InxGa1-xN/GaN layers: A combined depthresolved cathodoluminescence and Rutherford backscattering channeling study [Text]/ S. Pereira, M.R. Correia, E. Pereira, K. P. O'Donnell [et al.]// Phys. Rev. B. – 2001. - 64, 20. – P. 205311(5).

- 106. Depth profiling InGaN/GaN multiple quantum wells by Rutherford backscattering: The role of intermixing [Text]/ S. Pereira, E. Pereira, E. Alves, N.P.Barradas [et al.]// Appl. Phys. Lett. – 2002. - 81, 16. –P. 2950-2953.
- 107. Phase separation in InGaN/GaN multiple qyantum wells [Text]/ M.D.McCluskey, L.T.Romano, B.S.Krusor, D.P.Bour, N.M.Johnson, S.Brennan // Appl.phys. lett.– 1998. - 72, 14. – P.1730-1732
- 108. Особенности формирования внедрений In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N в матрице GaN при выращивании методом MOCVD [и др.]/ И.П. Сошников, В.В. Лундин, А.С.Усиков, И.П. Калмыкова [ и др.]// ФТП. – 2000. – 34, 6 – С. 647-651
- 109. MVOPE growth of InGaN/GaN multiple quantum wells for the blue laser diodes applicatios [Text]/ A.T.Cheng, Y.K.Su, W.C.Lai //Journal of crystal growth – 2007. - 298. – P.508-510
- Brillouin scattering study of bulk GaN [Text]/ M. Yamaguchi, T. Yagi, T. Sota,
  T. Deguchi [et al.]// J. Appl. Phys. 1999. 85, 12. P.8502 -8504.
- 111. Paszkowicz W. X-ray powder diffraction data for indium nitride [Text]/ W. Paszkowicz// Powder Diffract. 1999. 14. P.258-260
- 112. Деформация слоев в сверхрешетках AlGaN/ GaN по данным рентгено дифракционного анализа [Текст]/ Р.Н. Кютт, М.П. Щеглов, В.Ю. Давыдов, А.С. Усиков.// ФТТ. – 2004. - 46, 2. - С.353-358
- 113. Origin of luminescence from InGaN diodes [Text]/ K.P. O'Donnell, R.W. Martin, and P.G. Middleton// Phys.Rev. Lett. 1999. 82, 1. P. 237-240
- 114. Speriosu V.S. X-ray rocking curves analysis of superlattices [Text]/ V.S.
  Speriosu, T. Vreeland// J. Appl. Phys. 1984. 56, 6. P. 1591-1601
- 115. Study of the strain relaxation in InGaN/GaN multiple quantum well structures [Text]/ J. Bai, T. Wang, S. Sakai// J. Appl. Phys. – 2001. - 90, 4. – P.1740-1744.
- 116. Degradation of Structural and Optical Properties of InGaN/GaN Multiple Quantum Wells with Increasing Number of Wells [Text]/S. Pereira, M.R. Correia, E. Pereira, K.P. O'Donnell [et al.]// Phys. stat. sol. (c). – 2002. – 0. – P.302.

- 117. Evaluation of strain and In content in (InGaN/GaN) multiquantum wells by xray analysis [Text]/ A. Krost, J. Blasing, M. Lunenburger, H. Protzmann, and M. Heuken// Appl. Phys. Lett. – 1999. – 75. – P.689-691
- 118. The investigation on strain relaxation and double peaks in photoluminescence of InGaN/GaN MQW layers [Text]/ J.H. Zhu, L.J. Wang, S.M. Zhang, H. Wang [et al.]// J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. - 42, 23. – P. 23510
- 119. Investigation of V-defects formation in InGaN/GaN multiple quantum well grown on sapphire [Text]/ M. Yong, C.B. Soh, X.H. Zhang, S.Y. Chow and S.J. Chua// Thin Solid Films. – 2007. – 515. - P. 4496-4500.
- 120. In situ synchrotron x-ray studies of strain and composition evolution during metal-organic chemical vapor deposition of InGaN [Text]/M.-I. Richard, M.J. Highland, T.T. Fister, A. Munkholm [et al.]// Appl. Phys. Letters. – 2010. - 96, 5. – P.051911(3).
- 121. Влияние релаксации напряжений на формирование активной области гетероструктур InGaN/(Al)GaN для светодиодов зеленого диапазона [Текст]/ А.В. Сахаров, В.В. Лундин, Е.Е. Заварин, М.А. Синицын [и др.]// Физика и техника полупроводников. – 2009. – 43. – С.841-846.
- 122. Calculation of two-dimensional maps of diffuse scattering by a real crystal with microdefects and comparison of results obtained from three-crystal diffractometry [Text]/ V.P. Klad'ko, L.I. Datsenko, J. Bak-Misiuk, S.I. Olikhovskii// J. Phys. D: Appl. Phys. – 2001. – 34. - A87–A92.
- 123. Wilson R.G. Secondary Ion Mass Spectrometry. A Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis [Text]/ R.G. Wilson, F.A. Stevie and C.W. Magee (Wiley, 1989).
- 124. Effect of gallium nitride template layer strain on the growth of In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN multiple quantum well light emitting diodes [Text]/ M.C. Johnson, E.D. Bourret-Courchesne, J. Wu, Z. Liliental-Weber// J. Appl. Phys. 2004. 96, 3. P.1381-1386.

#### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ

- Mechanism of strain relaxation by twisted nanocolumns revealed in AlGaN/GaN heterostructures / V.P. Kladko, A.V. Kuchuk, N.V.Safryuk, V.F. Machulin, A.E. Belyaev, H.Hardtdegen, S.A. Vitusievich // Applied Physics Letters. - V.95, Issue 3. -2009. –p.031907-1 – 031907-3
- Вплив дислокаційної структури на деформаційні процеси в AlGaN/GaN/(0001)Al2O3/ Кладько В.П., Кучук А.В., Сафрюк Н.В., Бєляєв О.Є., Мачулін В.Ф.// Український Фізичний Журнал.- Т.54, №10.- 2009. ст.1014-1020
- X-ray diffraction study of deformation state in InGaN/GaN multilayered structures/ Kladko V.P., Kuchuk A.V., Safryuk N.V., Machulin V.F., Belyaev A.E., Konakova R.V., Yavich B.S.// Semiconductor Physics, Quantum Electronics, Optoelectronics.-V.13, No1.- 2010.- p.1-7.
- Рентгеновская дифрактометрия и сканирующая микро-рамановская спектроскопия неоднородностей структуры и деформаций по глубине многослойной гетероструктуры InGaN/GaN/ В.В.Стрельчук., В.П.Кладько, К.А.Авраменко, А.Ф.Коломыс, Н.В. Сафрюк Р.В.Конакова, Б.С.Явич, М.Я.Валах, В.Ф.Мачулин, А.Е.Беляев// Физика и техника полупроводников.-Т.44. вып.9. – 2010.-с.1236-1247.
- Эволюция деформационного состояния и компонентного состава при изменении количества квантовых ям в InGaN/GaN многослойных структурах/ В.П.Кладько, А.В. Кучук, Н.В.Сафрюк, В.Ф.Мачулин, А.Е.Беляев, Р.В. Конакова, Б.С. Явич, Б.Я. Бер, Д.Ю.Казанцев// Физика и техника полупроводников.- Т.45. вып.6. – 2011.-с.770-777;
- Influence of template type and buffer strain on structural properties of GaN multilayer quantum wells grown by PAMBE. X-Ray study/ V.P. Kladko, A.V.Kuchuk, N.V. Safriuk, V.F. Machulin, P.M. Lytvyn, V.G. Raicheva, A.E. Belyaev, Yu.I. Mazur, E.A. DeCuir Jr, M.E. Ware, G.J. Salamo// Journal of Physics D: Applied Physics,- V.44., N2-2011.- P.025403 (8);

