

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego
Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu

Rozprawa Doktorska

Epitaksja i charakteryzacja struktur półprzewodnikowych AlGaN z wysoką
zawartością glinu

Karolina Moszak

promotor
prof. dr hab. Detlef Hommel

promotor pomocniczy
dr Edyta Piskorska-Hommel

WROCLAW 2021



Praca powstała w ramach programu MEiN Doktorat wdrożeniowy, edycja I,
(7/DW/2017/1/1). Realizowana w Sieci Badawczej – PORT

Podziękowania

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania Panu prof. Detlefowi Hommelowi, mojemu promotorowi, za możliwość wzięcia udziału w I edycji Doktoratu Wdrożeniowego.

Promotorowi oraz Promotorce pomocniczej, dr Edycie Piskorskiej-Hommel, dziękuję za cierpliwość oraz cenne uwagi udzielone mi podczas pracy nad rozprawą doktorską.

Szczególne wyrazy wdzięczności kieruję do Pana dr hab. Damiana Pucickiego, któremu dziękuję za wartościowe dyskusje naukowe, merytoryczne uwagi oraz chętnie dzielenie się swoją obszerną wiedzą.

Serdeczne podziękowania kieruję w stronę Dr Miłosza Grodzickiego za pomiary wykonane techniką XPS, wspólne publikacje oraz motywację do kontynuowania badań naukowych.

Mgr Anecie Mgłosiek dziękuję za pomoc w pracach naprawczych przy urządzeniu MOVPE i wsparcie w trudnych momentach.

Mgr Wojciechowi Olszewskiemu dziękuję za pomoc przy urządzeniu MOVPE oraz za współpracę.

Dr hab. Jarosławowi Serafińczukowi dziękuję za pomiary struktur wykonanych techniką XRD.

Mgr inż. Katarzynie Opołczyńskiej dziękuję za część związaną z technologią przetwarzania struktur półprzewodnikowych, dzięki której można było zrealizować m.in. pomiary przewodności cieplnej.

Mgr inż. Ewelinie Zdanowicz dziękuję za pomiary fotoluminescencji.

Mgr Dominice Majrzhak dziękuję za pomiary wykonane metodą XPS oraz pomiary wykonane metodą AFM.

Mgr Darii Hluschenko oraz dr Dominikowi Kowalowi dziękuję za obrazy wykonane przy użyciu techniką SEM.

Dr Sandeepowi Goratnli dziękuję za pomiary struktur przy wykorzystaniu techniki TEM.

Dr Aleksadrze Filatovej-Zalewskiej oraz Dr Zenonowi Litwickiemu dziękuję za współpracę oraz pomiary przewodności cieplnej.

Bardzo dziękuję moim koleżankom i kolegom z Laboratorium Materiałów Półprzewodnikowych PORT. To dzięki ich pracy i zaangażowaniu mogłam zrealizować swoje cele i napisać rozprawę doktorską.

Epitaksja i charakteryzacja struktur półprzewodnikowych AlGaN z wysoką zawartością glinu

Streszczenie. Przedstawiona rozprawa doktorska poświęcona jest zagadnieniom związanym z epitaksją i charakteryzacją struktur półprzewodnikowych z warstwami o wysokiej zawartości glinu. W ramach pracy wytworzono struktury półprzewodnikowe przy wykorzystaniu techniki epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych MOVPE. Głównym celem pracy była optymalizacja wzrostu heterostruktur GaN/AlGaN/AlN zawierających warstwy trójskładnikowych stopów AlGaN. Heterostruktury te są wykorzystywane m.in. do wytwarzania supersieci i studni kwantowych, które często pełnią rolę obszarów aktywnych w strukturach przyrządów półprzewodnikowych. Ich optymalizacja jest niezbędna z punktu widzenia rozwoju technologii i konstrukcji wielu urządzeń m.in. diod elektroluminescencyjnych, diod laserowych oraz tranzystorów.

Technologia wytwarzania urządzeń opartych na azotkach grupy III wciąż zmagają się z wieloma problemami: dużą liczbą defektów, małą ilością swobodnych nośników w domieszkowanych warstwach oraz efektami piezoelektrycznymi. Z tego powodu istnieje potrzeba ciągłego udoskonalania technologii struktur półprzewodnikowych, a w szczególności diod elektroluminescencyjnych emitujących promieniowanie w zakresie ultrafioletu (UVC-LED), w przypadku których sprawności zewnętrzne są niewielkie. Stąd zaczerpnięto motywację do podjęcia badań prowadzących do poprawy właściwości struktur przyrządowych z warstwami AlGaN. Opracowana technologia heterostruktur GaN/AlGaN/AlN będzie mogła zostać wykorzystana do rozwoju UVC-LED.

W pracy przedstawiono wyniki z przeprowadzonych badań. Omówiono wpływ podłoża i rodzaju bufora AlN na jakość strukturalną warstw AlGaN. Przeanalizowano wpływ warunków panujących wewnątrz reaktora MOVPE na wzrost warstw AlGaN. Osadzone struktury GaN/AlGaN scharakteryzowano za pomocą metody mokrego trawienia przy użyciu mieszaniny eutektycznej. Przeanalizowano wpływ typu naprężeń i desorpcji galu z powierzchni struktury w trakcie chłodzenia struktur, po ich wzroście, na redukcję grubości warstwy końcowej GaN. Przedyskutowano także badania przewodnictwa cieplnego struktur wielowarstwowych, w tym supersieci AlGaN/GaN. Omówiono również wpływ

0.

właściwości warstw pośrednich AlGaN na wzrost i parametry optyczne studni kwantowych GaN/AlGaN.

Abstract. The presented dissertation is devoted to topics related to the epitaxy and characterisation of semiconductor structures with high aluminium content. In this work, semiconductor structures have been fabricated using Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE). The main goal of the work was to optimise the growth of GaN/AlGaN/AlN heterostructures containing AlGaN ternary layers. These heterostructures are used e.g. for the fabrication of superlattices and quantum wells, which play a key role as active regions in semiconductor devices. Their optimisation is essential for the technology development and construction of many devices, including light-emitting diodes (LEDs), laser diodes (LDs) and transistors.

The device technology based on group III-nitrides still faces several problems: a high defect density, a small number of free carriers in doped layers and piezoelectric effects. For this reason, there is a need for continuous improvement in the technology of semiconductor structures, in particular ultraviolet light-emitting diodes (UVC-LEDs), where external efficiencies are still very low. The motivation for this research was to improve the properties of structures with AlGaN layers. The developed technology of GaN/AlGaN/AlN heterostructures can be used in UVC-LED technology.

The work presents the results of these studies. The influence of the substrate and type of AlN buffer on the structural quality of the AlGaN layers has been discussed. The impact of conditions inside the MOVPE reactor on the growth of AlGaN layers was analysed. The results obtained from wet etching GaN/AlGaN structures were discussed. The influence of the role of stress and gallium desorption from the surface of the structure during the cooling process after growth is also discussed. Thermal conductivity studies of structures with AlGaN/GaN superlattices are also reviewed. The effect of AlGaN interlayer properties on the growth and optical parameters of GaN/AlGaN quantum wells was also commented.

Wkład autorki w prezentowane wyniki badań

Zadaniem doktorantki było opracowanie i przeprowadzanie procesów epitaksji z fazy gazowej przy użyciu związków metaloorganicznych MOVPE. Motywacją było otrzymanie wysokiej jakości warstw AlGa_N z dużą zawartością glinu z możliwością ich późniejszego wykorzystania w strukturach przyrządowych, głównie diod elektroluminescencyjnych. Wszystkie omawiane struktury półprzewodnikowe zostały wytworzone w Laboratorium Materiałów Półprzewodnikowych Polskiego Ośrodka Rozwoju Technologii (PORT) w Sieci Badawczej Łukasiewicz z udziałem autorki. Pomysły na realizację zadania doktoratu wdrożeniowego były oparte o wiedzę naukową doktorantki i zaczerpnięte z publikacji, oraz od współpracowników.

Autorka jest wykonawcą wszystkich prezentowanych w rozprawie doktorskiej struktur półprzewodnikowych na bazie AlGa_N. Przeprowadziła analizę wyników uzyskanych z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej w programie Epitaxy. Asystowała również podczas wykonywania pomiarów za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej i mikroskopii sił atomowych. Interpretację oraz modyfikację uzyskanych obrazów doktorantka przeprowadzała we własnym zakresie. Przeprowadziła analizę doboru czynnika trawiącego AlGa_N, Ga_N i dokonała analizy jakości struktur z wykorzystaniem mieszaniny eutektycznej.

Lista publikacji

Przedstawione wyniki w rozprawie doktorskiej zostały opublikowane w czasopismach z listy filadelfijskiej. Pogrubionym drukiem zaznaczono artykuły, które są związane z przedstawioną rozprawą doktorską.

- D1.** K. Moszak, D. Pucicki, M. Grodzicki, W. Olszewski, D. Majchrzak, J. Serafińczuk, D. Hommel, **Growth and properties of the GaN cap layer strongly influenced by the composition of the underlying AlGaIn**. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 136 (2021) 106125. doi: 10.1016/j.mssp.2021.106125
- D2.** A. Filatova-Zalewska, Z. Litwicki, K. Moszak, W. Olszewski, K. Opołczyńska, D. Pucicki, J. Serafińczuk, D. Hommel, A. Jeżowski, **Anisotropic thermal conductivity of AlGaIn/GaN superlattices**. *Nanotechnology*, 32(7) (2021) 075707. doi: 10.1088/1361 – 6528/abc5f2
- D3.** M. Grodzicki, K. Moszak, D. Hommel, G.R. Bell. Bistable Fermi level pinning and surface photovoltage in GaN. *Applied Surface Science*, 533 (2020), 147416. doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147416
- D4.** J. Serafińczuk, K. Moszak, Ł. Pawlaczyk, W. Olszewski, D. Pucicki, R. Kudrawiec, D. Hommel. Determination of dislocation density in GaN/sapphire layers using XRD measurements carried out from the edge of the sample. *Journal of Alloys and Compounds*, 825 (2020) 153838. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.153838
- D5.** K. Moszak, W. Olszewski, D. Pucicki, J. Serafińczuk, K. Opołczyńska, M. Rudziński, R. Kudrawiec, D. Hommel. **Verification of threading dislocations density estimation methods suitable for efficient structural characterization of Al_xGa_{1-x}N/GaN heterostructures grown by MOVPE**. *Journal of Applied Physics*, 126(16) (2019) 165304. doi: 10.1063/1.5100140
- D6.** K. Moszak, D. Pucicki, W. Olszewski, D. Majchrzak, J. Serafińczuk, D. Hommel. **Modulated ammonia flow-low temperature AlN buffer LP-MOVPE growth for high quality AlGaIn layers**. *Acta Physica Polonica, A.*, 136(4) (2019) 589. doi: 10.12693/APhysPolA.136.589
- D7.** R. Czernecki, K. Moszak, W. Olszewski, E. Grzanka, M. Leszczynski. Influence of Showerhead-Sample Distance (GAP) in MOVPE Close Coupled Showerhead Reactor on GaN Growth. *Materials*, 12(20) (2019) 3375. doi: 10.3390/ma12203375

D8. K. Moszak, W. Olszewski, D. Majchrzak, D. Pucicki, J. Serafińczuk, K. Startek, D. Hommel. **AlGaN composition correction under variable ammonia flow and pressure conditions in MOVPE reactor**. Artykuł przyjęty do druku w Acta Physica Polonica, A.

Spis treści

Wykaz symboli i skrótów	15
1. Wstęp	19
2. Azotki grupy III	23
2.1. Podstawowe właściwości	23
2.1.1. Struktura krystaliczna	23
2.1.2. Struktura pasmowa	26
2.2. Defekty w półprzewodnikach III-N	32
2.3. Epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych	33
3. Stan literaturowy	37
4. Cel pracy	45
5. Metodyka	47
5.1. Identyfikacja defektów strukturalnych w wyniku selektywnego trawienia mokrego	47
5.2. Reflektancja in-situ	48
5.3. Dyfrakcja rentgenowska	50
5.4. Mikroskopia sił atomowych w badaniach morfologii powierzchni	53
5.5. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów	54
5.6. Transmisyjna mikroskopia elektronowa	56
5.7. Fotoluminescencja	58
5.8. Metoda 3ω do badań przewodności cieplnej	59
6. Prezentacja wyników badań	61
6.1. Wzrost warstw GaN	61
6.2. Wpływ podłoża i rodzaju bufora na jakość strukturalną warstw AlGaIn	63
6.3. Wpływ warunków panujących wewnątrz reaktora na wzrost warstw AlGaIn	68
6.4. Wyznaczanie defektów za pomocą metody mokrego trawienia	74
6.5. Rola naprężeń i desorpcji galu z powierzchni struktury w trakcie chłodzenia procesu	81
6.6. Przewodnictwo cieplne struktur z supersieciami AlGaIn/GaN	90

0. Spis treści

6.7. Wpływ właściwości warstw pośrednich AlGaN na wzrost i parametry optyczne studni kwantowych GaN/AlGaN	94
7. Podsumowanie pracy	99
Bibliografia	103

Wykaz symboli i skrótów

AlN – Azotek glinu

AlInN – Trójskładnikowy stop złożony z azotku glinu i azotku indu

AlGaN – Trójskładnikowy stop złożony z azotku glinu i azotku galu

AlGaAs – Trójskładnikowy stop złożony z arsenku glinu i arseku galu

AlIIN – Azotki grupy III

AFM – Mikroskop sił atomowych (ang. Atomic Force Microscopy)

CCS – Typ reaktora w MOVPE z prysznicową głowicą (ang. Clouse Coupled Showerhead)

Cp2Mg – Związek używany do domieszkowania warstw na typ p w reaktorze MOVPE, (ang. Bis(cyclopentadienyl)magnesium(II))

EBL – Warstwa blokująca elektrony (ang. Electron Blocking Layer)

EpiTT – System do pomiarów grubości i szybkości wzrostu warstw eptaksjalnych (ang. True Temperature)

ELOG – Rodzaj epitaksji gdzie wzrost warstwy zachodzi poprzecznie z udziałem twardej maski (ang. Epitaxial Lateral Overgrowth)

EQE – Sprawność zewnętrzna diody elektroluminescencyjnej (ang. External Quantum Efficiency)

Fcc – Sieć centrowana powierzchniowo (ang. Face Centered Cubic)

FWHM – Szerokość połówkowa krzywej (ang. Full Width at Half Maximum)

GaAs – Arsenek galu

GaN – Azotek galu

GaInAs – Trójskładnikowy stop złożony z arsenku indu i arsenku galu

Hcp – Sieć złożona z heksagonalnych podsieci (ang. Hexagonal Close-Packed)

HR-PhC – Kryształ fotoniczny (ang. Highly Reflective)

HR-STEM – Wysokorozdzielczy skaningowo-transmisyjny mikroskop elektronowy (ang. High Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy)

HVPE – Technika epitaksji z fazy gazowej przy użyciu wodorków (ang. Hydride Vapor Phase Epitaxy)

InN – Azotek indu

InGaN – Trójskładnikowy stop złożony z azotku galu i azotku indu

IQE – Sprawność wewnętrzna diody elektroluminescencyjnej (ang. Internal Quantum Efficiency)

KOH – Wodorotlenek potasu

NaOH – Wodorotlenek sodu

MgO – Tlenek magnezu

MOVPE – Metoda epitaksji z fazy gazowej przy użyciu związków metalorganicznych (ang. Metalorganic Vapor Phase Epitaxy)

MBE – Metoda epitaksji z wiązek molekularnych (ang. Molecular Beam Epitaxy)

p-GaN – Azotek galu domieszkowany na typ p

PECVD – Metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej przy użyciu plazmy (ang. Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)

PAMBE – Metoda epitaksji z wiązek molekularnych z wykorzystaniem źródeł w postaci plazmy (ang. Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy)

SSMBE – Metoda epitaksji z wiązek molekularnych z wykorzystaniem źródeł w postaci stałej (ang. Solid Source Molecular Beam Epitaxy)

VPE – Metoda epitaksji z fazy gazowej (ang. Vapor Phase Epitaxy)

UV-LED – Diody elektroluminescencyjne emitujące w zakresie UV (ang. Ultraviolet Light Emitting Diode)

UVC-LED – Diody elektroluminescencyjne emitujące w zakresie UVC (ang. Ultraviolet Light Emitting Diode)

RMS – Współczynnik nierówności powierzchni (ang. Root Mean Square)

RSM – Mapa sieci odwrotnej (ang. Reciprocal Space Maps)

SiC – Węglik krzemu

SiH₄ – Silan

TDD – Gęstość dyslokacji przechodzących przez warstwę (ang. Threading Dislocations Density)

TEGa – Trójetyłek galu (ang. Triethylgallium)

TMGa – Trójmetryłek galu (ang. Trimethylgallium)

XRD – Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (ang. X-ray Diffraction)

XPS – Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy)

A – Jeden z jonów budujących kryształ

a – Parametr sieci krystalicznej materiałów z grupy III-V krystalizujących w układzie wurcytu

A-dolina – Minimum występujące na paśmie przewodnictwa

a_{pod} – Parametr sieci podłoża

a_{war} – Parametr sieci materiału warstwy

a_{ZB} – Parametr sieci krystalicznej materiałów z grupy III-V krystalizujących w układzie blendy cynkowej

B – Jeden z jonów budujących kryształ

b – Parametr sieci krystalicznej lub parametr ugięcia

C – Jeden z jonów budujących kryształ lub stała sprężystości

c – Parametr sieci krystalicznej

d – Współczynnik piezoelektryczny

E_{CR} – Przerwa energetyczna między wierzchołkiem pasma odszczepionego a punktem 0

E_g – Przerwa energetyczna między wierzchołkiem pasma ciężkich dziur a punktem Γ

E_{ML} – Przerwa energetyczna między wierzchołkiem pasma ciężkich dziur a punktem

M-L

E_A – Przerwa energetyczna między wierzchołkiem pasma ciężkich dziur a punktem A

E_g(AN) – Przerwa energetyczna związku binarnego AN

E_g(BN) – Przerwa energetyczna związku binarnego BN

E_g(AlGaIn) – Przerwa energetyczna trójskładnikowego stopu złożonego z azotku glinu i azotku galu

E_{so} – Przerwa energetyczna wyznaczona dla pasma odszczepionego

k – Wektor falowy

M-L – Minimum występujące na paśmie przewodnictwa

α – Parametr Varshni

β – Parametr Varshni

Δ_{cr} – Pole krystaliczne

Δ_{so} – Pasma odszczepione

$\epsilon_{||}$ – Parametr niedopasowania sieciowego

$m_{||}^*$ – Masa efektywna elektronu

m_{\perp}^* – Masa efektywna elektronu

P_{sp} – Spontaniczna polaryzacja

u – Parametr wewnętrzny

uc – Wiązanie pomiędzy jonami w kryształe równoległe do kierunku [0001]

x – Procent zawartości pierwiastka w związku

1. Wstęp

Przez ostatnie 30 lat zanotowano wyraźny rozwój w dziedzinie materiałów półprzewodnikowych, a wraz z nim rozwój elektroniki, fotoniki i optoelektroniki. Jedną z podstawowych baz dla struktur półprzewodnikowych stanowi grupa azotków grupy III. Ważnym wydarzeniem, które rozpoczęło rewolucję elektroniczną, było wykonanie pierwszego tranzystora opartego na germanie (Bardeen, Brattain, Shockley-Nagroda Nobla 1956 r.) [1]. Następnie półprzewodniki takie jak: GaAs, AlGaAs [2] oraz azotki AlGaN, GaN [3] zaczęto stosować w pozostałych rodzajach tranzystorów. Pierwszy złączowy laser półprzewodnikowy z arsenku galu zaprezentowano w latach 1960 – 62 (R. Hall) [4]. Równie ważną innowacją było zademonstrowanie w 1970 r. lasera półprzewodnikowego o podwójnej heterostrukturze pracującego w temperaturze pokojowej. Za prace te Ż. Alferov i H. Kroemer otrzymali w 2000 roku Nagrodę Nobla [4]. Z kolei przełomowy okres w dziedzinie optoelektroniki rozpoczął się w latach 90. XX wieku, w którym opracowano niebieską diodę na bazie azotku galu, a największy wkład w te prace mieli H. Amano, I. Akasaki oraz S. Nakamura (Nagroda Nobla 2014 r.) [5][6].

Badania nad właściwościami półprzewodników dały początek do ich wykorzystywania w technologii oraz ich wytwarzania. Jedną z technologii, w której są one używane, jest technika epitaksjalna, która na przestrzeni lat była ciągle udoskonalana i modyfikowana, tak aby osadzać warstwy monokrystaliczne o wysokiej jakości. W odniesieniu do półprzewodników azotkowych, do wzrostu kryształów wykorzystuje się głównie epitaksję z wiązki molekularnej MBE (ang. Molecular Beam Epitaxy) i epitaksję z fazy gazowej VPE (ang. Vapor Phase Epitaxy). Używane są również modyfikacje tych technik m.in. wzrost wspomagany plazmą (PAMBE), z użyciem źródeł w postaci stałej SSMBE (ang. Solid Source MBE), z użyciem związków metaloorganicznych MOVPE (ang. Metalorganic Vapor Phase Epitaxy) czy metodą wodorkową HVPE (ang. Hydride Vapor Phase Epitaxy). Pomimo trudności, z którymi metody epitaksjalne wykorzystujące azotki grupy III się zmagają tj. głównie brakiem odpowiednich podłoży, został osiągnięty znaczący postęp w jakości otrzymywanych warstw epitaksjalnych.

Materiały półprzewodnikowe, w tym azotki grupy III umożliwiają powstawanie urządzeń, które są powszechnie dostępne, używane i poprawiają jakość codziennego życia. Przykładami są energooszczędne diody wykorzystywane do oświetlania pomieszczeń,

wyświetlacze LED, lasery półprzewodnikowe znajdujące zastosowanie m.in. w łączności światłowodowej, dalmierze, do zapisu danych na dyskach optycznych (CD, DVD, Blu-ray) oraz do pompowania laserów na ciele stałym. Struktury oparte na GaN są wykorzystywane w urządzeniach elektronicznych o dużej mocy i wysokich częstotliwościach m.in. odbiorniki satelitarne, konwertery napięcia i urządzenia radarowe [7]. Wzrost badań nad tymi materiałami odnotowano na całym świecie, głównie dzięki wciąż rosnącym potrzebom rynku konsumenckiego związanego z rozwojem smartfonów, ładowarek do telefonów czy samochodów elektrycznych.

Ze względu na możliwości zastosowania, prowadzone są badania na temat diod elektroluminescencyjnych emitujących w zakresie promieniowania ultrafioletowego (UV-LED). Z uwagi na dużą energię emitowanych fotonów UV-LED można wykorzystać m.in. do oczyszczania wody lub powietrza, detekcji gazów i w spektroskopii. Tematykę badań nad UV-LED podjęły światowe grupy badawcze m.in. prof. dr M. Kneissl – Uniwersytet Techniczny w Berlinie, dr inż. H. Hirayama – Instytut RIKEN w Japonii oraz grupa prof. dr Asif Khana na Uniwersytecie Columbia w USA. W Sieci Badawczej Łukasiewicz PORT – Polskim Ośrodku Rozwoju Technologii we Wrocławiu również prowadzone są prace badawcze poświęcone tej tematyce, wykorzystując do tego celu epitaksję z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych oraz epitaksję z wiązki molekularnej.

Sektor komercyjny również zaczął angażować się w rozwój tej gałęzi nauki i technologii, dzięki zaletom UV-LED, takich jak: ich niewielkie rozmiary, elastyczność i niskie zużycie energii oraz możliwość ich formowania w dowolnych kształtach np. w postaci taśmy LED. Obiecującym zastosowaniem UV-LED jest zastąpienie toksycznych lamp rtęciowych, które obecnie są stosowane do dezynfekcji. Ponadto, rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady UE 2017/852 z dnia 17 maja 2017 r. w sprawie rtęci, w punkcie 16 przedstawia stanowisko, że rtęć oraz jej związki powinny być stopniowo wycofywane z procesów produkcyjnych i w tym celu należy zachęcać do badań nad innymi substancjami, które będą stanowić alternatywę oraz będą mniej szkodliwe dla środowiska i zdrowia ludzi. Przykładami firm, które będą musiały się z tym zmierzyć, są Osram, Signify oraz Lug Light, które aktualnie oferują lampy rtęciowe przeznaczone do dezynfekcji powierzchni i powietrza w miejscach pracy (dedykowane do hal produkcyjnych, magazynów, szpitali, laboratoriów mikrobiologicznych, systemów klimatyzacyjnych). Obecnie, w związku z epidemią z grupy koronawirusów SARS-CoV-2, lampy UV zostały zaproponowane do

stosowania w przestrzeni publicznej (urzędach, szkołach, komunikacji publicznej), jak i również w domach. Pomimo wysokiej energii promieniowania ultrafioletowego z zakresu UVB-UVC, które jest skutecznym narzędziem w walce z groźnymi patogenami, należy mieć na uwadze, że promieniowanie z tego zakresu jest również szkodliwe dla ludzi. Dodatkowo emisji promieniowania UVC towarzyszy wydzielanie się ozonu, który również jest szkodliwy dla zdrowia.

Warstwy AlGa_xN o wysokim składzie glinu są najważniejszym elementem struktur budujących diody elektroluminescencyjne w zakresie całego spektrum promieniowania ultrafioletowego, począwszy od UVA (315-400 nm), przez UVB (315-280 nm) do UVC (280-200 nm). Pomimo dużego zaangażowania wielu grup badawczych ukierunkowanych na polepszenie wydajności sprawności zewnętrznej UVC-LED, uzyskiwane sprawności są dalekie od zadowalających. Istnieje ciągła potrzeba nakładu badawczego, który będzie miał na celu pogłębianie wiedzy na temat własności warstw AlGa_xN oraz optymalizację epitaksjalnego wzrostu tych warstw i konstrukcji przyrządów.

Głównym problemem, który obecnie spowalnia rozwój UV-LED, to wysoka cena monokrystalicznych podłoży o dużej powierzchni stosowanych do epitaksji (Ga_xN, Al_xN). Z tego powodu powszechnie wykorzystywane są alternatywne podłoża, które są niedopasowane sieciowo i znacząco różnią się rozszerzalnością cieplną z osadzonymi warstwami. Konsekwencją tego jest duża gęstość defektów w strukturach półprzewodnikowych, która w znaczący sposób wpływa na pogorszenie wydajności pracy tych urządzeń.

W tematyce UV-LED istnieje wiele potencjalnych dróg rozwoju, które mogą mieć wpływ na zwiększenie wydajności i mocy urządzeń m.in. redukcja gęstości dyslokacji w warstwach, poprawa domieszkowania warstw p-AlGa_xN. W związku z powyższym konieczne jest opracowanie projektu urządzenia UV-LED, jego rozwój i praca nad jakością poszczególnych etapów jego wytwarzania. Z punktu widzenia epitaksji istotny jest dobór odpowiednich parametrów i optymalizacja wzrostu warstw w celu osiągnięcia diody o jak największej efektywności świecenia w zakresie UV. Celem tej pracy jest optymalizacja technologii warstw AlGa_xN o wysokiej zawartości glinu i dalsza redukcja defektów strukturalnych.

W rozdziale 2 przedstawiono azotki grupy III z uwzględnieniem opisu metody epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych oraz opisano defekty, które występują w półprzewodnikach III-N. Rozdział 3 poświęcono obecnemu stanowi literatu-

rowemu, a w rozdziale 4 zdefiniowano cel pracy. W rozdziale 5 przedstawiono metodykę prowadzenia prac, a w rozdziale 6 zaprezentowano wyniki badań dotyczące optymalizacji struktur zawierających wysokoprocentowe warstwy AlGaN. Rozdział 7 jest podsumowaniem przedstawionej rozprawy doktorskiej.

2. Azotki grupy III

Azotki z grupy III cieszą się rosnącym zainteresowaniem ze strony przemysłu ze względu na ich szeroki zakres zastosowań w optoelektronice i elektronice. Struktury zbudowane z azotków grupy III mogą być wykorzystywane jako: LED, tranzystory polowe wysokiej częstotliwości, niebieskie i ultrafioletowe diody laserowe, wzmacniacze mikrofalowe oraz wysokonapięciowe przełączniki mocy. Cechą materiałów półprzewodnikowych z szeroką przerwą energetyczną, do których należą GaN oraz AlGaN jest to, że przyrządy oparte na tych materiałach mogą pracować w wysokich temperaturach: od 300°C do 600°C [8].

2.1. Podstawowe właściwości

Zaletą materiałów półprzewodnikowych jest możliwość regulowania przerwy energetycznej przez zastosowanie trój- i czteroskładnikowych stopów o różnym składzie. Ważnym momentem w rozwoju dziedziny azotków grupy III były badania prowadzone w latach 90. przez Akasakiego, Amano oraz Nakamurę na temat domieszkowania na typ p szerokoprzerwowych półprzewodników bazujących na GaN i pierwszą niebieską diodą na bazie azotku galu. W rozdziale tym zostaną omówione podstawowe właściwości elektryczne, elektryczne oraz strukturalne azotków zawierających glin.

2.1.1. Struktura krystaliczna

Azotek galu (GaN), azotek glinu (AlN) i azotek indu (InN) jako przedstawiciele azotków grupy III mogą krystalizować w postaci dwóch struktur krystalicznych: wurcytu oraz blendy cynkowej. Termodynamicznie stabilną strukturą jest wurcyt, która energetycznie jest najkorzystniejsza dla azotków. Struktura wurcytu składa się z dwóch przenikających się heksagonalnych, gęsto upakowanych podsieci hcp (ang. hexagonal close-packed), w której bazę tworzą dwa atomy jednego typu (Al, In lub Ga) i dwa atomy drugiego typu (N) [9]. Struktura kryształu wykazuje polarność, w której można wyróżnić dwie płaszczyzny tzw. biegunowe. Jedna płaszczyzna c (00.1), zakończona przez atomy grupy III, jest określana jako Ga-polarna lub Al-polarna. Z kolei płaszczyzna (00. $\bar{1}$) zakończona jest przez atomy azotu i oznaczona jest jako N-polarna. W wyniku braku symetrii kryształu względem płaszczyzny c, wewnątrz kryształu powstaje spontaniczna polaryzacja elektryczna.

2. Azotki grupy III

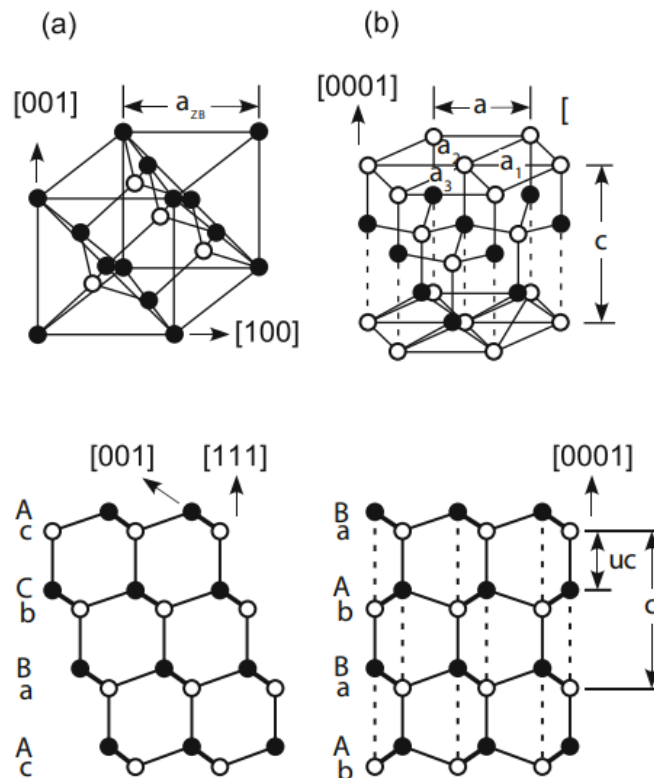
W przypadku azotków grupy III struktura blendy cynkowej jest strukturą metastabilną, która może być ustabilizowana poprzez wzrost na podłożach o strukturze kubicznej np. SiC [10]. Sieć przestrzenna w strukturze blendy cynkowej jest siecią regularną, centrowaną powierzchniowo fcc (ang. face centered cubic), w której bazą są dwa atomy (Ga, N). Na rys. 2.1 zaprezentowano schemat struktury wurcytowej i blendy cynkowej. Sekwencja ułożenia atomów w strukturze wurcytowej to AaBbAaBbAaBb... wzdłuż osi [0001]. Dla blendy cynkowej sekwencja ułożenia atomów w strukturze to AaBbCcAaBbCc... wzdłuż osi [111], gdzie A (a), B (b) i C (c) oznaczają trzy rodzaje położeń kationu (anionu) w trójkątnej sieci w płaszczyznach (00.1) i (11.1). Parametry sieci a i b w strukturze wurcytu wykazują relację $c/a = 8/3 = 1,633$ oraz parametr wewnętrzny $u = 3/8 = 0,375$. Odległość oznaczona jako u_c określa długości wiązań równoległych do kierunku [0001]. W strukturze wurcytu występują pary atomów, które przyciągane są do siebie siłą elektrostatyczną co na rys. 2.1 b) jest zobrazowane liniami przerywanymi wzdłuż kierunku [0001]. Zakłada się, że oddziaływania elektrostatyczne powodują, że struktury wurcytowe AlN, GaN i InN są stabilniejsze od struktur blend cynkowych tych materiałów z uwagi na ich duży charakter jonowy w związkach półprzewodnikowych III-V. Liniami przerywanymi na schemacie (rys. 2.1 b) przedstawiono oddziaływania elektrostatyczne. Strukturalne odkształcenia wywołują piezoelektryczną polaryzację oraz względne przesunięcie kationu/anionu w stosunku do struktury idealnej [11]. W tab. 2.1 zebrano dane dotyczące stałych sieci struktury wurcytowej i blendy cynkowej azotków grupy III.

Tabela 2.1. Parametry sieci krystalicznej a, b, u (parametr wewnętrzny) materiałów AIIIN krystalizujących w układzie wurcytu wraz z parametrem sieci krystalicznej a_{ZB} tych materiałów krystalizujących w układzie blendy cynkowej [11].

Materiał	a	b	u	c/a	a_{ZB}
GaN	3.189	5.185	0.376	1.626	4.50
AlN	3.112	4.982	0.380	1.601	4.38
InN	3.545	5.185	0.376	1.609	4.98

Jedną z podstawowych trudności w tworzeniu struktur opartych na azotkach grupy III jest brak dopasowanych sieciowo podłoży do osadzanych materiałów. Podłoże ma istotne znaczenie w procesie budowania warstwy, gdyż determinuje orientację kryształu, polarność, morfologię powierzchni, naprężenia oraz ilość defektów w warstwie.

Podstawowymi podłożami wykorzystywanymi do heteroepitaksji są podłoża szafirowe



Rysunek 2.1. Struktura atomowa a) blendy cynkowej i b) wurcytu wraz z sekwencją ułożenia atomów w strukturze. Na schemacie kationy oznaczono zamkniętymi kółkami, a aniony kółkami otwartymi [11].

oraz z węglika krzemu (SiC). W homoepitaksji stosowane są podłoża z GaN i AlN, jednakże ze względu na ich wysokie koszty oraz mniejsze średnice są one rzadziej wykorzystywane. Duża ilość dyslokacji w warstwach GaN osadzanych na szafirze ($10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) jest konsekwencją niedopasowania sieciowego podłoża używanych w heteroepitaksji. Niedopasowanie wzdłuż kierunku c powoduje powstawanie dodatkowych defektów kryształicznych obciążających warstwę m.in. błędów w ułożeniu. Dodatkowo niedopasowanie współczynników rozszerzalności cieplnej między podłożem a osadzonymi warstwami epitaksjalnymi generuje naprężenia, które powodują powstawanie pęknięć w grubszych warstwach podczas etapu chłodzenia na koniec procesu osadzania. Duża gęstość defektów niekorzystnie wpływa na działanie urządzeń, m.in. zmniejsza ruchliwość nośników ładunku, zmniejsza przewodnictwo cieplne, zwiększa prąd progowy lasera oraz zwiększa natężenie prądu wstecznego w złączu. Działania w kierunku optymalizacji warstw buforowych i redukcja defektów są potrzebne w celu poprawy jakości urządzeń wykonanych z

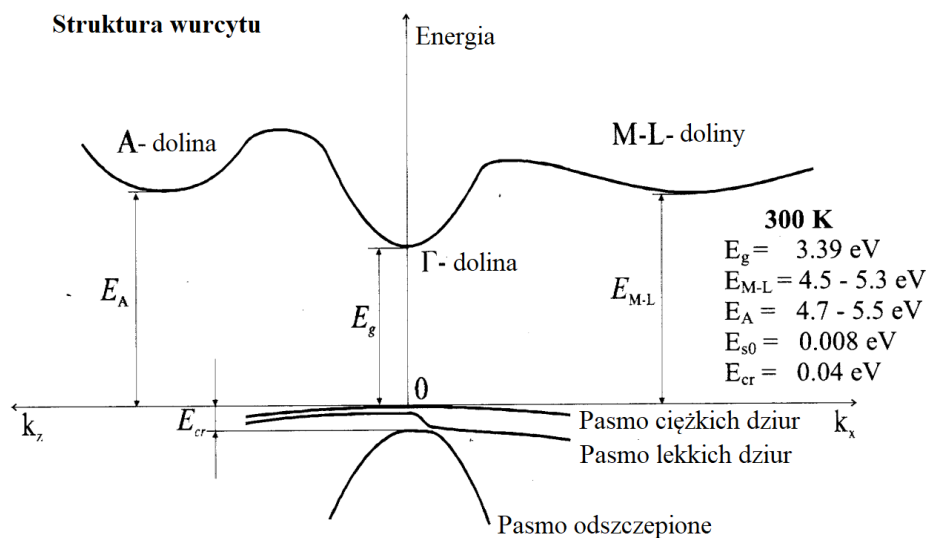
azotków.

Parametry sieci krystalicznej półprzewodników zależą od [12]:

- koncentracji zanieczyszczeń i wewnętrznych defektów (defekty punktowe, defekty liniowe),
- naprężeń, które są wywołane przez podłoże lub wzrost heterostruktur,
- temperatury,
- techniki wzrostu,
- domieszkowania [13].

2.1.2. Struktura pasmowa

Graficzny opis modelu pasmowego struktury wurcytowej GaN w przestrzeni wektora pędu wraz z oznaczoną wartością przerwy energetycznej (E_g) został przedstawiony na rysunku 2.2. Pasmo walencyjne GaN składa się z pasma ciężkich dziur, lekkich dziur oraz pasma odszczepionego. W paśmie przewodnictwa znajdują się trzy minima, oznaczone A, Γ , M-L w strefie Brillouina.



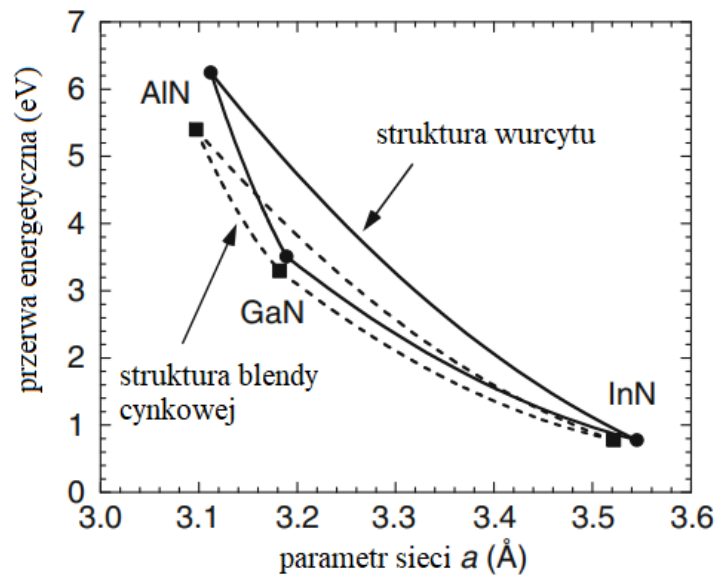
Rysunek 2.2. Struktura pasmowa GaN o strukturze wurcytu [11].

Na rys. 2.3 przedstawiono zależność pomiędzy przerwą energetyczną a stałą sieci dla materiałów AlN, GaN, InN oraz ich stopów o strukturze wurcytu i blendy cynkowej.

Właściwości trójskładnikowych stopów (AlGaN, InGaN, AlInN) tj. przerwa energetyczna, masa efektywna elektronów i dziur oraz stała dielektryczna zależą od ich składu. W tabeli 2.2 zebrano podstawowe parametry azotków grupy III krystalizujących w strukturze

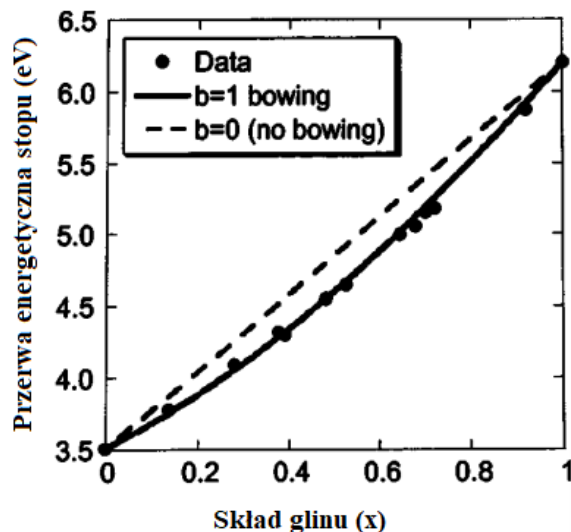
Tabela 2.2. Zestawione parametry struktury wurcytowej dla materiałów GaN, AlN, InN: przerwa energetyczna (E_g), parametry Varshni (α , β), pole krystaliczne (Δcr), pasmo odszczepione (Δso), masy efektywne elektronu (m_{\parallel}^* , m_{\perp}^*) stałe sprężystości C , współczynniki piezoelektryczne d oraz spontaniczna polaryzacja P_{sp} .

Parametry	GaN	AlN	InN
$E_g(eV) w temp. 300K$	3.437	6.00	0.608
$E_g(eV) w temp. 0K$	3.51	6.10	0.69
$\alpha(meVK^{-1})$	0.914	2.63	0.414
$\beta(K)$	825	2082	154
$\Delta cr(ev)$	0.010	-0.227	0.024
$\Delta so(ev)$	0.017	0.036	0.005
m_{\parallel}^* w temp. 300 K	0.21	0.32	0.07
m_{\perp}^* w temp. 300 K	0.20	0.30	0.07
$C_{11}(GPa)$	390	396	223
$C_{12}(GPa)$	145	137	115
$C_{13}(Gpa)$	106	108	92
$C_{33}(Gpa)$	398	373	224
$C_{44}(Gpa)$	105	116	48
$d_{13}(pmV^{-1})$	-1.0	-2.1	-3.5
$d_{33}(pmV^{-1})$	1.9	5.4	7.6
$d_{15}(pmV^{-1})$	3.1	3.6	5.5
$P_{sp}(C/m^2)$	-0.034	-0.09	-0.042



Rysunek 2.3. Zależność pomiędzy przerwą energetyczną a stałą sieci związków potrójnych krystalizujących w strukturze wurcytu (linia ciągła) i blendy cynkowej (linia przerywana) materiałów AlN, GaN, InN oraz ich stopów [11].

wurcytu. Należą do nich: przerwa energetyczna, parametry Varshni, pole krystaliczne, pasmo odszczepione, masy efektywne elektronu, stałe sprężystości, współczynniki piezo-



Rysunek 2.4. Przerwa energetyczna trójskładnikowego stopu AlGaIn w funkcji składu ($0 \leq x \leq 1$), bez (linia przerywana) i z uwzględnieniem parametru ugięcia (linia ciągła) [14].

elektryczne oraz spontaniczna polaryzacja. Zazwyczaj liniowa zależność przerwy energetycznej jest niedokładna i należy uwzględnić krzywiznę zależności przerwy energetycznej w funkcji składu, tzw. bowing. Rysunek 2.4 przedstawia przerwę energetyczną trójskładnikowego stopu AlGaIn w funkcji składu bez i z uwzględnieniem parametru ugięcia. Z założenia parametry sieciowe $a(x)$, $c(x)$ struktur wurcytowych wytworzonych stopów ($A_xB_{1-x}N$) powinny równać się wartościom średnim ważonym parametrów sieciowych dwóch końcowych związków binarnych AN i BN [14]. Badania oparte na pomiarach XRD wykazały 2% odstępstwo w całym zakresie ilości glinu od wyliczeń teoretycznych [14]. Skład stopów trójskładnikowych wyznaczany jest za pomocą pomiarów XRD. Równanie określające szerokość przerwy energetycznej stopów trójskładnikowych można zapisać w postaci [15]:

$$E_g(A_xB_{1-x}N) = xE_g(AN) + (1-x)E_g(BN) - x(1-x)b$$

gdzie:

$E_g(AN)$, $E_g(BN)$ – są to przerwy energetyczne materiałów dwuskładnikowych, które tworzą stop AN i BN

x – oznacza ułamek molowy

b – jest to parametr ugięcia

Równanie opisujące przerwę energetyczną dla stopu AlGaN przyjmuje postać:

$$E_{AlGaN}^g = [6.0x + 3.42(1 - x) - 1.0x(1 - x)] \text{ eV}$$

Domieszkowanie półprzewodników na typ p i n jest istotnym zagadnieniem z punktu ich zastosowań w elektronice i optoelektronice. Jednakże jest to zagadnienie problematyczne dla materiałów z szeroką przerwą energetyczną, o czym wspominał Walukiewicz [16]. Wyzwaniem jest domieszkowanie GaN i AlGaN na typ p. Domieszki typu p, które próbowano wbudować do GaN, nie mogły skutecznie kompensować w nim przewodnictwa elektronowego. GaN wytwarzany w procesach np. MOVPE, MBE i HVPE jest nieintencjonalnie domieszkowany na typ n. Wynika to z macierzystych defektów (defekty punktowe, błędy ułożenia, dyslokacje, wakanse) i zanieczyszczeń (O, H, C) w GaN. Z uwagi na większą energię aktywacji domieszek w AlN i AlGaN, w przypadku tych materiałów zagadnienie to, staje się jeszcze bardziej problematyczne.