- 7. The influence of dislocation structure on deformation processes of GaAlN\GaN geterostructures based on sapphire/ В.П. Кладько, Н.В.Сафрюк, А.В. Кучук, О.Є. Бєляєв, В.Ф. Мачулін// Фізика і технологія тонких плівок та наносистем XII міжнародна конференція МКФТТПН-XII. Тези доповідей –Івано-Франківськ, Україна.-18-23 травня, 2009.-Т.2, с.366-367
- Вплив дислокацій на деформаційні процеси в гетероструктурах GaAlN/GaN на сапфірі/ Сафрюк Н.В., Кучук А.В., Гудименко О.Й., Бєляєв О.Є., Кладько В.П.// IV Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-4. Тези доповідей.-Запоріжжя, Україна-15-19 вересня 2009.-Т.2, с.138-139
- 9. Рентгеноструктурные исследования деформационного состояния многослойных структур InGaN/GaN/ Б.С. Явич, В.П. Кладько, А.В. Кучук, Н.В. Сафрюк, Р.В. Конакова, В.Ф. Мачулин, А.Е. Беляев// 7-я Всеросийская конференция: Нитриды галлия, индия и аллюминия-структуры и приборы. Тезисы докладов. –Санкт-Петербург, Россия.-1-3 февраля 2010. –с.61-62
- 10.Канали релаксації деформацій в нітридних структурах/ В.П.Кладько, Н.В. Сафрюк, А.В. Кучук, В.Ф.Мачулин, А.Е.Беляев// Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «ЛАШКАРЬОВСЬКІ ЧИТАННЯ-2010». Збірник тез.-Київ, Україна. -5-6 жовтня, 2010.-с.70
- 11.О флуктуации толщины слоев в сверхрешетках на основе Ш-нитридов как канале релаксации механических напряжений Кучук А.В., Кладько В.П., Сафрюк Н.В., Беляев А.Е, Литвин П.М., Мазур Ю.И, Явич Б.С.// 8-я Всеросийская конференция: Нитриды галлия, индия и аллюминия-структуры и приборы. Тезисы докладов. –Санкт-Петербург, Россия.-26-29 мая 2011. – с.222-223
- 12.Рентгеновские исследования сверхрешеток InGaN/GaN с разным количеством квантовых ям/ Кладько В.П., Сафрюк Н.В., Кучук А.В., Беляев А.Э, Мачулин В.Ф., Конакова Р.В., Явич Б.С., Бер Д.Я., Казанцев Д.Ю.// 8-я Всеросийская конференция: Нитриды галлия, индия и аллюминия-структуры

и приборы. Тезисы докладов. –Санкт-Петербург, Россия.-26-29 мая 2011. –с. с.231-232;

- 13.Комплексные исследования короткопериодных сверхрешеток AlN/GaN/ А.И.Гудыменко, H.B. А.В.Кучук, В.П.Кладько, Сафрюк, А.Е.Беляев, В.Ф.Мачулин, П.М.Литвин, Yu I Mazur// Пятый международный научный «Современные метолы анализа семинар дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия) и актуальные проблемы рентгеновской оптики» - Великий Новгород. - 12 – 16. 09. 2011 г.
- 14.Рентгеноструктурні дослідження багатошарових Ш-нітридних структур. Сафрюк Н.В., Кладько В.П., Кучук А.В., Литвин П.М., Мачулін В.Ф., Бєляєв О.Є. V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-5. Тези доповідей.-Ужгород, Україна-9-15 жовтня 2011 -, с.434;
- 15.Еволюція структурних параметрів InGaN/GaN надграток при зміні кількості квантових ям/ В.П.Кладько, Н.В. Сафрюк, А.В. Кучук, В.Ф.Мачулин, А.Е.Беляев// Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «ЛАШКАРЬОВСЬКІ ЧИТАННЯ-2011». Збірник тез.-Київ, Україна. -12-14 квітня, 2011.-с.104-105

Перш за все хочу висловити щиру подяку своєму керівнику, професору Василю Петровичу Кладьку, за терпіння, професійні якості, вимогливість і мудрість, завдяки яким ця робота була написана. Він став для мене взірцем науковця.

Крім того хочу щиро подякувати усьому колективу 19-го відділу, зокрема Проскуренко Наталі Миколаївні, Максименко Зої Василівні, Слободяну Миколі Васильовичу, Гудименку Олександру Йосиповичу, Єфанову Олександру Миколайовичу, Поліщук Юлії Сергіївні, Стаднику Олександру Анатолійовичу, які підтримкою та мудрими порадами дуже допомагали мені протягом цих років.

Окрему подяку хочеться висловити Кучуку Андріану Володимировичу за скрупульозність, невгамовну жагу до істини та серйозну допомогу в написанні дисертаційної роботи.

Також, хочеться подякувати колегам з Institut for Bio- und Nanosysteme and CNI-Center of Nanoelectronic Systems for Information Technology (Ulich, Germany), з University of Arkansas, Department of Physics, з Фізико-Технічного Інституту ім. А.Ф.Йоффе РАН, Санкт-Перербург за надані зразки та плідну співпрацю, а також співробітникам нашого інституту, які проводили атомносилові та оптичні та електричні дослідження.

Хочеться також подякувати всім «старим» друзям з Чернівців та «новим» друзям з Києва.

Дякую моїй коханій людині, за безмежну допомогу, підтримку та віру у мене. І звичайно всім моїм рідним, які й стали стимулом для написання дисертації. Зокрема дякую батьку, що відкрив для мене цікавий світ Фізики і мрію якого я, надіюсь, здійснила!