Krzem (Si), ze względu na wysoką rozpuszczalność [17], jest najczęściej wykorzystywany do domieszkowania na typ n azotków z grupy III. Koncentracja nośników w GaN osadzonym metodą MOVPE i domieszkowanym krzemem (z silanem SiH_4 jako prekursorem) mieści się w zakresie $10^{17} - 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [18]. Domieszkowanie GaN magnezem (Mg) na typ p po raz pierwszy udało się osiągnąć metodą MOVPE przez japońskich naukowców Akasakiego i Amano. Wtedy koncentracja nośników wynosiła $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ w temperaturze pokojowej [6]. Niedługo później Nakamura opracował technikę aktywacji domieszki wygrzewając warstwę w atmosferze azotu w temperaturze powyżej 700°C , która to technika jest do dziś powszechnie stosowana [5]. Maksymalna koncentracja dziur dla GaN domieszkowanego Mg metodą MOVPE osiąga wartość 10^{18} cm^{-3} , przy stężeniu Mg $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ i maleje wraz ze wzrostem stężenia Mg [19]. Energia aktywacji akceptorów magnezowych w GaN i AlGaN mieści się w zakresie 160 – 200 meV i wzrasta wraz z ilością wbudowanego glinu w stopie AlGaN [20]. Mała ruchliwość dziur w p-GaN oraz p-AlGaN pogarsza wydajność emiterów światła, szczególnie struktur z wysoką zawartością glinu operujących w zakresie ultrafioletu.

Naprężenia mają znaczący wpływ na działanie urządzeń optoelektronicznych. Podczas wytwarzania heterostruktur często występują różnice w wymiarach komórek elementarnych używanych materiałów np. parametr sieci materiału warstwy (a_{war}) różni się od

2. Azotki grupy III

parametru sieci podłoża (a_{pod}), na którym została osadzona. Kiedy cienka warstwa materiału zostaje osadzona na znacznie grubszym podłożu, to komórki osadzonej warstwy dopasowują się wymiarami do komórek podłoża. Warstwa poddana jest dwuosowemu naprężeniu. Przy założeniu, że podłoże jest znacząco grubsze od osadzonej warstwy, parametr niedopasowania sieciowego można opisać wzorem:

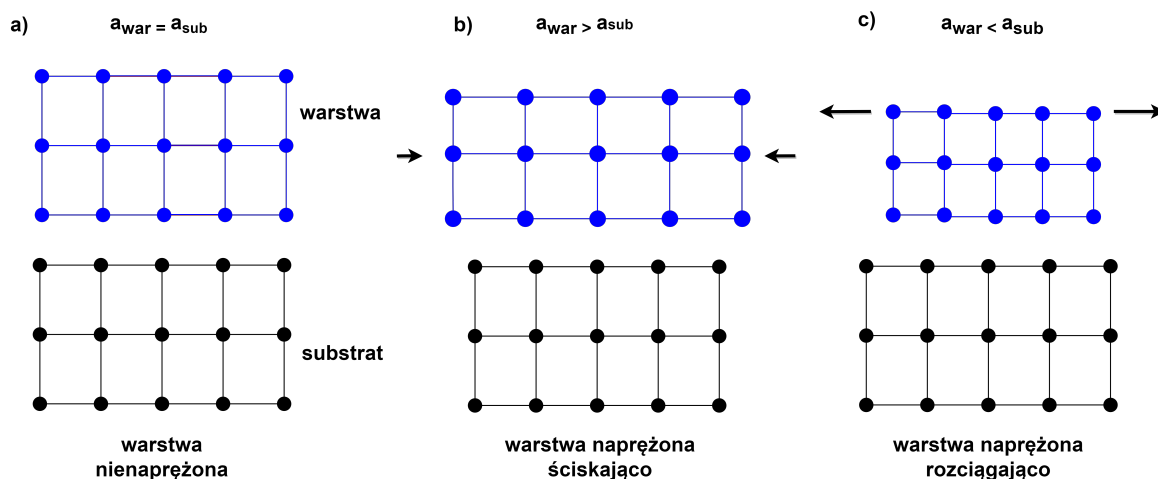
$$\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a_{pod} - a_{war}}{a_{war}}$$

gdzie:

ε_{\parallel} – parametr niedopasowania sieciowego

a_{pod} – parametr sieci podłoża

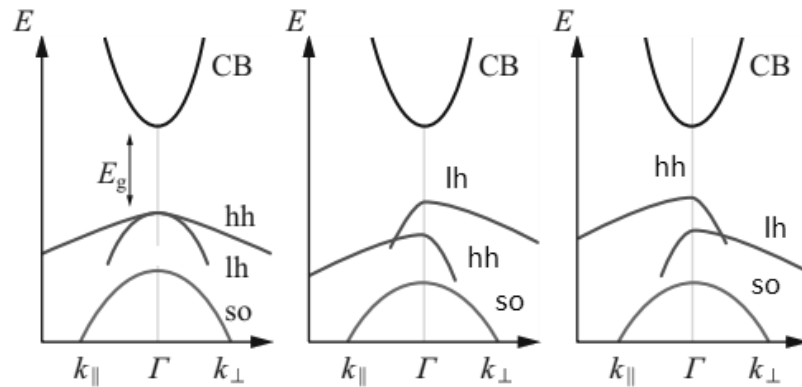
a_{war} – parametr sieci materiału warstwy



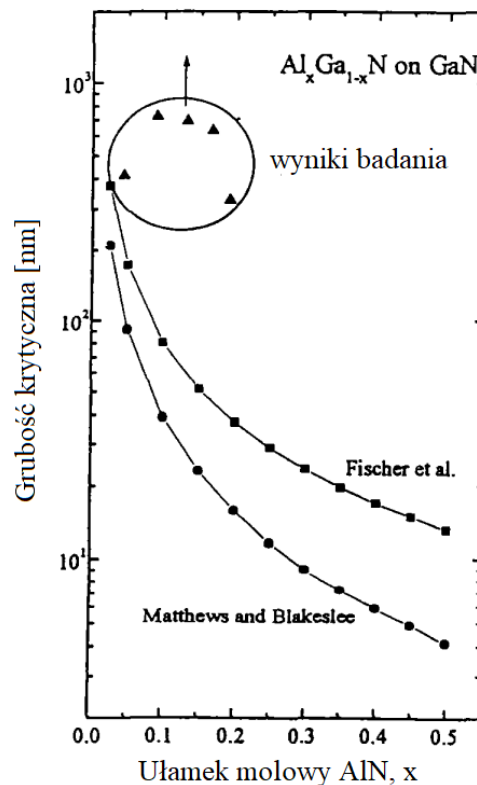
Rysunek 2.5. Schemat generowania naprężeń występujących w warstwie epitaksjalnej osadzonej na podłożu: a) warstwa bez naprężeń, która jest dopasowana do podłoża, b) warstwa napężona ściskająco, która jest niedopasowana do podłoża, c) warstwa napężona rozciągająco, która również jest niedopasowana do podłoża.

Rysunek 2.5 przedstawia trzy możliwe sposoby wzrostu warstw na podłożu. Pierwszy wariant przedstawia warstwę, która jest dopasowana do podłoża i jest nienapężona (rys. 2.5 a). W drugim przypadku (rys. 2.5 b) parametr sieci warstwy jest większy od parametru sieci podłoża ($a_{war} > a_{pod}$) i występują naprężenia ściskające. Trzeci przypadek ilustruje naprężenia rozciągające (rys. 2.5 c), gdy osadzona warstwa również jest niedopasowana do podłoża ($a_{war} < a_{pod}$). Przyjęło się zapisywać dodatni i ujemny parametr niedopasowania sieciowego: dodatnie niedopasowanie sieciowe oznacza, że warstwa jest poddana dwuosowemu ściskaniu, natomiast ujemne niedopasowanie sieciowe oznacza, że warstwa jest w stanie dwuosowego rozciągania.

Wprowadzenie naprężeń do obszaru aktywnego np. laserów diodowych powoduje zmiany w ich strukturze pasmowej. W przypadku naprężeń ściskających pasmo ciężkich dziur będzie przesunięte do wyższych energii w stosunku do pasma dziur lekkich. Odwrotnie jest w przypadku naprężeń rozciągających (rys. 2.6).



Rysunek 2.6. Wpływ naprężeń na przesunięcie pasm energetycznych w paśmie walencyjnym półprzewodnika z prostą przerwą energetyczną a) stan bez naprężeń, b) stan z naprężeniami rozciągającymi, c) stan z naprężeniami ściskającymi [7].



Rysunek 2.7. Grubość krytyczna warstwy AlGa_{1-x}N osadzonej na GaN. Wartości eksperymentalne zmierzone przez autorów pracy m.in. H.Amano, T. Takeuchi są wyższe od wartości wyliczonych z modeli Fishera oraz Matthews i Blakeslee [21].

Grubość krytyczna (d_{kr}) to parametr definiujący maksymalną grubość warstwy, którą można osadzić na niedopasowanym substracie w określonym stopniu naprężenia. Przekraczając wartość grubości krytycznej, dochodzi do relaksacji naprężeń i tworzenia się dyslokacji [22]. Aby uzyskać naprężony materiał o wysokiej jakości, należy więc osadzać warstwy poniżej grubości krytycznej. Rys. 2.7 ilustruje grubość krytyczną dla warstw AlGaN (zawartość Al 0 – 0,25 w AlGaN, o grubości 0,35 – 0,65 μm) osadzonych na zrelaksowanych warstwach GaN (2 μm) [21]. Jej wartość zależy od zawartości glinu w warstwie i mieści się w przedziale od 300 do 700 nm dla AlGaN/GaN ($0,05 \leq x \leq 0,2$) [22].

W celu wyeliminowania naprężeń można wytworzyć struktury złożone z naprzemiennych warstw o odkształceniach ściskających i rozciągających. Metoda ta może zredukować też gęstość dyslokacji. W ten sposób wytwarzane są lasery półprzewodnikowe, w których studnie kwantowe i bariery kompensują wzajemnie naprężenia.

2.2. Defekty w półprzewodnikach III-N

Defekty w materiałach półprzewodnikowych odgrywają znaczącą rolę. Defekty zewnętrzne w postaci domieszek innych pierwiastków mają wpływ na przewodnictwo elektryczne, stałą sieci i kinetykę wzrostu (przez to na uzyskiwany skład). Przełomem technologicznym w dziedzinie modyfikacji otrzymywania półprzewodników było odkrycie tranzystora w 1947 roku [23], kiedy to kryształy zaczęto domieszkować w celu uzyskania odpowiednich właściwości elektrycznych.

Heteroepitaksja, czyli wzrost warstw krystalicznych na innym podłożu niż osadzana warstwa, jest często związana z niedopasowaniem sieciowym materiałów, ich rozszerzalnością termiczną, niedopasowaniem współczynników sztywności, co jest przyczyną generacji dużej ilości defektów. Gęstość dyslokacji jest jednym z ważniejszych parametrów, który charakteryzuje materiał i określa jego jakość. Gęstość dyslokacji dla warstw GaN osadzanych na szafirze mieści się w przedziale $10^8 - 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ [24][25][26][27]. Wartość ta jest o wiele większa w porównaniu dla GaN osadzanego na GaN, czyli metodą homoepitaksji, gdzie gęstości dyslokacji są rzędu $10^6 - 10^8 \text{ cm}^{-2}$ [28][29]. Najlepszej jakości podłoża Ammono-GaN (Unipress) charakteryzują się gęstością dyslokacji około $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ i są wytwarzane pod wysokim ciśnieniem (0,3-0,4 GPa) w temperaturze 450-550°C [30]. Pomimo występowania różnych defektów w GaN (punktowych, liniowych oraz powierzchniowych), zredukowanie ich do takiego poziomu pozwala na realizację komercyjnych urządzeń z

tego rodzaju materiałów. Podłoża z węgliku krzemu (SiC) są często wykorzystywane do heteroepitaksji ze względu na ich wysoką przewodność termiczną. Zarówno w kryształach objętościowych jak i w warstwach epitaksjalnych GaN występują defekty sieci krystalicznej takie jak:

- dyslokacje krawędziowe, śrubowe i mieszane (ang. threading dislocations) będące defektami liniowymi
- wakanse, które zaliczane są do defektów punktowych
- błędy ułożenia.

Dyslokacja liniowa jest rozszerzonym typem defektu, który nie jest ograniczony do określonego miejsca w sieci. Gdy w sieci pojawia się dodatkowa płaszczyzna atomów, to dyslokacja liniowa propaguje się przez kolejne płaszczyzny i jest określana jako dyslokacja krawędziowa. Defekt punktowy występuje w określonym miejscu w kryształ. Wakans jest określeniem na brakujący atom. Defekty punktowe powstają w materiałach półprzewodnikowych podczas wzrostu. W GaN defekty punktowe to wakanse azotu (V_N), galu (V_{Ga}) i gal w pozycjach międzywęzłowych. Błędy ułożenia będą występować gdy płaszczyzna atomów będzie ułożona w niewłaściwej sekwencji (jak omówiono w podrozdziale 2.1.1) i jest to przykład defektu dwuwymiarowego. W kryształach możemy wyróżnić dwa rodzaje defektów punktowych: macierzysty, które powstały z atomów tworzących kryształ oraz defekty zewnętrzne, które powstały poprzez celowe lub niecelowe wprowadzenie atomów innych pierwiastków tzw. domieszkowanie [31]. Defekty punktowe w postaci domieszek mogą zajmować miejsce międzywęzłowo lub substytucyjnie w sieci kryształu.

Defekty punktowe oraz dyslokacje są również bardzo istotne, ponieważ GaN zazwyczaj jest osadzany epitaksjalnie na podłożach niedopasowanych pod względem stałej sieciowej i przewodnictwa cieplnego. Zanieczyszczenia np. tlen mogą spowodować wzrost koncentracji swobodnych ładunków do poziomu 10^{19} cm^{-3} dla amonothermalnego GaN [32]. Dla niedomieszkowanego GaN osadzonego metodą HVPE po zanieczyszczeniu tlenem gęstość swobodnych nośników wzrasta z wartości $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ do $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, a parametr sieci z wartości $a = 3,18914$ do $a = 3,18921$ [33].

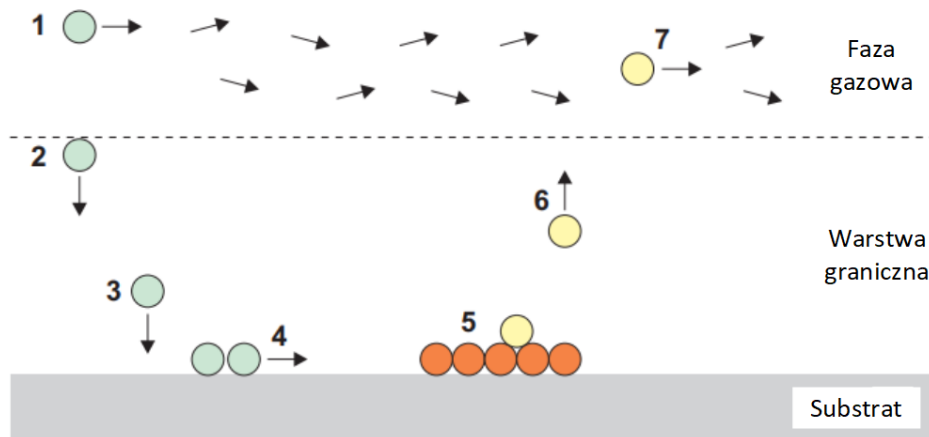
2.3. Epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych

Epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych MOVPE jest wykorzystywana do osadzania cienkich warstw, najczęściej struktur półprzewodnikowych.

Należy ona do grupy metod polegających na budowaniu struktur w skali nanometrycznej z pojedynczych atomów lub cząsteczek od dołu do góry (ang. bottom methods). MOVPE to metoda chemiczna, w której reagenty w fazie gazowej dostarczane są do podgrzewanego podłoża. Poszczególne warstwy ulegają osadzeniu wewnątrz reaktora w wyniku termicznego rozkładu reagentów będących źródłem atomów budujących. Osadzanie warstwy zachodzi w reaktorze przy ciśnieniu atmosferycznym lub niższym np. 50 mbar. Do epitaksji wykorzystywane są prekursorzy w postaci ciekłej, stałej lub gazowej o klasie czystości od 4 do 7 N (99,99999%), które są dostarczane do reaktora za pomocą obojętnego gazu nośnego. Gazem nośnym jest wodór lub azot, który przepływając przez saturator, nasycza się parami związku metaloorganicznego i następnie transportuje pary do reaktora. Dla półprzewodników III-V najczęściej używa się prekursorów metaloorganicznych dostarczających atomy grupy III. Źródłem atomów grupy V są zazwyczaj wodorki (NH_3 , AsH_3 , PH_3). Do osadzania azotku galu wykorzystywane są prekursorzy trimetylogalu (TMGa) $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ lub trietylogalu (TEGa) $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Do reaktora dostarczane są liniami gazowymi również domieszki typu n i p takie jak krzem i magnez. Ich prekursorami są bis-cyclopentadienyl magnezu (Cp_2Mg) oraz silan (SiH_4). Następnie mieszanina gazów w wysokich temperaturach ulega pirolizie i na powierzchni dochodzi do wiązań chemicznych podgrzewanego podłoża z atomami będącymi wynikiem pirolizy dostarczonej substancji. Można wyróżnić 7 etapów reakcji podczas osadzania warstw (rys. 2.8):

1. Transport reagentów w fazie gazowej do podłoża za pomocą gazu nośnego
2. Dyfuzja cząsteczek przez interfejs fazy gazowej z warstwą graniczną
3. Adsorpcja na powierzchni substratu
4. Migracja cząsteczek do obszarów krystalizacji
5. Rozkład chemiczny
6. Desorpcja produktów ubocznych
7. Transport produktów ubocznych z reaktora

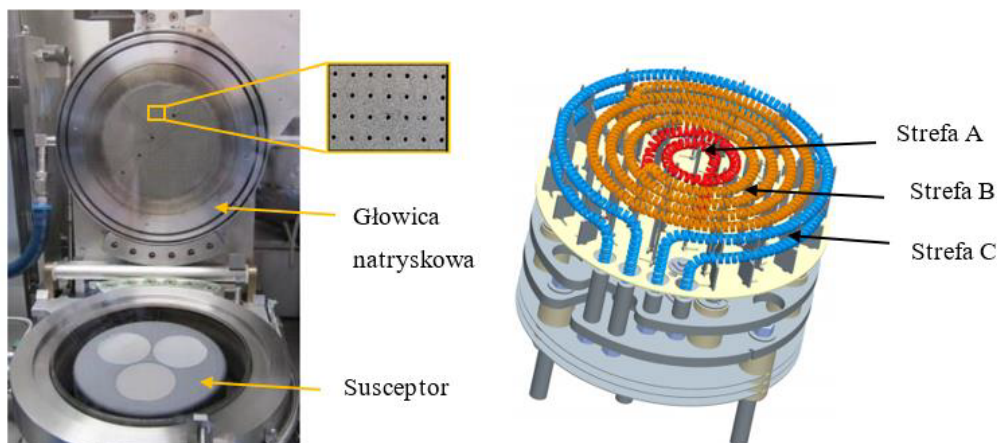
System Aixtron CCS3x2FT (ang. Flip Top Close-Coupled Showerhead), na którym przeprowadzono wszystkie eksperymenty, wyposażony jest w reaktor z głowicą natryskową CCS o konfiguracji 3 x 2 tzn. z możliwością osadzania na trzech podłożach o średnicy 2 cali (5,08 cm). Dostępne są również wersje tego typu reaktora z możliwością osadzania na podłożu o średnicy 3 i 4 cali. Są to standardowe wymiary podłoża używanych do



Rysunek 2.8. Etapy osadzania warstwy w procesie MOVPE.

epitaksji. We wnętrzu reaktora znajduje się grafitowy susceptor z powłoką z węgla krzemowego, który jest podstawą dla podłoża. W celu zapewnienia jednorodności warstw pod względem ich składu oraz ich grubości susceptor podczas procesu obraca się z prędkością od 50 do 150 obr/min. Wewnętrzne stalowe boki reaktora są dodatkowo chronione przed zanieczyszczeniami przez wkład kwarcowy. W środku susceptora znajduje się trzystrefowy grzejnik, który zapewnia jednorodność temperatury podczas procesu na całej powierzchni susceptora, z możliwością grzania do temperatury 1130°C. Jednorodność temperatury gwarantuje grafit, z którego jest wykonany susceptor, który ma duże przewodnictwo cieplne.

Proces epitaksji kontrolowany jest przez skrypt zaprojektowany przez operatora w oprogramowaniu urządzenia MOVPE. Podczas projektowania przebiegu procesu operator dla każdego fragmentu struktury musi zdefiniować parametry zmienne: ciśnienie, przepływy gazów, temperaturę, czas oraz odległość głowicy od susceptora. Ilość dostarczanego materiału do reaktora zależy od temperatury materiału źródłowego (prężności par), od ciśnienia w reaktorze i przepływu gazu nośnego. Prężność par związku bezpośrednio zależy od temperatury w saturatorach, która jest regulowana przez termostaty grzejno-chłodzące oraz ciśnienie we wnętrzu saturatorów. Gdy prekursorzy, czyli materiały metaloorganiczne znajdujące się w saturatorze, ulegają wyczerpaniu lub zabrudzeniu, ich prężność par i ilość dostarczanego materiału się zmieniają, pomimo stałych nastaw elementów kontrolujących przepływy. Zmianę ilości dostarczanego materiału można zaobserwować poprzez zmianę w tempie wzrostu wybranego materiału po pewnym czasie.



Rysunek 2.9. Reaktor o konfiguracji 3 x 2 cale, z głowicą natryskową oraz trzystrefowy system grzewczy.



Rysunek 2.10. System firmy Aixtron CCS3x2FT.

Temperaturę reaktora można precyzyjnie regulować w systemie Argus TTC poprzez ustawianie wartości stref grzejnika w części centralnej, środkowej i na jego brzegach (rys. 2.9). Temperatura wpływa na procesy termodynamiczne i kinetyczne w trakcie budowania się warstwy. Ze względu na możliwości osadzania warstw z prędkościami około $2 \mu\text{m/h}$ oraz możliwość szybkiej zmiany składu warstw, MOVPE jest preferowaną techniką do wytwarzania struktur elektronicznych i optoelektronicznych w przemyśle. Na rys. 2.10 przedstawiono system firmy Aixtron, na którym przeprowadzono wszystkie doświadczenia.

3. Stan literaturowy

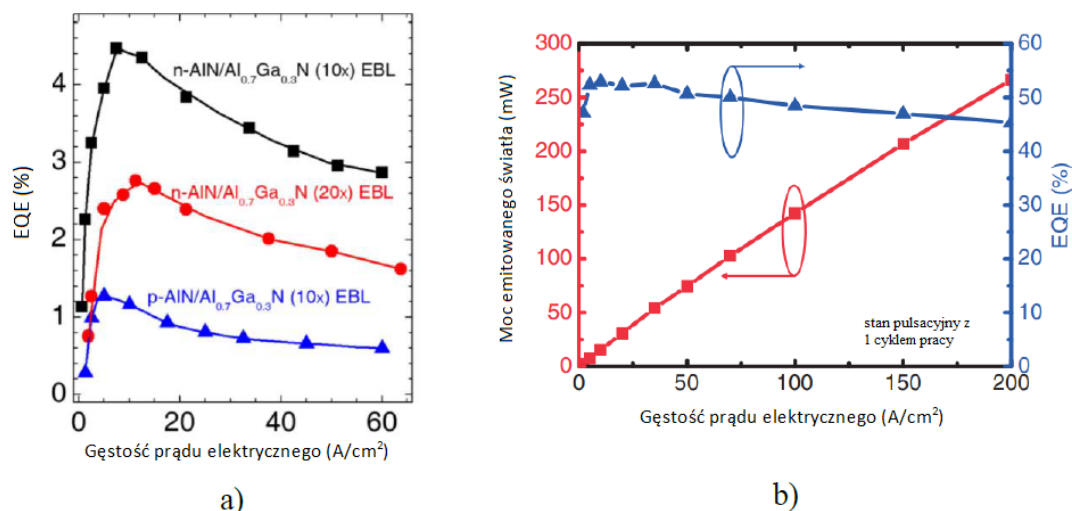
Diody elektroluminescencyjne emitujące w zakresie głębokiego promieniowania ultrafioletowego (220 – 350 nm) są oparte na szerokoprzerwowych materiałach półprzewodnikowych typu AlGaN. UV-LED oraz lasery półprzewodnikowe emitujące w zakresie UV zwracają swoją uwagę ze względu na szerokie możliwości ich zastosowania m.in. sterylizacja pomieszczeń, oczyszczanie wody/powietrza, w łączności światłowodowej, dalmierze, do zapisu danych na dyskach optycznych oraz w zastosowaniach medycznych i biochemicznych. Chociaż tematyka UV-LED już od wielu lat cieszy się zainteresowaniem grup badawczych na całym świecie [34][35][36], to wciąż zmaga się z wieloma wyzwaniami. Jeden z najważniejszych parametrów urządzenia sprawność zewnętrzna EQE (ang. External Quantum Efficiency). W przypadku diod opartych na AlGaN pracujących w zakresie UV, czyli z długościami fal 280 nm wynosi zaledwie kilka procent (4 – 8%) [37][38]. W porównaniu do diod niebieskich na bazie InGaN, których sprawność zewnętrzna wynosi około ~50%, [39], są to urządzenia wciąż mało wydajne. Na rysunku 3.1 zestawiono charakterystyki porównawcze sprawności zewnętrznych UV-LED (a) oraz diody niebieskiej (b). Poprawę wydajności UV-LED można uzyskać np. poprzez wprowadzenie wysoko refrakcyjnego kryształu fonicznego (HR-PhC) na powierzchni warstwy kontaktowej p-AlGaN [40].

Podczas osadzania struktury LED dyslokacje liniowe przenikają wzdłuż kierunku wzrostu, przez wszystkie kolejne warstwy, doprowadzając do nieradiacyjnej rekombinacji nośników. Ogranicza to w obszarze aktywnym sprawność wewnętrzną IQE (ang. Internal Quantum Efficiency). Zmniejszenie gęstości dyslokacji poniżej 10^9 cm^{-2} umożliwia uzyskać struktury UV-LED z wyższą IQE [41][34]. W celu redukcji gęstości dyslokacji wprowadza się wiele technik na początkowym etapie wzrostu buforu AlN, takich jak:

- strukturyzację szafiru
- wzrost przy pomocy techniki ELOG
- wzrost pulsacyjny
- azotowanie szafiru
- wygrzewanie AlN naporowanego na szafirze.

Jednym ze sposobów na redukcję defektów jest wykorzystywanie strukturyzowanego szafiru [42]. Za pomocą maski litograficznej i procesów trawienia na szafirze wytwarza się

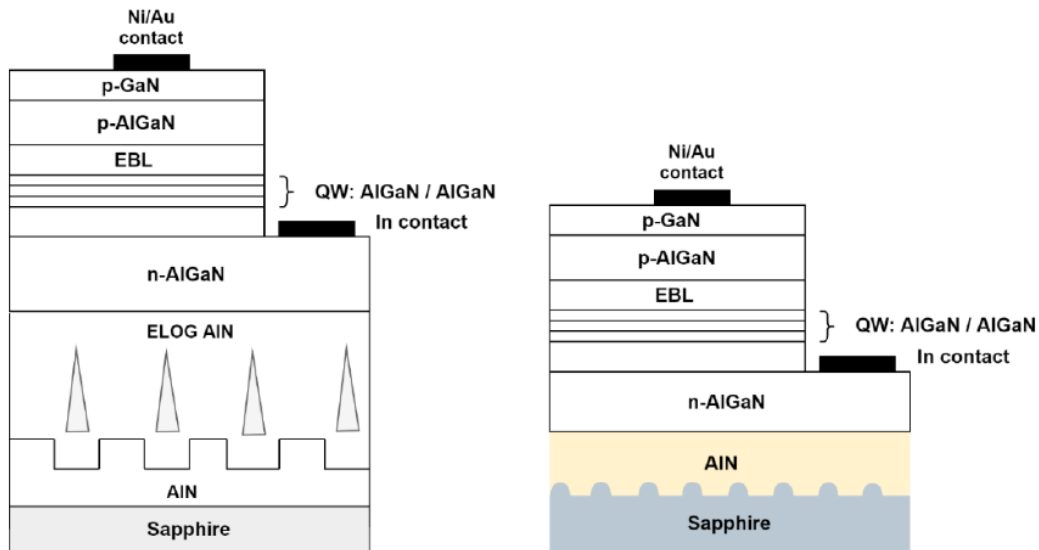
3. Stan literaturowy



Rysunek 3.1. Sprawności zewnętrzne (EQE) UV-LED a) dioda AlGaN pracująca w zakresie długości fali 280 nm [40]. Na wykresie zaznaczono trzy modyfikacje z warstwami blokującymi elektrony EBL (ang. Electron Blocking Layer). Najwyższą wartość EQE 4.5% uzyskano używając 10 warstw EBL. Wykres b) prezentuje charakterystykę uzyskaną dla diody niebieskiej opartej na InGaN, w której najwyższa wartość EQE wynosi 52% i moc wyjściowa 30.6 mW [39].

wzory o określonych kształtach. Prezentowane wzory są wytrawione na sucho za pomocą plazmy w kształcie nano-kropek [43], mikro-otworów [44] lub trójkątów [45][46]. Kolejna modyfikacja, przechodząc do warstwy buforowej, wykorzystuje metodę opartą na epitaksji selektywnej ELOG [47][48]. W tej metodzie początkowo należy osadzić za pomocą MOVPE warstwę o grubości kilku mikrometrów ($\sim 1 - 3 \mu\text{m}$) AlN na szafirze, następnie osadzić warstwę SiO₂ ($\sim 100 \text{ nm}$), jako warstwę maski twardej, techniką chemicznego osadzania z fazy gazowej PECVD (ang. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), następnie odzwierciedlić wzór maski metodą fotolitografii, wytrawić maskę twardą przy użyciu gazu (BCl₃, Cl₂) i kontynuować wzrost AlN w reaktorze MOVPE. Maski wykorzystywane w ELOG mają zazwyczaj kształty pasków lub okręgów. Metoda ta przyczynia się do znacznego zredukowania ilości defektów strukturalnych, z wartości 10^{10} cm^{-2} do nawet 10^7 cm^{-2} [47]. Gęstość defektów również można zredukować poprzez zastosowanie strukturyzowanych podłoży szafirowych (ang. prestructured sapphire) [49]. Rysunek 3.2 schematycznie przedstawia struktury przyrządowe wykonane z zastosowaniem ELOG i osadzone na strukturyzowanym szafirze.

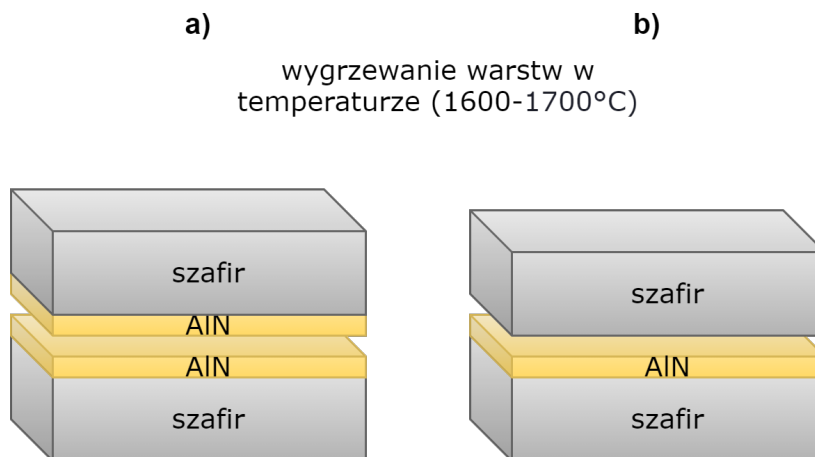
Kolejny pomysł na przygotowanie wysokiej jakości warstwy AlN przedstawił Miyake ze współpracownikami [50]. Koncepcja polega na rozpyleniu na szafirze azotku glinu techniką magnetronową, złączeniu dwóch amorficznych warstw stronami naporowa-



Rysunek 3.2. Schemat struktur UV-LED z wykorzystaniem: a) metody ELOG oraz b) strukturyzowanego szafiru.

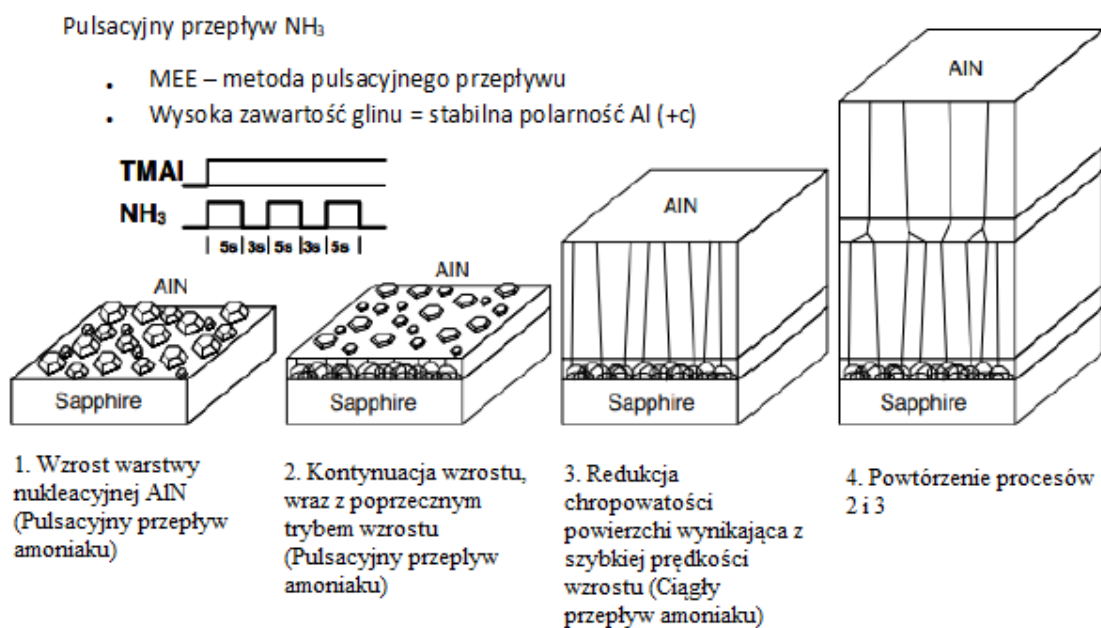
nymi (lub szafirem; rys. 3.3) i następnie wygrzaniu obu warstw w temperaturach 1600 – 1700°C, w atmosferze N_2 lub mieszaniny gazów N_2 -CO [51]. Podczas wygrzewania, warstwy AlN ulegają krystalizacji i zredukowaniu gęstości dyslokacji z wartości 10^{10} cm^{-2} do 10^8 cm^{-2} . Metoda ta jest nadal udoskonalana, aby otrzymywać w prosty i tani sposób wysokiej jakości bufory AlN do produkcji diod w zakresie ultrafioletowym. Modyfikacją tej metody jest zastosowanie periodycznego etapu wygrzewania, zamiast ciągłego, w celu przyspieszenia anihilacji dyslokacji w napylonych warstwach AlN. Dzięki wspomnianej technice wygrzewania warstwy AlN charakteryzowały się mniejszą gęstością dyslokacji, a ich powierzchnia była gładsza oraz na granicy faz AlN/szafir zaobserwowano mniejszą ilość generowanych defektów [52].

Rozpoczynając osadzanie warstw AlN w reaktorze MOVPE pierwszym krokiem jest wzrost warstwy nukleacyjnej. Już na tym etapie pojawiają się różne modyfikacje i jedną z nich jest metoda pulsacyjnego przepływu amoniaku MEE (ang. Migration Enhanced Epitaxy), którą do wzrostu bufora AlN opracował Hirayama ze współpracownikami [53]. MEE jest znaną metodą wzrostu, która zwiększa migrację atomów na powierzchni podłoża, poprzez dostarczenie materiałów budujących warstwę epitaksjalną na przemian. Dzięki temu, atomy docierające do powierzchni podłoża, przy niższych temperaturach podłoża, szybko migrują i budują warstwę o atomowo płaskiej powierzchni. W technice wykorzystywanej przez Hirayamę początkowo warstwa nukleacyjna jest osadzana z pul-



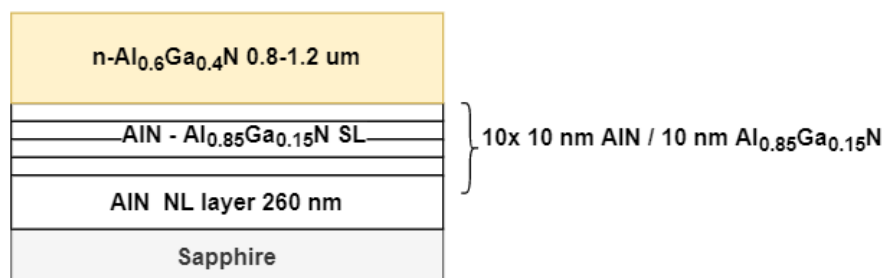
Rysunek 3.3. Schemat blokowy wygrzewanych warstw a) dwie warstwy AlN napylone na szafirze obrócone do siebie, b) warstwa napylonego AlN przykryta od góry szafirem [50]

sacyjnym przepływem amoniaku, po czym wzrost AlN przebiega z ciągłym przepływem amoniaku (rys. 3.4). Podczas całego wzrostu AlN zabieg ten powtarza się dwa razy. Ciągły przepływ gazu jest wykorzystywany dla źródła glinu, a pulsacyjnie zmienia się przepływ amoniaku. Metoda jest wykorzystywana do wzrostu buforu AlN o grubości około 3 μm w temperaturach 1200 – 1300°C. W wyniku metody MEE uzyskuje się monokryształ AlN bez pęknięć, o stałej polarności Al (+c) i z atomowo płaską powierzchnią.



Rysunek 3.4. Etapy wzrostu AlN metodą pulsacyjnego przepływu amoniaku [54].

Kolejną znaną techniką wykorzystywaną do redukcji gęstości dyslokacji w strukturze diody jeszcze na etapie warstwy buforowej jest zastosowanie supersieci. Periodyczna struktura supersieci jest zazwyczaj złożona z AlN i warstwy AlGaN o wysokim składzie glinu ~85% (rys. 3.5) [55]. Zadaniem supersieci jest zredukowanie naprężeń w całej strukturze, a w szczególności w kolejnej warstwie po buforze, którą może być n-AlGaN [32]. Supersieć działa jak bariera dla dyslokacji i przez to znacząco zmniejsza gęstość dyslokacji w kolejnych osadzanych warstwach [56].



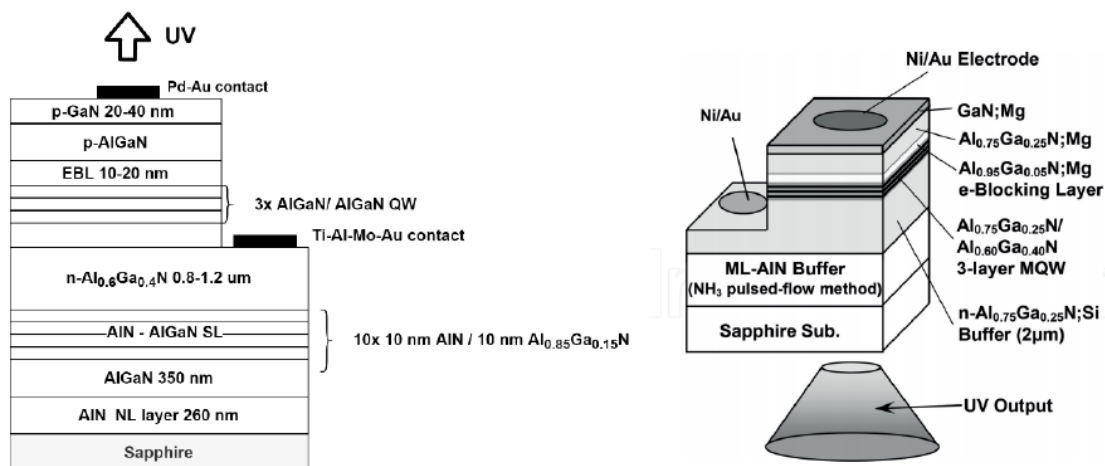
Rysunek 3.5. Schemat struktury z supersiecią (SL) złożoną z 10 powtórzeń AlN/Al_{0,85}Ga_{0,15}N.

Istnieje wiele sposobów na zredukowanie wpływu ograniczeń konstrukcyjnych diod UV-LED na ich sprawność zewnętrzną. Jednym z nich jest zmiana sposobu ekstrakcji promieniowania. Z punktu widzenia konstrukcji diody wyróżnić można diody emitujące promieniowanie z powierzchni - od góry (rys. 3.6 a)) oraz diody emitujące światło przez podłoże (od dołu) rys. 3.6 b) [57][58]. Obie te konfiguracje borykają się z podobnymi problemami dotyczącymi wykonania omowych kontaktów do warstw o przewodnictwie typu p, efektywnym wstrzykiwaniem oby typów nośników do obszaru złącza, efektami piezoelektrycznymi występującymi w omawianym układzie materiałowym czy małym przewodnictwem cieplnym podłoży alternatywnych (szafir). W przypadku konfiguracji diody emitującej od strony podłoża znacząco zredukowany jest wpływ reabsorbacji promieniowania w warstwach silnie domieszkowanych na typ p. Nie mniej jednak w tym przypadku konieczne jest uwzględnienie strat optycznych wynikających z obecności podłoża i stosunkowo grubych warstw buforowych. Również konieczne jest zastosowanie obustronnie polerowanego szafiru (podłoża).

Ponieważ na dzień dzisiejszy nie opracowano jeszcze kontaktów omowych do Al-GaN, w przypadku obu konfiguracji LED istotnym zagadnieniem jest zoptymalizowanie konstrukcji i sposobu osadzania kilkudziesięcionanometrowej (40-60 nm) warstwy pod-

3. Stan literaturowy

kontaktowej GaN, silnie domieszkowanej na typ p [24]. Na jej powierzchni wytwarza się metalowe kontakty np. niklowo-złote [59], palladowo-złote [60]. Warstwa p-GaN jest niezbędna do prawidłowego działania diody - uzyskania omowego charakteru złącza metal-półprzewodnik. Warstwy te, w przypadku diod emitujących od powierzchni, muszą wykazywać się również stosunkowo dużą przezrocznością w roboczym zakresie długości fali.



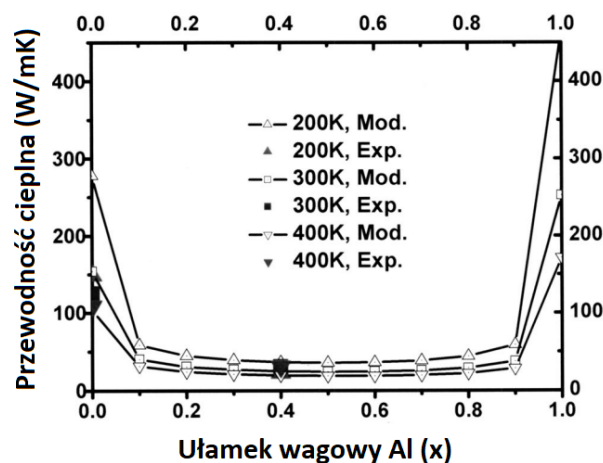
Rysunek 3.6. Schemat UV-LED emitującej światło z a) góry (schemat wzorowany na [60]) i b) przez podłoże [58].

Omawiając warstwę p-GaN kolejnym ważnym zagadnieniem jest desorpcja galu, która zachodzi z powierzchni warstwy podczas procesu chłodzenia, czyli podczas końcowego etapu osadzania struktury LED [44]. W wysokiej temperaturze, powyżej 950°C zachodzi proces tzw. trawienia GaN w warunkach, w obecności wodoru w reaktorze. W trakcie formowania się warstwy GaN w otoczeniu wodoru i amoniaku zachodzą dwa procesy: dekompozycja GaN przez wodór oraz desorpcja galu [61]. Są to procesy charakterystyczne dla GaN. W przypadku AlN w otoczeniu wodorowo-amoniakalnym nie zaobserwowano procesu desorpcji cząsteczek glinu w wysokiej temperaturze [62]. Desorpcja galu wpływa na grubość końcowej warstwy p-GaN oraz na jej charakterystyki elektryczne.

Struktury półprzewodnikowe są ważnymi materiałami z punktu widzenia zastosowań termoelektrycznych. Cienkie warstwy oraz struktury z supersieciami często są wykorzystywane w urządzeniach optoelektrycznych, fotowoltaice, tranzystorach oraz w termoelektrycznej konwersji energii. W półprzewodnikach ciepło jest przenoszone przez drgania sieci (fonony). Dla wspomnianych zastosowań ważnym parametrem jest charakterystyka termiczna wykorzystywanych materiałów. Jedną z metod wykorzystywanych do pomiarów przewodności cieplnej jest metoda 3ω opracowana przez Cahilla i jego współpracowników

[63]. Metodą 3ω można badać materiały objętościowe oraz cienkie warstwy. Wartości mierzonych parametrów przewodności cieplnej zmierzone dla cienkich warstw są o wiele mniejsze w porównaniu do wyników otrzymanych dla fragmentów objętościowych monokryształów np. warstwa krzemu o grubości 20 nm w temperaturze pokojowej ma pięciokrotnie mniejszą przewodność cieplną niż fragment monokrystalicznego krzemu [64]. Różnice w przewodności cieplnej wynikają z technologii wytwarzania cienkich warstw (naparowywanie, napyłanie), kiedy dochodzi do zanieczyszczeń, nieuporządkowania sieci, wakansów lub granic ziaren co w konsekwencji zmniejsza przewodność cieplną [65][66]. Wyniki teoretyczne obliczone dla stopów $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pokrywają się z danymi pomiarowymi [67] (rys. 3.7).

Odprowadzenie ciepła jest istotnym problemem dla układów elektronicznych. Struktury przyrządowe mogą być złożone z warstw materiałów o dobrej (GaN, AlN) i gorszej przewodności cieplnej (AlGaN), co wiąże się z zaburzeniem struktury krystalicznej na poziomie atomowym w stopach wieloskładnikowych (ang. disordered material). Prowadzone są badania w celu oceny wpływu konstrukcji struktur wielowarstwowych składających się z warstw wykonanych ze stopów wieloskładnikowych (ang. disordered material) jak i czystych związków półprzewodnikowych (ang. highly ordered materials) na przewodność cieplną tych struktur.



Rysunek 3.7. Zależność przewodności cieplnej od ułamka wagowego glinu w stopie $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Na wykresie zaznaczone są punkty pomiarowe oraz krzywe teoretyczne. [67].

Przewodność cieplna cienkich warstw wraz z supersieciami AlGaN/GaN jest anizotropowa, a jej zmierzona wartość jest inna wzdłuż i w poprzek płaszczyzny c [68]. Kolejnym

przykładem jest poprzeczne przewodnictwo cieplne supersieci GaN/AlN, które maleje wraz ze zmniejszającą się grubością periodu oraz ze zmniejszającą się temperaturą [69]. Taki wynik jest związany z efektem rozpraszania fononów na granicach materiałów w supersieci i jest on mniej wyraźny, gdy grubość warstwy periodycznej jest większa, co prowadzi do wzrostu przewodności cieplnej [70]. W przypadku badań struktur trójskładnikowych z supersieciami AlGaN/GaN zmierzonych metodą 3ω dotychczas wyniki przedstawiono tylko w jednej publikacji (A. Filatova-Zalewska (Nanotechnology (2021) [68]), w której jako grupa badawcza braliśmy czynny udział.

4. Cel pracy

Głównym celem niniejszej pracy jest optymalizacja warunków wzrostu heterostruktur zawierających warstwy trójskładnikowych stopów $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ z dużą zawartością Al. Podjęta tematyka usprawnienia technologii heterostruktur na potrzeby konstrukcji diod LED pracujących w zakresie ultrafioletu związana jest z wieloma aspektami. Jak już niejednokrotnie wspomniano w pracy, warstwy GaN, a przede wszystkim AlN, charakteryzują się niedostateczną jakością strukturalną. Z tego powodu ciągle udoskonala się zarówno warunki osadzania jak i rozwiązania wspomagające (technika ELOG, strukturyzacja podłoży). Nie bez znaczenia pozostaje dopracowywanie konstrukcji przyrządów, w tym optymalizacja grubości poszczególnych warstw i badanie ich wpływu na charakterystyki wyjściowe przyrządów, badanie wpływu naprężeń strukturalnych na właściwości optyczne warstw aktywnych czy nawet na termodynamikę krystalizacji kolejno osadzanych części struktur przyrządowych. Optymalizacji również podlegają konstrukcje przyrządów w celu lepszej dyssypacji ciepła, a także sposób osadzania i domieszkowania warstw wprowadzających znaczące straty w wyniku reabsorpcji emitowanego przez przyrząd promieniowania. Wszystkie zabiegi optymalizacyjne i badania mają na celu zwiększenie sprawności przyrządów oraz zgłębienie wiedzy na temat właściwości struktur i materiałów, z których są one wykonane.

Z uwagi na mnogość aspektów usprawniania technologii struktur półprzewodnikowych, w ramach niniejszej rozprawy skupiono się na wybranych aspektach technologii struktur złożonych z trójskładnikowych stopów $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Zadania dotyczyły zarówno badań jakości materiałów jak i struktur, wykorzystanych sposobów charakteryzacji i weryfikacji technologii, a także na aspektach dotyczących konstrukcji wytwarzanych heterostruktur. W nawiązaniu do tego zdefiniowano cele szczegółowe pracy:

- przeprowadzenie analizy wpływu jakości warstw buforowych AlN na właściwości warstw AlGaN,
- wykonanie badań kalibracyjnych stanowiska MOVPE – wpływu warunków wzrostu na parametry warstw AlGaN,
- weryfikację technik oznaczania koncentracji defektów w osadzonych warstwach i strukturach,

4. Cel pracy

- zbadanie wpływu warstw pośrednich AlGa_N na wzrost cienkich warstw przypowierzchniowych Ga_N,
- zbadanie wpływu czynników konstrukcyjnych heterostruktur na ich przewodność cieplną,
- zbadanie wpływu czynników konstrukcyjnych heterostruktur na właściwości emisyjne studni kwantowych.

Wszystkie z wymienionych celów szczegółowych zawierają się w treści celu głównego, jakim jest optymalizacja warunków wzrostu heterostruktur zawierających warstwy AlGa_N z dużą zawartością Al, a ich realizacja ma znaczący wkład w zrozumienie mechanizmów wzrostu struktur, a także jest niezbędna do zoptymalizowania struktur LED pracujących w zakresie promieniowania UV.

5. Metodyka

Wymiary charakterystyczne struktur półprzewodnikowych, które są wykorzystywane w optoelektronice i elektronice, są rzędów mikrometrów i nanometrów, w związku z tym ich charakteryzacja wymaga zaawansowanej i specjalistycznej analizy. Do określenia morfologii i jakości strukturalnej używane są wysokorozdzielcze mikroskopy elektronowe. Do badań jakości struktury krystalicznej stosuje się dyfraktometr promieniowania rentgenowskiego. W niniejszej części zostanie przedstawiona metodyka, którą użyto do charakteryzacji osadzonych struktur będących przedmiotem tej pracy. Charakteryzację częściowo wykonano samemu albo we współpracy z wymienionymi naukowcami.

5.1. Identyfikacja defektów strukturalnych w wyniku selektywnego trawienia mokrego

Określenie gęstości defektów jest ważnym punktem w charakteryzacji warstw epitaksjalnych i do ich szacowania najczęściej wykorzystywane jest trawienie chemiczne. Metody chemiczne charakteryzują się prostą procedurą eksperymentalną, niskim kosztem oraz możliwością ich zastosowania niezależnie od rozmiaru i kształtu próbki. Wadą eksperymentalną jest dość częste niedoszacowanie liczby defektów, które może wynikać: ze zbyt niskiej temperatury trawienia; źle dobranego czasu trawienia; odstępnej mieszaniny zasad, która zaabsorbowała wodę z otoczenia; nierównomiernej izolacji mieszaniny eutektycznej warstwą tlenku magnezu – stopiona mieszanina może się przelać poza obszar wyznaczony do trawienia oraz z artefaktów widniejących na obrazach skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) – wtedy trudno policzyć defekty w wyznaczonym obszarze.

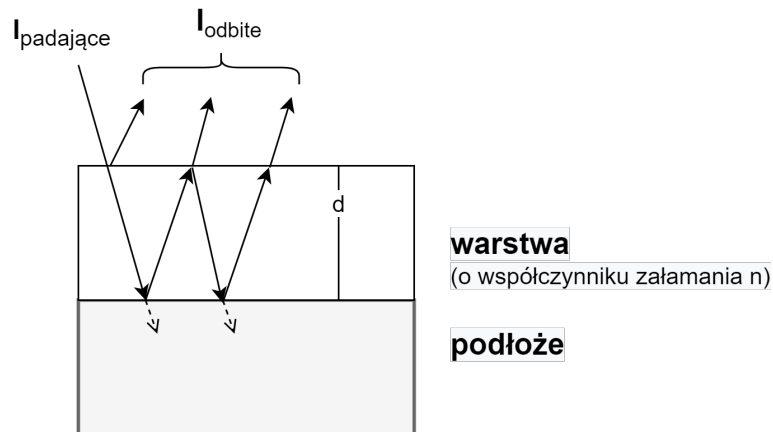
AlGaN bardzo trudno, a przynajmniej w niezauważalnym stopniu trawi się na moko przy użyciu kwasów i zasad. Jednak trawienie tego materiału następuje znacznie efektywniej w okolicach defektów strukturalnych, czyli w miejscach, gdzie obniżona jest siła wiązań kowalencyjnych w kryształach. Metoda selektywnego trawienia DSE (ang. Defect-Selective Etching) polega na trawieniu materiału na powierzchni próbki. Ponieważ miejsca zdefektowane trawią się znacznie szybciej niż pozbawione defektów, na strawionej powierzchni obserwuje się tzw. jamki trawiące (etch. pits). Jest to selektywne trawienie, ponieważ powierzchnia materiału silnie reaguje w kontakcie z reagentem tylko w miejscu, gdzie są defekty, pozostawiając resztę materiału niestrawioną. W celu analizy powierzch-

nię danej próbki należy strawić, następnie zobrazować i na podstawie zdjęć oszacować gęstość defektów. W tej metodzie można używać zarówno kwasów jak i zasad. Za pomocą metody mokrego trawienia można również określić polarność warstwy epitaksjalnej. To, która strona osadzanego kryształu polarnego (azotowa czy galowa) jest uzyskiwana od wierzchniej strony, można zdefiniować, wykonując trawienie danej próbki. Trawiąc GaN przy użyciu wodorotlenku potasu (w temperaturze 90°C przez 45 min), na stronie azotowej pojawią się heksagonalne piramidy. Z kolei powierzchnia strony galowej poddana działaniu tej silnej zasady będzie gładka i nie ulegnie procesowi trawienia [71]. Trawienie chemiczne jest użyteczną metodą oceniającą jakość materiału i może być stosowane jako alternatywa dla czasochłonnej oraz mocno punktowej techniki wyznaczania dyslokacji za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

Wykonane w ramach pracy warstwy epitaksjalne weryfikowano pod względem ich jakości strukturalnej za pomocą metody DSE. W sposób chemiczny trawiono defekty za pomocą mieszaniny eutektycznej złożonej z połączenia dwóch zasad: wodorotlenku sodu (NaOH) i wodorotlenku potasu (KOH). Na środkową część próbki o wymiarze 1 x 1 cm leżącej na folii aluminiowej, nakładano mieszaninę eutektyczną, którą następnie obsypywano dookoła tlenkiem magnezu (MgO), w celu zapobieżenia późniejszemu wylaniu się roztopionej mieszaniny. Następnie całość umieszczano na rozgrzanej do 440°C płycie grzewczej i trawiono przez około 4,5 min. Wytrawione próbki obrazowano za pomocą SEM. Na podstawie zdjęć szacowano gęstość dyslokacji w materiale.

5.2. Reflektancja in-situ

Do odczytów reflektancji, czyli tzw. pomiary współczynnika odbicia RT (ang. reflectance-transients) w trakcie procesu epitaksji wykorzystywano program EpiTT. Polegały one na pomiarze natężenia odbitego światła od układu (którym było podłoże z warstwą) i były wykonywane dla jednej długości fali w funkcji czasu. Jeżeli rosnąca warstwa, chociaż częściowo, jest przezroczysta dla długości fali padającego światła, to pojawia się modulacja mierzonego sygnału. Zmiana w intensywności odbitego światła związana jest ze zjawiskiem interferencji. Padające światło jest częściowo odbijane od powierzchni warstwy, a inna część światła jest absorbowana przez warstwę. Na granicy warstwy z podłożem wiązka światła zostanie częściowo od niej odbita ku powierzchni, gdzie proces ten zostanie powtórzony (tzn. wiązka jest częściowo odbijana i częściowo opuszcza próbkę).



Rysunek 5.1. Schemat ilustrujący natężenie odbitego światła od rosnącej warstwy na podłożu.

Całkowita intensywność światła odbitego jest określona przez superpozycję wszystkich odbitych wiązek. Pomiędzy wiązkami odbitymi, które są zgodne w fazie, nastąpi zjawisko interferencji konstruktywnej, natomiast gdy odbite wiązki są w przeciwnych fazach, zachodzi zjawisko interferencji destruktywnej. Zjawisko interferencji prowadzi do modulacji natężenia odbitego światła tzw. oscylacji Fabry-Perot. Natężenie odbitego światła zależy od grubości rosnącej warstwy, długości fali światła oraz współczynnika załamania warstwy. Konstruktywna interferencja i maksymalne odbicie światła wystąpią, w przypadku gdy różnica dróg optycznych pomiędzy dwoma wiązkami będzie równa parzystej liczbie długości fali: $2nd = m\lambda$. Dla interferencji destruktywnej i minimalnego odbicia różnica dróg optycznych pomiędzy dwoma wiązkami będzie równa nieparzystej liczbie długości fali światła: $2nd = (m+1/2)\lambda$. Na podstawie przebiegów oscylacji Fabry-Perot zilustrowanych na rys. 5.1 można wyznaczyć grubość rosnącej warstwy. Ponieważ grubość warstwy podczas procesu epitaksjalnego rośnie w sposób ciągły, również można wyznaczyć szybkość wzrostu rosnącej warstwy (grubość podzielona przez czas), ze wzoru:

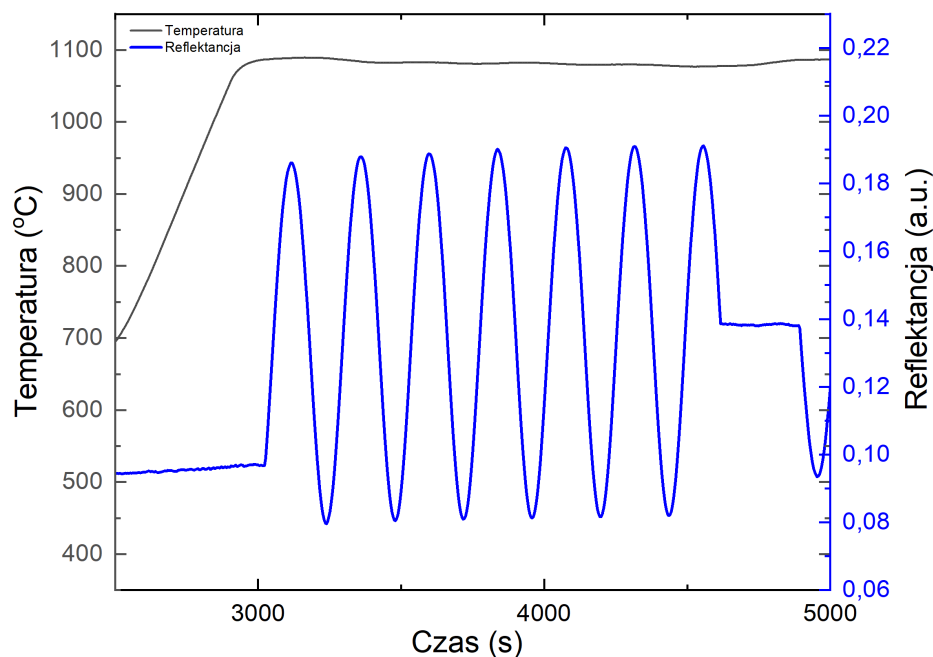
$$R_{\max} : r \cdot t = m\lambda/2n$$

$$R_{\min} : r \cdot t = (m + 1/2)\lambda/2n$$

gdzie:

n – współczynnik załamania, d – grubość warstwy, m – liczba parzysta, r – szybkość wzrostu, R_{\max} – maksymalna reflektancja, R_{\min} – minimalna reflektancja.

Reflektancja optyczna była mierzona w czasie rzeczywistym w trakcie wzrostu każdej osadzonej struktury. Odpowiednią długość fali światła diody laserowej dobierano do analizy procesu dla różnych materiałów tzn. dla AlN, AlGaIn wybierano 405 nm, a dla GaN



Rysunek 5.2. Przebieg refleksyjności i temperatury podczas wzrostu AlN.

633 nm. Na rys. 5.2 przedstawiono przykład przebiegu refleksyjności i temperatury podczas wzrostu warstwy AlN.

W oprogramowaniu EpiTT definiowano parametry wzrostu przebiegającego procesu. Jako podłoże definiowano szafir, wybierano obszar oscylacji, którego parametry miały być wyznaczone i definiowano typ warstwy ze współczynnikiem załamania światła, który był dostępny w bazie programu. Wynikiem końcowym było dopasowanie oscylacji obliczonych przez program do zmierzonych i obliczenie tempa wzrostu. Podczas wzrostu każdej struktury za pomocą systemu EpiTT notowano pomiary temperatury i refleksyjności jednocześnie. Pomiary refleksyjności służą również do korekcji emisyjności próbki w celu zwiększenia dokładności pirometrycznego odczytu temperatury.

5.3. Dyfrakcja rentgenowska

W pomiarach dyfrakcji rentgenowskiej do badania struktury krystalicznej cienkich warstw epitaksjalnych wykorzystywane jest promieniowanie rentgenowskie o długości fali około 1,5 Å. Podstawą dyfrakcji jest prawo Bragga, które mówi, że różnica dróg dla

promieni odbitych od sąsiednich płaszczyzn atomowych musi być równa całkowitej wielokrotności długości fali i musi spełniać warunek pozytywnej interferencji (rys. 5.3).

$$2d \sin(\theta_B) = n\lambda, n = 1, 2, 3 \dots (\text{maksima})$$

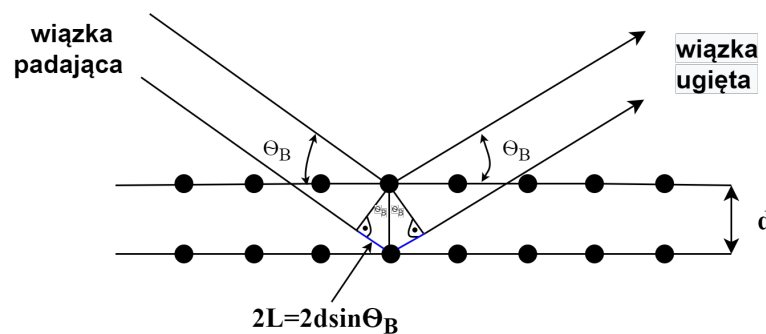
gdzie:

d – odległość pomiędzy płaszczyznami atomowymi

θ_B – kąt padania na płaszczyzny atomowe (równy kątowi odbicia)

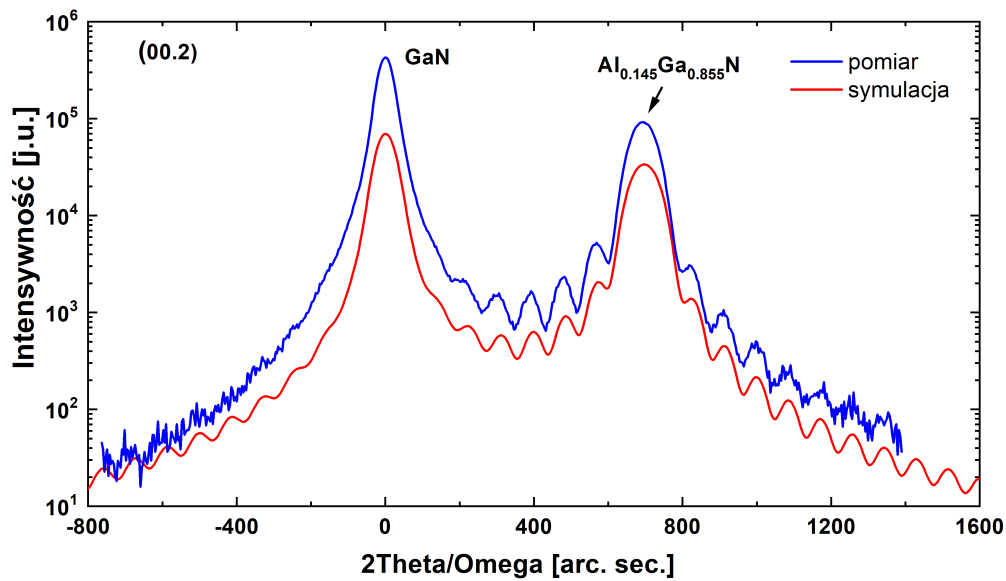
λ – długość fali promieniowania

n – liczba naturalna

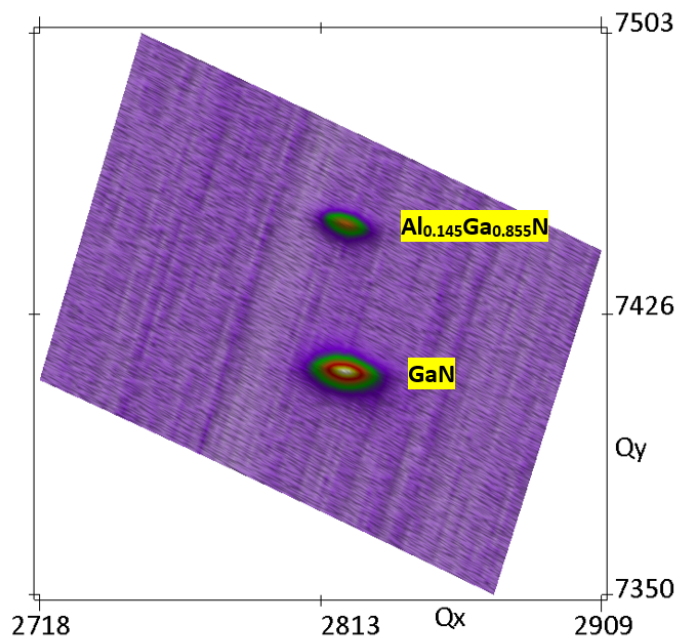


Rysunek 5.3. Schemat przedstawiający dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego na sieci krystalicznej (prawo Bragga).

Wysokorozdzielcza dyfrakcja rentgenowska HRXRD (ang. High Resolution X-Ray Diffraction) jest niezbędną techniką do określania parametrów strukturalnych warstw epitaksjalnych. Wynikiem pomiarów są krzywe dyfrakcyjne oraz mapy sieci odwrotnych RSM (ang. Reciprocal Space Maps) refleksów symetrycznych lub niesymetrycznych. W wyniku analizy pomiarów HRXRD można oszacować grubości warstw poszczególnych heterostruktur, ich składy oraz stopnie relaksacji względem podłoża. Badania XRD były niezbędne do określenia jakości krystalicznej osadzonych struktur. Pomiar XRD posłużyły do wyznaczenia składu chemicznego, naprężeń oraz grubości osadzonych materiałów. Osadzone struktury epitaksjalne GaN/AlGaN/Al₂O₃ były charakteryzowane na podstawie pomiarów refleksów (00.2), (01.5), (00.4) oraz (00.6) z wykorzystaniem wysokorozdzielczego dyfraktometru rentgenowskiego firmy PANalytical Empyrean wyposażonego w detektor Pixel 3D i goniometru planarnego. Wykorzystywanym źródłem jest lampa (Cu) o energii promieniowania $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1,540597 \text{ \AA}$. Analizy pomiarów dokonano w programie Epitaxy, w którym modelowano krzywe pomiarowe. Pomiar refleksów symetrycznych posłużyły do wyznaczenia grubości poszczególnych warstw oraz oceny ich jakości



Rysunek 5.4. Krzywa dyfrakcyjna zmierzona dla płaszczyzny (00.2) struktury AlGaIn/GaN osadzonej na szafirze. Na wykresie kolorem niebieskim oznaczono krzywą pomiarową oraz krzywą dopasowania teoretycznego (linia czerwona).



Rysunek 5.5. Mapa sieci odwrotnej zmierzona dla płaszczyzny (01.5) struktury AlGaIn/GaN osadzonej na szafirze.

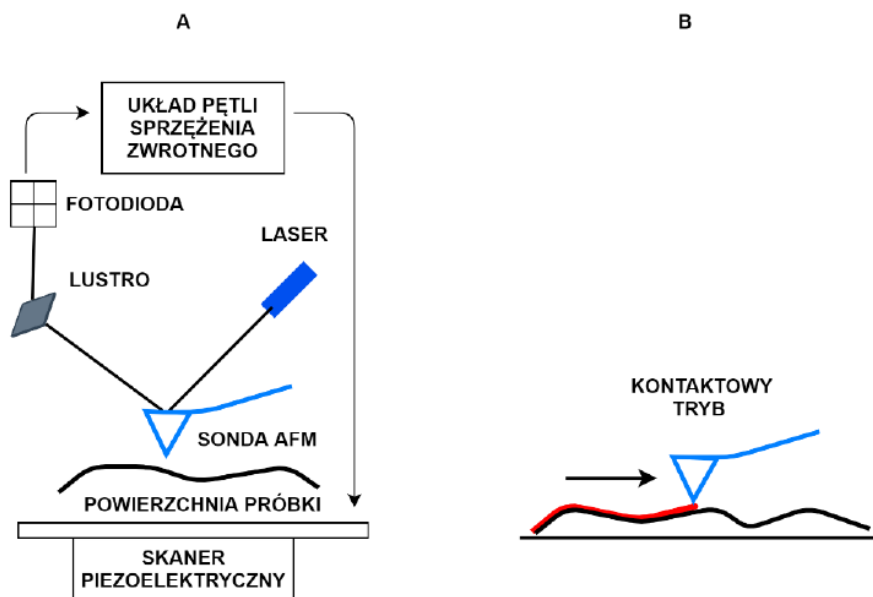
krystalicznej, na podstawie wyznaczonych szerokości połówkowych FWHM, (ang. Full Width and Half Maximum). Mapy sieci odwrotnych (RSM) z pomiarów refleksów asymetrycznych (01.5) posłużyły do wyznaczenia składów i naprężeń osadzonych struktur.

Rys. 5.4 ilustruje przykład krzywej dyfrakcyjnej (00.2) zmierzonej dla warstwy AlGaIn osadzonej na buforze GaN (linia niebieska) oraz dopasowanie modelu, w którym założono określoną grubość warstwy (linia czerwona), a mianowicie 385 nm. Z pomiaru refleksu niesymetrycznego (01.5) wyznaczono skład i stopień naprężenia (relaksację) warstwy (rys. 5.5). Podczas wyznaczania stopnia naprężenia warstw osadzanych na podłożu szafirowym zakładano, że warstwa buforowa, w tym przypadku GaN o grubości 2 μm jest w 100% zrelaksowana do podłoża szafirowego (a warstwa $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ o grubości 385 nm jest naprężona do bufora GaN w 83%). Osie Q_x , Q_y na mapach sieci odwrotnej na rys. 5.5 oznaczają współrzędne punktów w przestrzeni sieci odwrotnej [72]. Punkty można wyznaczyć z zależności $Q_{x,y} = \lambda/2d$ [72]. Pomiar, które opisano w pracy, zostały przeprowadzone w Laboratorium Badań Struktur i Właściwości Materiałów przez dr hab. J. Serafińczuka w Polskim Ośrodku Rozwoju Technologii (PORT), Sieci Badawczej Łukasiewicz.

5.4. Mikroskopia sił atomowych w badaniach morfologii powierzchni

Mikroskop sił atomowych AFM (ang. Atomic Force Microscopy) należy do grupy mikroskopów ze sondą skanującą, który jest używany do badania budowy i topografii powierzchni materiałów (przewodzących lub nieprzewodzących prądu elektrycznego). Wraz z mikroskopem tunelowym jest również nazywany mikroskopem bliskich oddziaływań. AFM jest wyposażony w dźwignię (belkę), na której końcu znajduje się ostrze pomiarowe. Podczas pomiaru pod wpływem sił oddziaływania pomiędzy atomami tworzącymi skanowaną powierzchnię a atomami ostrza analizowane jest ugięcie dźwigni. Ugięcie belki jest przetwarzane na sygnał prądowy za pomocą detektora, który jest potrzebny do utworzenia obrazu.

Rysunek 5.6 obrazuje schematycznie sposób działania mikroskopu sił atomowych. W kontaktowym trybie pracy mikroskopu ostrze jest w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią badanej próbki. Ten tryb pracy jest przeznaczony głównie dla twardych materiałów jak np. GaN. Podczas pomiaru belka będzie wychylana na niejednorodnościach powierzchni tzn. górach i dolinach. Używając AFM w kontaktowym trybie pracy można badać obrazy topograficzne ze stałą siłą nacisku ostrza, wtedy z obrazów można uzyskać informację na temat chropowatości powierzchni. W tym trybie pracy można również rejestrować obrazy zmiennej siły przy stałej wysokości, które cechuje duża zdolność rozdzielcza i kontrast. Badania morfologii powierzchni zostały przeprowadzone przy użyciu mikroskopii sił



Rysunek 5.6. Ilustracja sposobu pomiaru a) działania metody mikroskopii sił atomowych oraz b) kontaktowego trybu pracy.

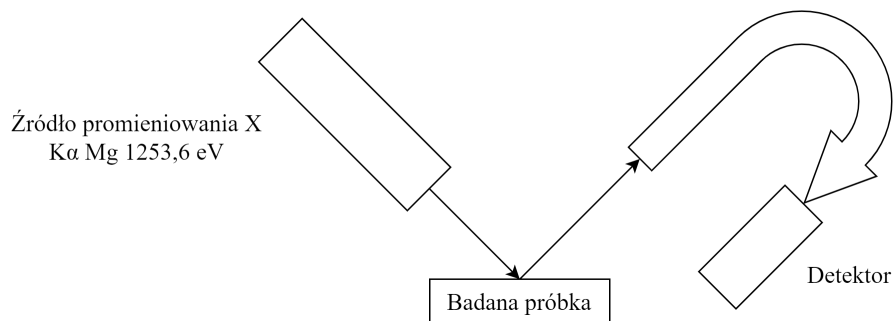
atomowych. Do pomiarów używano systemów firmy ScientaOmicron UHV i Bruker, w kontaktowym trybie pracy. Dla większości próbek do skanowania powierzchni standardowo był wybierany obszar $2 \times 2 \mu\text{m}$, dla którego wyznaczono chropowatość powierzchni RMS (ang. Root Mean Square). Przedstawione obrazy powierzchni scharakteryzowanych struktur w pracy zostały wykonane przez mgr D. Majchrzak w Laboratorium Materiałów Półprzewodnikowych (PORT).

5.5. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów

Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów XPS (ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy) jest oparta na zjawisku fotoelektrycznym. W metodzie tej badany materiał jest naświetlany miękkim promieniowaniem rentgenowskim w ultra wysokiej próżni. Źródłem promieniowania jest lampa rentgenowska z anodą Mg ($E = 1253,6 \text{ eV}$) lub Al ($E = 1486,6 \text{ eV}$). Pod wpływem naświetlania elektrony znajdujące się w nisko położonych poziomach energetycznych pierwiastków są emitowane, a ich energia kinetyczna i liczba są jednocześnie mierzone przez detektory. W wyniku tego wykryta liczby fotoelektronów w funkcji energii wiązania tworzy widmo XPS. Energia wiązania elektronów jest charakterystyczna dla danego pierwiastka, dlatego metoda ta jest wrażliwa na chemiczną naturę materiałów i pozwala na identyfikację pierwiastków znajdujących się w badanym materiale, określenie

ich koncentracji oraz analizę udziału poszczególnych pierwiastków w różnych wiązaniach. Ponadto ze względu silne oddziaływania fotoelektronów z materią, ich intensywność zmniejsza się wykładniczo wraz z głębokością od powierzchni, na której są tworzone, co oznacza, że XPS jest najbardziej wrażliwy na zewnętrzne procesy fotoemisji na poziomie atomowym, a więc jest metodą czułą powierzchniowo.

Do przeprowadzenia pomiarów techniką XPS wykorzystywana jest aparatura składająca się z: układu próżniowego, źródła promieniowania X, analizatora energii elektronów oraz detektora. Rysunek 5.7 przedstawia schemat aparatury wykorzystywany do badań XPS.



Rysunek 5.7. Schemat aparatury do badań pomiarów XPS.

Na potrzeby pracy technikę tą wykorzystano, w celu zbadania składu chemicznego powierzchni wyhodowanych warstw. Przede wszystkim metody XPS użyto w celu określenia stopnia zanieczyszczenia powierzchni warstwy GaN w obecność Al, w strukturach złożonych z GaN/AlGaN/AlN. XPS jest metodą czułą powierzchniowo i sygnał, który jest zebrany pochodzi z warstwy o grubości około $\sim 10 - 15$ nm (dla zastosowanej energii i badanych w pracy materiałów).

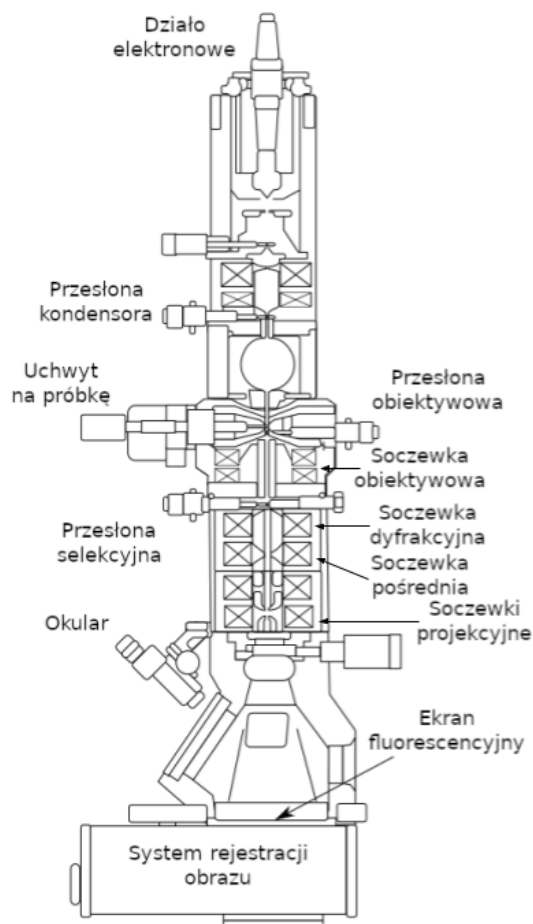
Pomiary XPS osadzonych struktur przeprowadzono w warunkach ultrawysokiej próżni. Do wzbudzenia atomów używano źródła $K_{\alpha} Mg = 1253,6 eV$. Próbki, po ich osadzeniu w MOVPE przetransportowano do komory analitycznej XPS będącej częścią klastra MBE, gdzie je oczyszczono w próżni poprzez wygrzewanie w temperaturze $800^{\circ}C$. Natomiast wszystkie widma XPS zebrano w temperaturze pokojowej. W pracy przytoczono wyniki pomiarów i analizę wyników struktur GaN/AlGaN/AlN wykonanych przez dr M. Grodzickiego oraz mgr D. Majchrzak z Laboratorium Materiałów Półprzewodnikowych (PORT).

5.6. Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Transmisyjna mikroskopia elektronowa TEM (ang. Transmission Electron Microscopy) jest metodą badawczą, w której do charakteryzacji materiałów wykorzystywana jest wiązka elektronów. Na rys. 5.8 przedstawiono poglądowy schemat budowy transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Dzięki wykorzystaniu wiązki elektronów przyspieszonej do dużej prędkości możliwe są duże powiększenia (5 000 000 razy). W dziale elektronowym, w wyniku termoemisji, wytwarzana jest wiązka elektronów. Długość fali elektronów zgodnie z równaniem de Broigle'a wynosi:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$

gdzie: h – stała Plancka, v – prędkość elektronu, m – masa elektronu, p – pęd elektronu.



Rysunek 5.8. Poglądowy schemat budowy transmisyjnego mikroskopu elektronowego [73].

Od różnicy potencjałów, która tworzy się pomiędzy katodą a anodą, czyli tzw. napięcia przyspieszającego, zależy energia kinetyczna elektronów. Po uwzględnieniu zależności

pędu od napięcia przyspieszającego: $p = \sqrt{2meU}$, będącego następstwem równości: $E_{kin} = eU = \frac{p^2}{2m}$ wzór na długość fali można zapisać zgodnie z równaniem:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}}$$

gdzie: h – ładunek elektronu, U – napięcie przyspieszające elektrony.

Stosując wysokie napięcia przyspieszające w mikroskopach elektronowych, należy uwzględnić poprawkę relatywistyczną [74]. Wtedy wzór na długość fali przyjmuje postać:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU(1 + \frac{eU}{2m_0c^2})}}$$

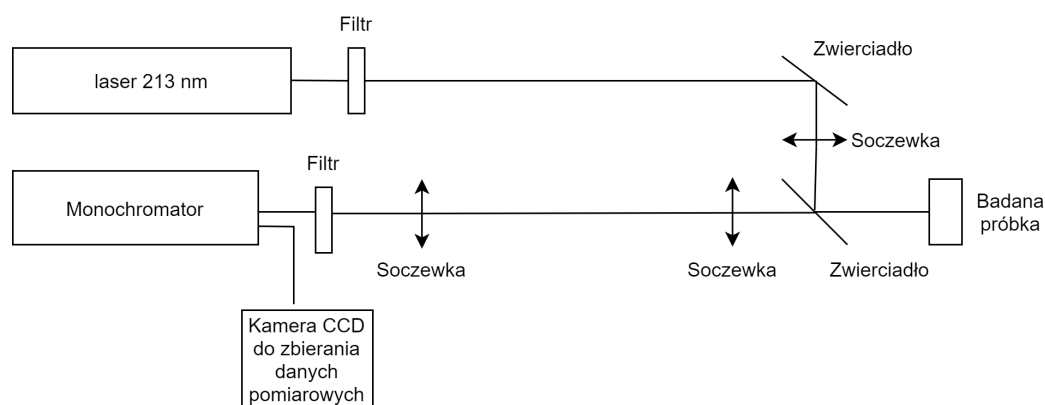
gdzie: m_0 – masa spoczynkowa elektronu, c – prędkość światła.

Im większe używane napięcie przyspieszające (100, 200, 300 kV), tym mniejsza długość fali [74]. Mniejsza długość fali pozwala na zwiększenie zdolności rozdzielczej mikroskopu (1,4 – 2,2 Å). Opuszczając, działło elektronowe wiązka elektronów jest skupiana przez soczewki elektromagnetyczne kondensora, która następnie jest skierowana na preparat. Wiązka elektronów po przejściu przez preparat przechodzi przez kolejne soczewki układu tj. soczewkę obiektywową, pośrednią i projekcyjną. Obraz powstaje na ekranie fluorescencyjnym. Pomiar odbywa się w warunkach bardzo wysokiej próżni ($10^{-4} - 10^{-5}$ Tr), aby zapewnić swobodną drogę elektronów w tzw. osi optycznej mikroskopu oraz aby uniknąć jonizacji resztek gazów. Transmisyjny mikroskop elektronowy dodatkowo może być wyposażony w detektor, który umożliwia analizę elektronów wtórnych, odbitych i przechodzących. W trybie skaningowo-transmisyjnym STEM (ang. Scanning Transmission Electron Microscopy) można obserwować grubsze próbki niż w mikroskopie transmisyjnym. Detektor rejestruje obrazy w jasnym i ciemnym polu. Do rejestracji obrazów w jasnym polu stosowany jest kontrast dyfrakcyjny, z kolei do w polu ciemnym wykorzystywane jest niekoherentne rozpraszanie. Elektrony w ciemnym polu są rozproszone pod większymi kątami i do ich rejestracji wykorzystywany jest detektor pierścieniowy HAADF (ang. High Angle Annular Dark Field). W celach weryfikacji grubości i jakości strukturalnej osadzonych struktur posłużył transmisyjny mikroskop elektronowy Titan G2 firmy FEI. Struktury zbadano w Laboratorium Badań Struktury i Właściwości Materiałów (PORT) przez dr Sandeepa Gorantłę. Większość obrazów wykonano w trybie skaningowej transmisyjnej

mikroskopii elektronowej – STEM, z detektorem HAAD (ang. High-Angle Annular Dark Field). Tryb STEM z detektorem HAAD używano dla poprzecznych przekrojów osadzonych struktur, co pozwalało na uzyskanie obrazów w ciemnym polu. Obrazy uzyskiwano przy ustawieniach mikroskopu: kącie zbieżności wiązki 21,4 mrad, kącie zbierania detektora w zakresie 50,5 – 200 mrad, napięciu przyspieszającym wiązkę 300 kV.

5.7. Fotoluminescencja

Zjawisko fotoluminescencji PL (ang. photoluminescence) polega na pochłonięciu kwantu promieniowania, tworząc ekscyton: parę elektron-dziura. Elektron z pasma walencyjnego przeskakuje do pasma przewodnictwa. Następnie nośniki ulegają rekombinacji spontanicznej. Energia wyemitowanego fotonu podczas rekombinacji odpowiada różnicy energii między pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa. Fotoluminescencja służy do charakteryzacji struktur półprzewodnikowych i jest jedną z metod nieniszczących. Dzięki niej można wyznaczyć przerwę energetyczną półprzewodników oraz ocenić jednorodność osadzonego materiału (defekty w warstwach epitaksjalnych mogą ujawnić się poprzez pasmo defektowe). Na rys.5.9 pokazano schemat układu pomiarowego wykorzystywanego do pomiarów fotoluminescencji struktur półprzewodnikowych.



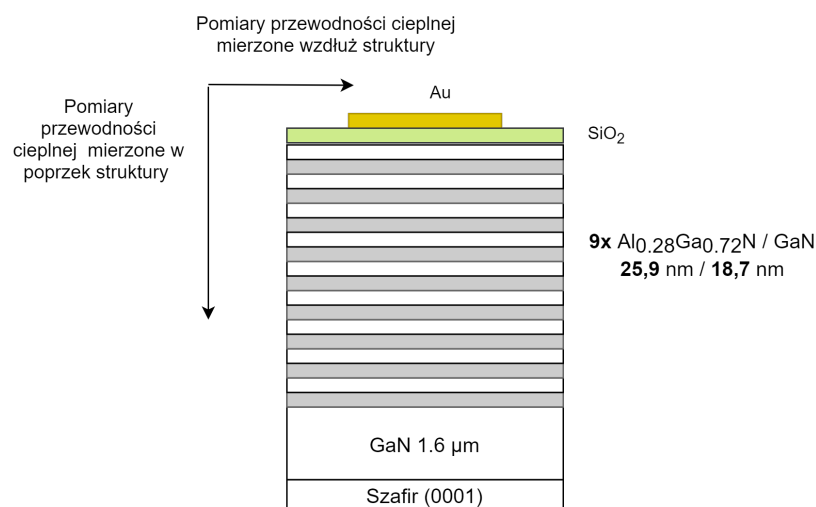
Rysunek 5.9. Schemat układu pomiarowego do pomiarów fotoluminescencji struktur półprzewodnikowych.

Jakość optyczna wyhodowanych struktur AlGaIn/AlN/Al₂O₃ była zbadana za pomocą pomiarów fotoluminescencji w temperaturze 15 K. Z kolei pomiary studni kwantowych GaN/AlGaIn osadzonych na buforze AlN przeprowadzono w warunkach 298 K. Do pomiarów struktur używano lasera wzbudzającego o długości fali 213 nm. Z pomiarów fotoluminescencji odczytywano energię fotonu dla położenia maksimum pików, intensywność

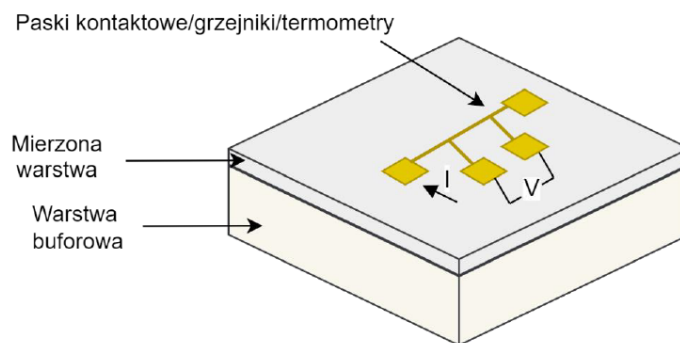
ność oraz szerokość połówkową piku. Pomiaru fotoluminescencji zostały zrealizowane przez mgr inż. E. Zdanowicz z Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej.

5.8. Metoda 3ω do badań przewodności cieplnej

Ważnym aspektem w przyrządach azotkowych jest przewodność cieplna z uwagi na duże prądy zasilania, małe sprawności i generację ciepła wewnątrz takich struktur. Jedną z metod wyznaczania przewodności cieplnej jest metoda 3ω . Metoda polega na wzbudzeniu termicznym próbki z częstotliwością ω za pomocą metalowego grzejnika i obserwacji odpowiedzi termicznej 3ω tego elementu (stąd nazwa metody). Przeprowadzenie pomiarów wymaga wykonania szeregu struktur referencyjnych i przygotowania ich wykorzystując techniki mikroelektroniczne. Pomiaru przewodności cieplnej struktur z supersieciami AlGa_{0,28}Ga_{0,72}N / GaN zrealizowano za pomocą metody 3ω . Częścią pomiarową i obliczeniową zajęła się grupa badawcza: prof. A. Jeżowski, dr A. Filatova-Zalewska oraz dr Z. Litwicki. Zmierzono przewodnictwo cieplne podłużne i poprzeczne wytworzonych struktur. Szczegółowy opis tej metody znajduje się w rozprawie doktorskiej A. Filatovej-Zalewskiej oraz w publikacji [75].



Rysunek 5.10. Schemat osadzonych struktur do badania przewodności cieplnej metodą 3ω z zaznaczoną warstwą SiO₂ oraz paskiem kontaktowym.



Rysunek 5.11. Schemat do badania przewodności cieplnej metodą 3ω z zaznaczonymi kontaktami.

Próbki ze strukturami periodycznymi i próbka referencyjna z warstwą $\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ osadzono na buforze GaN o grubości $1,6\ \mu\text{m}$ (rys. 5.10). Na powierzchni każdej próbki osadzono warstwę dwutlenku krzemu (SiO_2) o grubości $335\ \text{nm}$ za pomocą chemicznego osadzania z fazy gazowej przy użyciu plazmy PECVD (ang. Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition). Następnie na warstwę dielektryczną SiO_2 naparowano złote (Au) grzejniki (paski kontaktowe) o grubościach 3 i $20\ \mu\text{m}$, które ukształtowano za pomocą techniki litografii optycznej. Częścią związaną z technologią przetwarzania struktur półprzewodnikowych zajmowała się mgr inż. Katarzyna Opołczyńska z Laboratorium Materiałów Półprzewodnikowych (PORT). Paski kontaktowe pełnią funkcję grzejników i termometrów. Prąd zmienny płynący wzdłuż paska kontaktowego powoduje wydzielenie ciepła o częstotliwości 2ω oraz wzrost temperatury w próbce (rys. 5.11). Wzdłuż przewodu dokonuje się pomiaru trzeciej harmonicznej spadku napięcia $V_{3\omega}$, którą wykorzystuje się do wyznaczenia wzrostu temperatury paska kontaktowego. Te dane służą do obliczenia przewodności cieplnej próbek, zarówno wzdłuż jak i w poprzek struktur z supersieciami AlGaN/GaN.

6. Prezentacja wyników badań

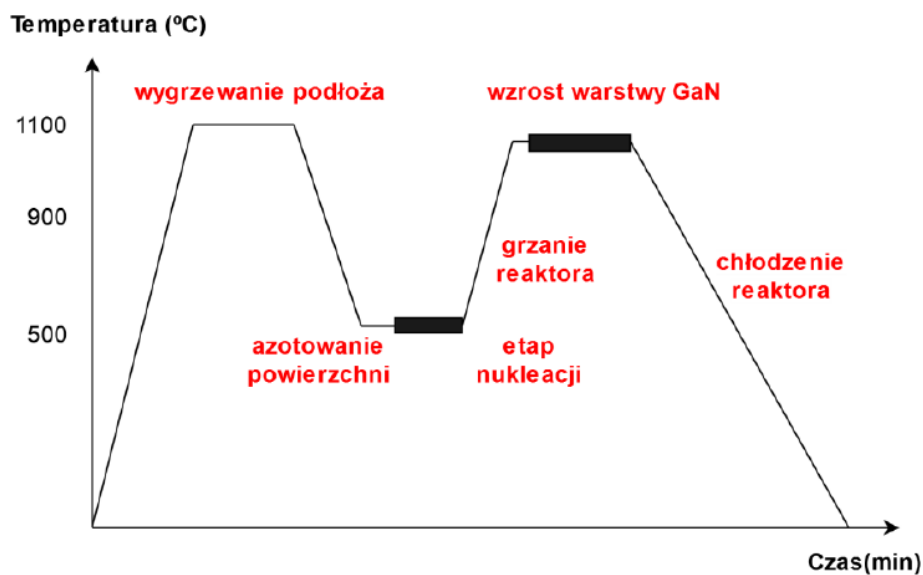
W pierwszym etapie realizacji pracy doktorskiej wytworzono warstwy GaN na podłożu szafirowym w celu uzyskania tarasowego wzrostu typu „step-flow”. Następnie opracowano warunki wzrostu bufora AlN oraz zbadano jego wpływ na jakość krystaliczną warstw AlGaN. Istotnym zagadnieniem do opracowania technologii warstw AlGaN z zawartością 60% glinu było zbadanie znaczenia warunków panujących wewnątrz reaktora MOVPE. W celu weryfikacji jakości krystalicznej wytworzonych warstw posłużono się metodą mokrego trawienia defektów. Następnie przeanalizowano wpływ roli naprężeń oraz desorpcji galu z powierzchni struktury w trakcie chłodzenia procesu. W celu uzyskania informacji na temat dyssypacji ciepła wytworzono struktury z supersieciami AlGaN/GaN. Zbadano również wpływ warstwy buforowej AlGaN na właściwości studni kwantowych GaN/AlGaN. Wyniki i analiza z powyżej eksperymentów została przedstawiona w kolejnych podrozdziałach.

6.1. Wzrost warstw GaN

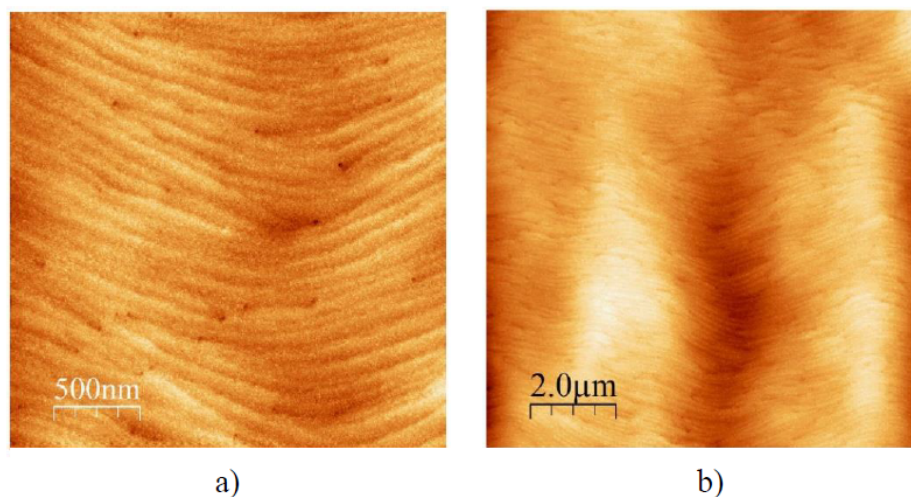
Warstwy GaN osadzono na jednostronnie polerowanym podłożu szafirowym o orientacji powierzchni c (00.1) i ścięciu $0,2^\circ$ – wzdłuż płaszczyzny m od płaszczyzny c. Na proces wzrostu składało się 6 kroków:

- przygotowanie podłoża poprzez wygrzewanie go w wysokiej temperaturze w atmosferze wodoru (1090°C),
- azotowanie powierzchni podłoża w obniżonej temperaturze (500°C),
- etap nukleacji (500°C),
- podgrzanie temperatury podłoża ($500^\circ\text{C} - 1080^\circ\text{C}$),
- wzrost warstwy GaN, ($1080^\circ\text{C} - 1090^\circ\text{C}$),
- etap chłodzenia ($1090^\circ\text{C} - 23^\circ\text{C}$).

Wymienione etapy wzrostu warstwy GaN są przedstawione w sposób graficzny na rys. 6.1. Osadzone metodą epitaksji warstwy GaN o grubości $2\ \mu\text{m}$ charakteryzują się płaską powierzchnią, a ich chropowatość wynosi $0,40\ \text{nm}$. Jak to widać na rys. 6.2 (obraz powierzchni wykonany za pomocą AFM) na ich powierzchni można zaobserwować dobrze zdefiniowane i jednorodne stopnie atomowe. Gęstość dyslokacji dla GaN wynosi $1,29 \times 10^9\ \text{cm}^{-2}$ i została oszacowana na podstawie metody selektywnego trawienia (DSE). Warstwę



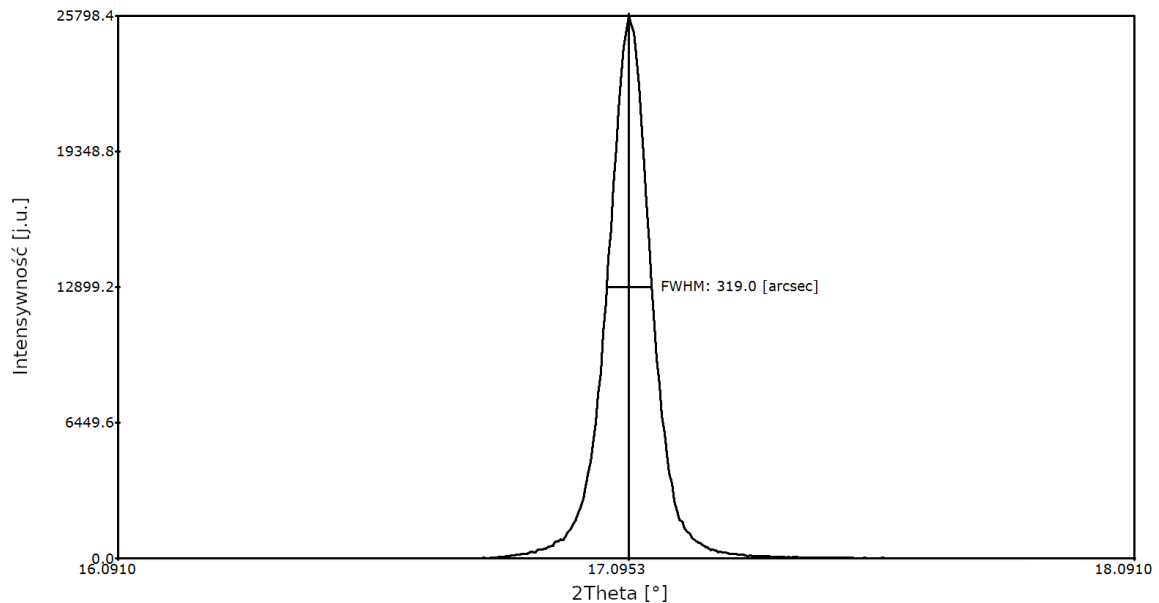
Rysunek 6.1. Profil zmian temperatury w czasie procesu osadzania warstwy GaN z zaznaczonymi etapami procesu.



Rysunek 6.2. Topografia materiału GaN o powierzchniach a) $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$ i b) $10 \times 10 \mu\text{m}$ zmierzona przy użyciu metody AFM w kontaktowym trybie pracy.

nukleacyjną wykonano z GaN. W literaturze przedmiotu do tworzenia warstwy nukleacyjnej w przypadku GaN wykorzystuje się AlN lub GaN [76]. Jakość krystaliczna osadzonej struktury była zadowalająco dobra, co stwierdzono na podstawie szerokości połówkowej piku pochodzącego z pomiarów krzywej dyfrakcyjnej od płaszczyzny (00.2), która wynosiła 319 arcsec (rys. 6.3). Typowe wartości FWHM zmierzone dla refleksu symetrycznego dla GaN, osadzanego metodą MOVPE na szafirze, mieszczą się w przedziale (300 – 350 arcsec) [77], a więc wartość uzyskana dla warstw wyhodowanych na potrzeby prezentowanej

rozprawy doktorskiej mieszczą się w tym zakresie i można zakwalifikować je jako dobre struktury pod względem krystalograficznym.



Rysunek 6.3. Krzywa dyfrakcyjna zmierzona od płaszczyzny (00.2) GaN z zaznaczoną szerokością połówkową.

6.2. Wpływ podłoża i rodzaju bufora na jakość strukturalną warstw AlGaN

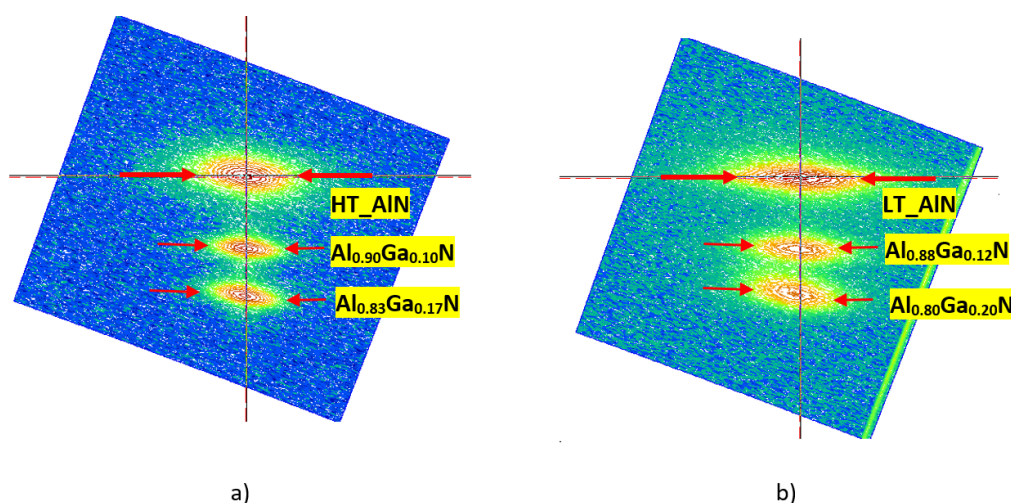
Bufor stanowi pierwszą ciągłą warstwę osadzoną na podłożu w procesie epitaksji. Pierwszą częścią bufora jest warstwa nukleacyjna, a zadaniem bufora jest eliminacja oraz zagrzebanie defektów strukturalnych będących wynikiem zrastania się ziaren wyrastających w poszczególnych miejscach krystalizacyjnych [78]. Do oceny jakości buforów AlN oraz ich wpływu na jakość strukturalną osadzonych na nich warstw AlGaN zaproponowano następujący eksperyment. Warstwy AlGaN osadzono na wysoko- i niskotemperaturowym buforze AlN. Do osadzania warstw buforowych wykorzystano dwie metody: metodę modulowanego przepływu amoniaku do wzrostu niskotemperaturowego buforu oraz metodę stałego przepływu amoniaku do wzrostu wysokotemperaturowego buforu AlN. W metodzie ze stałym przepływem przepływ amoniaku był ustawiony na 6,70 mmol/min, a stosunek grupy V/III wynosił 221. Podczas modulowanego przepływu przepływ amoniaku liniowo redukowano od wartości 4,06 mmol/min do 0,36 mmol/min. Warstwy buforowe AlN o grubości 0,9 μm osadzono na podłożu szafirowym o grubości 430 μm . Wysokotemperaturowy bufor AlN (HT_AlN) wyhodowano w temperaturze

6. Prezentacja wyników badań

Tabela 6.1. Relaksacja warstw AlGaN w zależności od składu, grubości i rodzaju (wysoko- i niskotemperaturowego) bufora AlN.

nr próbki	rodzaj bufora	grubość bufora AlN [nm]	FWHM bufora [arcsec]	grubość warstwy AlGaN [nm]	zawartość glinu w AlGaN [nm]	relaksacja warstw AlGaN [%]	FWHM warstwy AlGaN [arcsec]
P2	LT_AIN	900 ± 5	115.7 ± 0.1	0	0	0	0
P4				380 ± 5	88.0 ± 1.0	29.1 ± 0.1	124.2 ± 0.1
				350 ± 4	80.0 ± 1.0	32.9 ± 0.1	144.0 ± 0.1
P3	HT_AIN	900 ± 5	104.4 ± 0.1	0	0	0	0
P5				380 ± 6	90.0 ± 1.0	5.0 ± 0.1	146.6 ± 0.1
				350 ± 3	83.0 ± 1.0	9.3 ± 0.1	158.1 ± 0.1

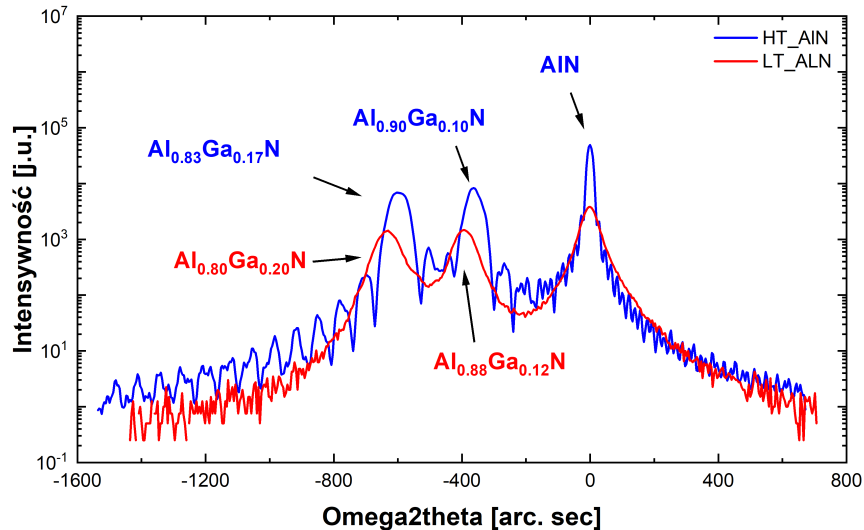
1250°C, a niskotemperaturowy (LT_AIN) w temperaturze 1100°C. Następnie na każdym z nich osadzono warstwy, stosując takie same warunki wzrostu. Elementem różniącym struktury była warstwa buforowa AlN. Tabela 6.1 przedstawia wyniki przeprowadzonego eksperymentu.



Rysunek 6.4. Mapa sieci odwrotnej zmierzona od płaszczyzny (01.5) struktur osadzonych na: a) buforze HT_AIN oraz b) LT_AIN.

W celu określenia jakości krystalicznej próbek wykorzystano technikę pomiarową XRD. W interpretacji pomiarów założono, że oba bufory AlN są w 100% zrelaksowane do podłoża szafirowego. Na mapie punktów przestrzeni odwrotnej przedstawionej na rys. 6.4 widoczne są różnice pomiędzy buforami HT_AIN i LT_AIN. Zarejestrowany sygnał jest węższy dla bufora HT_AIN (rys. 6.4 a) niż dla bufora LT_AIN (rys. 6.4 b), co może świadczyć o zwiększonej deformacji kryształu bufora osadzonego w niższej temperaturze (LT_AIN P2). Różnicę jakości krystalicznej buforów zanotowano przy wyznaczeniu szerokości połówkowej pików dyfrakcyjnych dla refleksu symetrycznego (00.2), która dla LT_AIN

wynosiła 115,7 arcsec (próbka P2), a dla HT_AlN 104,4 arcsec (próbka P3). Warstwy AlGaN osadzone na buforze LT_AlN (rys. 6.5, próbka P4) charakteryzują się niższym składem, większym stopniem relaksacji oraz lepszą jakością krystaliczną w porównaniu do warstw AlGaN osadzonych na buforze HT_AlN próbka P5.

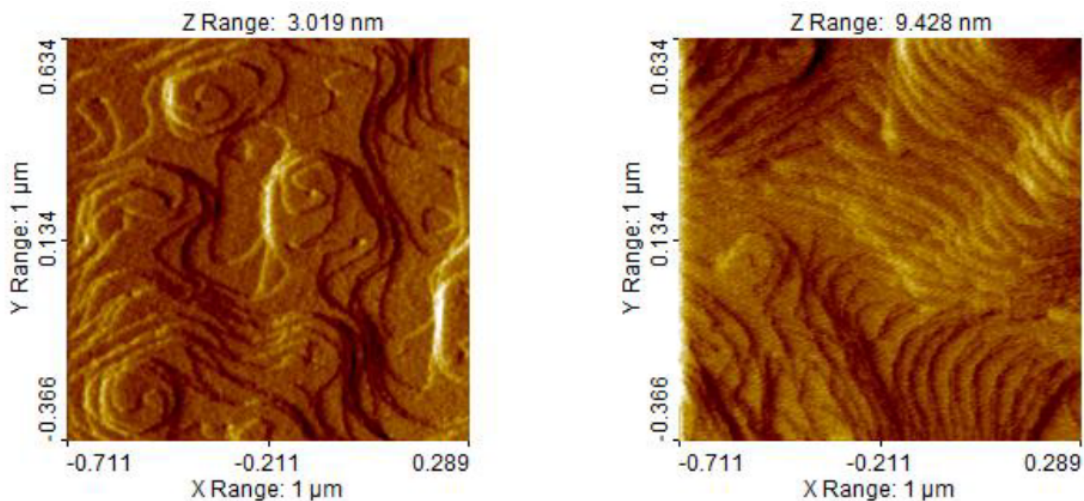


Rysunek 6.5. Krzywe dyfrakcyjne struktur AlGaN/AlN osadzonych na buforze wysokotemperaturowym HT_AlN (P5) oraz niskotemperaturowym LT_AlN (P4) zmierzone dla płaszczyzny (00.2).

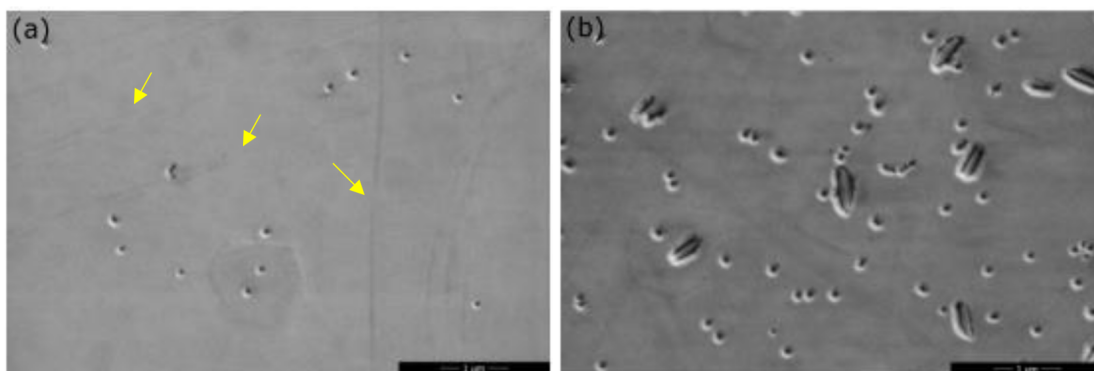
Topografię powierzchni określono za pomocą mikroskopu sił atomowych w trybie kontaktowym, w obszarze $1 \times 1 \mu\text{m}$ i pokazano na rys. 6.6. Powierzchnie obu próbek były jednorodne, jednak struktura osadzona na buforze LT_AlN charakteryzowała się wyższą wartością chropowatości (RMS = 1,68 nm) o 2,5 razy w porównaniu do struktury osadzonej na buforze HT_AlN (RMS = 0,68 nm).

Rysunek 6.7 przedstawia obraz powierzchni analizowanych próbek wykonany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego w powiększeniu 2500 razy. Na powierzchniach obu próbek widoczne są zagłębienia, które kształtem przypominają wytrawione otwory tzw. EP (ang. Etch Pits). Oznacza to, że na końcu procesu wzrostu, AlGaN jest chemicznie trawiony przez wodór w reaktorze. Na powierzchni również są widoczne nieregularne linie, które powstały w wyniku dyslokacji (zaznaczone kolorem żółtym). Powierzchnia próbki z LT_AlN ma kilkakrotnie więcej defektów niż powierzchnia próbki z HT_AlN. Obrazy zostały wykonane przez mgr D. Hluschenko z Laboratorium Badań Struktur i Właściwości Materiałów (PORT).

6. Prezentacja wyników badań



Rysunek 6.6. Obraz powierzchni struktur a) osadzonej na buforze HT_AlN oraz b) LT_AlN.

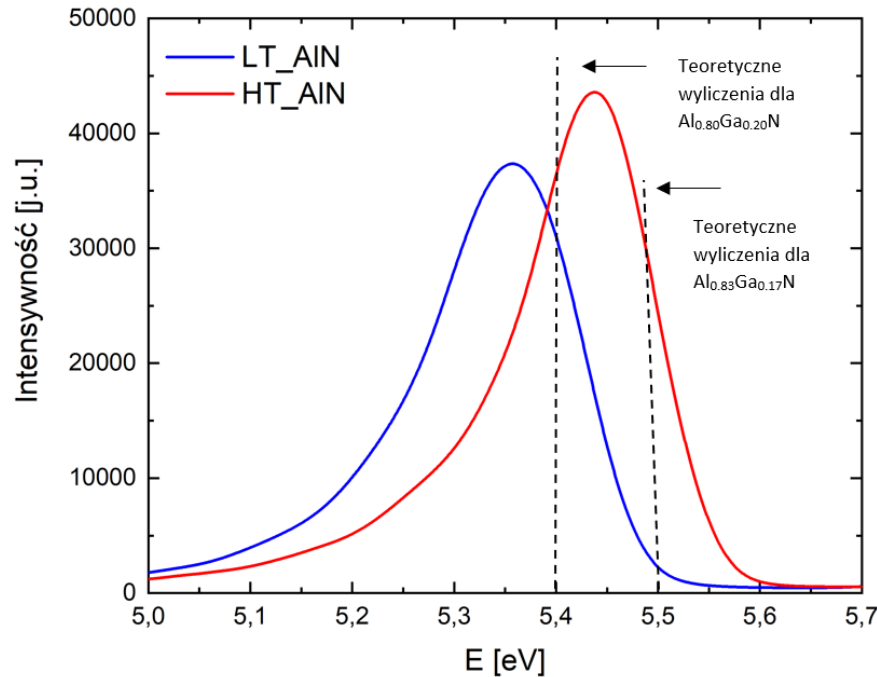


Rysunek 6.7. Obraz powierzchni warstw AlGaIn wykonany przy pomocy SEM: a) warstwa AlGaIn wchodząca w skład struktury osadzonej na buforze HT_AlN, b) warstwa AlGaIn w strukturze z buforem LT_AlN. Rysunek zaczerpnięty z publikacji D6.

Jakość optyczna obu próbek była zbadana za pomocą pomiarów fotoluminescencji w temperaturze 15 K. Uzyskane widmo fotoluminescencyjne jest zaprezentowane na rys. 6.8. Strukturę z wysokotemperaturowym buforem AlN (HT_AlN) charakteryzuje intensywniejszy oraz przesunięty w kierunku wyższych energii sygnał z maksimum przy 5,45 eV, w porównaniu z sygnałem z LT_AlN 5,35 eV. Na rysunku rys.6.8 zaznaczono linią przerywaną teoretyczne wartości położenia przerwy energetycznej dla $\text{Al}_{0,80}\text{Ga}_{0,20}\text{N}$ i $\text{Al}_{0,83}\text{Ga}_{0,17}\text{N}$. Dla wartości wyliczonych teoretycznie, które wynosiły 5,4 eV i 5,5 eV można było spodziewać się maksimum piku widm fotoluminescencji. W rzeczywistości wartości te są przesunięte ze względu na naprężenia występujące w strukturach.

Z porównania struktur HT_AlN z LT_AlN wynika, że ten pierwszy charakteryzuje się lepszą jakością krystaliczną, jednakże ze względu na zakres temperatury pracy użytego

reaktora (max. 1130° na powierzchni) jego osadzanie nie mogło być nadal kontynuowane. Bufor niskotemperaturowy LT_AlN spełnia wymagania dla otrzymywania bufora z dobrą strukturą krystaliczną, co ma swoje odzwierciedlenie w wynikach szerokości połówkowej warstw AlGaN osadzonych na LT_AlN. W związku z tym wszystkie struktury omawiane w pracy były osadzone na buforze niskotemperaturowym LT_AlN.



Rysunek 6.8. Wynik fotoluminescencji struktur osadzonych na buforze wysoko- i niskotemperaturowym, zmierzony w temperaturze 15 K.

PODSUMOWANIE

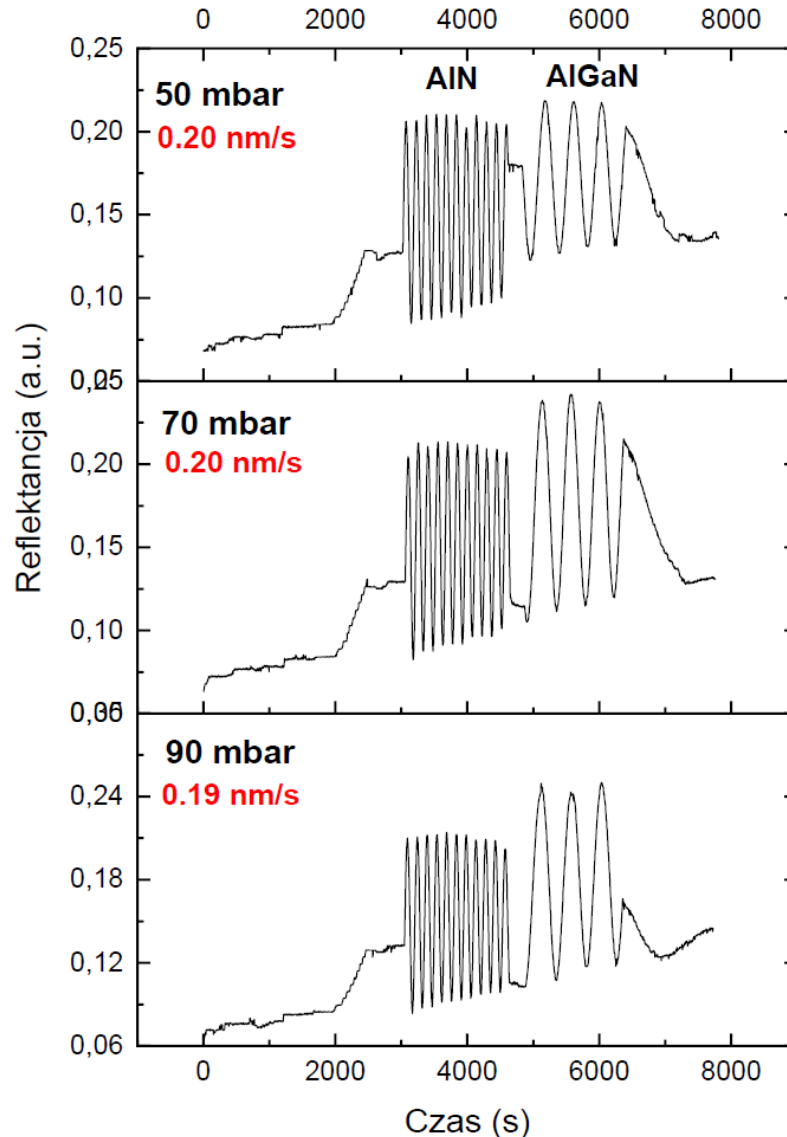
W powyższym podrozdziale przeanalizowano dwie metody wzrostu bufora AlN na podłożu szafirowym oraz jego wpływu na jakość osadzanych warstw AlGaN. Bufor AlN osadzony w wyższych temperaturach charakteryzował się wyższą jakością krystaliczną niż bufor osadzony w niższych temperaturach. Warstwy AlGaN osadzone na buforze wysokotemperaturowym charakteryzowały się gorszą jakością krystaliczną niż warstwy AlGaN osadzone na buforze niskotemperaturowym. Metoda modulowanego przepływu amoniaku może być z powodzeniem stosowana do wzrostu buforów AlN w niższych temperaturach. Ze względu na wymagania techniczne reaktora w dalszych etapach stosowano bufor niskotemperaturowy.

6.3. Wpływ warunków panujących wewnątrz reaktora na wzrost warstw AlGaIn

Wraz z terminem efektywność wzrostu warstw epitaksjalnych pojawia się pojęcie reakcji pasożytniczych, które są ubocznymi reakcjami chemicznymi podczas epitaksji w metodzie MOVPE. Miały one duży wpływ w kwarcowych reaktorach horyzontalnych, gdzie zaobserwowano wyraźną zależność wzrostu warstw w funkcji temperatury. Sądzono także, że zanieczyszczenia odkładające się na ścianach bocznych reaktora mogą mieć również wpływ na efektywność reakcji pasożytniczych. Uboczne reakcje chemiczne również prowadziły, do powstawania cząstek stałych utrudniając, przy tym kontrolę wzrostu i składu osadzanych warstw. Powszechną praktyką, dla reaktorów horyzontalnych, w celu wyeliminowania i redukcji niekorzystnych reakcji pasożytniczych było odseparowanie związków grupy III i V aż do miejsca osadzania na podłożu, używanie prekursorów trimetylowych zamiast trietylowych oraz wzrost w niskim ciśnieniu. Przedmiotem badań naukowców nad reakcjami pasożytniczymi stanowiły takie związki jak GaInAs [79], InP [80] oraz AlGaInN [81]. Dzięki eksperymentatorom pracującym nad tymi zagadnieniami nowoczesne oprzyrządowania MOCVD z reaktorem wertykalnym zostało dopracowane co do szczegółu, np. każde źródło materiału posiada osobną linię, a więc nie zachodzi mieszanie się gazów przed dostarczeniem ich na podłoże epitaksjalne. W nowoczesnych reaktorach w konfiguracji pionowej, pomimo tego, że efekt reakcji pasożytniczych jest o wiele bardziej zredukowany niż w przypadku reaktorów w konfiguracji poziomej, również przeprowadza się eksperymenty w tym zakresie, w których przedmiotem badań często stanowi AlGaIn [82][83]. W ramach prezentowanej pracy doktorskiej także podjęto się określenia wpływu warunków istniejących w MOVPE na jakość wzrastających warstw AlGaIn.

W celu realizacji postawionego zadania zostały przygotowane warstwy AlGaIn na niskotemperaturowym buforze AlN (LT_AlN). Częścią stałą i niezmienną we wszystkich próbkach stanowił bufor. Przeanalizowano zależności ilości glinu zawartego w warstwach AlGaIn od zmiany parametrów w reaktorze takich jak: ciśnienie i przepływ amoniaku. Warstwy AlGaIn osadzono w zakresie temperatury 1112 – 1075°C. Podczas badań, w których parametrem zmiennym było ciśnienie, jego wartość zmieniano co 20 mbar, zaczynając od wartości 50 mbar i kończąc na 150 mbar. Osadzono 6 warstw AlGaIn na buforze LT_AlN. Analizując wzrost struktur na podstawie wykresu reflektancji przedstawionym na rys. 6.9 zaobserwowano stopniowy spadek prędkości wzrostu warstw AlGaIn. Dla ciśnienia 50

mbar prędkość wzrostu warstwy $\text{Al}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{N}$ wynosiła 0,20 nm/s i wraz ze wzrostem ciśnienia do 150 mbar wielkość ta zmalała do wartości 0,14 nm/s. W tabeli 6.2 zebrano dane dotyczące eksperymentu, a mianowicie ilość przygotowanych próbek, przepływ ciśnienia, prędkość wzrostu, grubość warstw, zawartość glinu, stopień naprężenia warstw, grubość bufora oraz temperatura zmierzona na powierzchni warstw podczas procesu.



Rysunek 6.9. Wykresy refleksyjności zmierzone podczas wzrostu warstw $\text{Al}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{N}$ dla zmiennych wartości ciśnienia z uwzględnieniem zmiany tempa wzrostu. Warstwa buforowa AlN nie zmieniała swojego charakteru w eksperymencie.

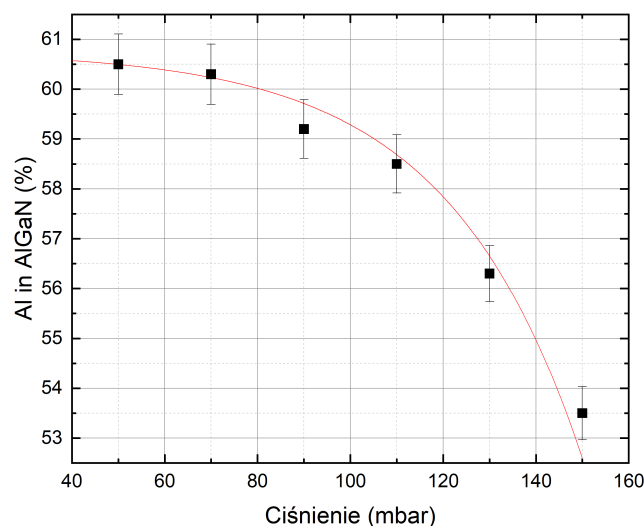
Zawartości glinu w warstwach AlGaN zostały wyznaczone za pomocą pomiarów XRD. Na rysunku 6.10 przedstawiono zawartość glinu w warstwie AlGaN w zależności od zmiany ciśnienia w reaktorze. Z wykresu można wywnioskować, że najwięcej glinu wbuduje się w

6. Prezentacja wyników badań

Tabela 6.2. Dane dotyczące zmiany tempa wzrostu warstwy AlGa_N podczas zmiany ciśnienia w reaktorze.

Nr próbki	struktura	NH ₃ [sccm]	ciśnienie [mbar]	tempo wzrostu [nm/s]	warstwa AlGa _N [nm]	glin w AlGa _N [%]	AlGa _N relaksacja [%]	bufor AlN [nm]	temp. na powierzchni podczas procesu [°C]
P16	AlGa _N /AlN	1200	50	0.20 ± 0.01	258 ± 6	60.0 ± 1.0	63.4 ± 0.1	970 ± 1	1112
P17			70	0.20 ± 0.01	300 ± 1	60.0 ± 1.0	40.0 ± 0.1	970 ± 1	1096
P18			90	0.19 ± 0.01	285 ± 3	59.0 ± 1.0	46.2 ± 0.1	971 ± 3	1076
P19			110	0.17 ± 0.01	300 ± 1	58.0 ± 1.0	43.0 ± 0.1	987 ± 7	1075
P20			130	0.16 ± 0.01	320 ± 8	57.0 ± 1.0	46.8 ± 0.1	987 ± 7	1074
P21			150	0.14 ± 0.01	294 ± 5	53.0 ± 1.0	55.1 ± 0.1	987 ± 7	1074

warstwę AlGa_N przy ciśnieniu 50 i 70 mbar. Zwiększając, ciśnienie w reaktorze obserwujemy, stopniową redukcję zawartości glinu w warstwę o kilka procent. Pomiedzy dwoma skrajnymi punktami ta różnica wynosi 7%. Istnieje korelacja pomiedzy wynikami otrzymanymi z eksperymentu z wynikami, które uzyskał Allerman wraz ze współpracownikami, którzy zaobserwowali, że oba parametry skład glinu oraz prędkość wzrostu maleją wraz ze wzrostem ciśnienia w reaktorze [84]. Grupy Kima i Chena również doszły, do podobnych wniosków, przeprowadzając eksperymenty z AlGa_N [85] [86] [87].



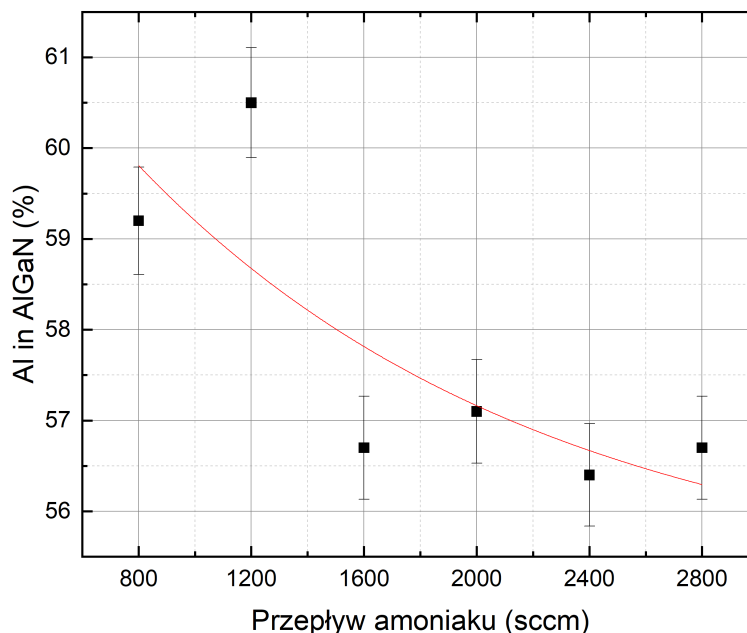
Rysunek 6.10. Zależność glinu zawartego w warstwie AlGa_N od zmiany ciśnienia. Wyższe ciśnienie powoduje mniejsze wbudowywanie się atomów glinu w warstwę AlGa_N.

Drugi eksperyment polegał na zachowaniu stałego ciśnienia w reaktorze, a parametrem zmiennym był przepływ amoniaku. Wzrost warstwy AlGa_N rozpoczęto z przepływem amoniaku o wartości 800 sccm. W zastosowanym przepływie amoniaku (od 800 do 2800

Tabela 6.3. Dane dotyczące zmiany prędkości wzrostu warstwy AlGa_N podczas zmiany przepływu amoniaku w reaktorze MOVPE.

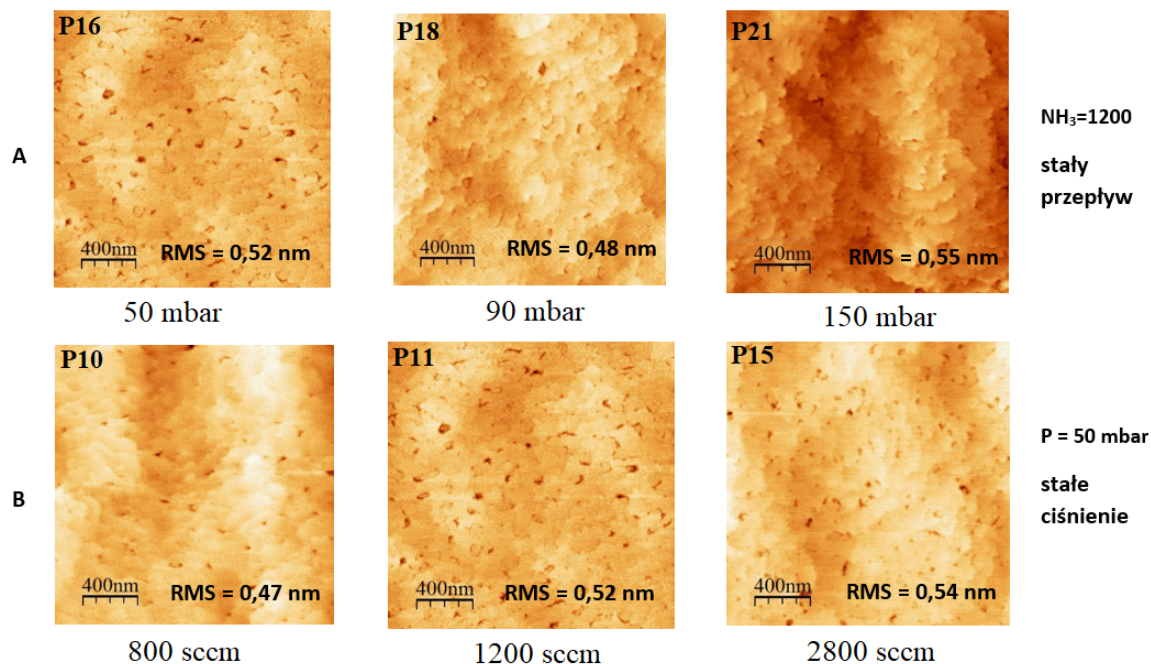
Nr próbki	struktura	NH ₃ [sccm]	ciśnienie [mbar]	tempo wzrostu [nm/s]	warstwa AlGa _N [nm]	glin w AlGa _N [%]	AlGa _N relaksacja [%]	bufor AlN [nm]	temp. na powierzchni podczas procesu [°C]
P10	AlGa _N /AlN	800	50	0.23 ± 0.01	304 ± 3	59.0 ± 1.0	43.2 ± 0.1	987 ± 7	1075
P11		1200		0.20 ± 0.01	258 ± 7	60.0 ± 1.0	63.4 ± 0.1	970 ± 1	1112
P12		1600		0.22 ± 0.01	302 ± 5	57.0 ± 1.0	55.0 ± 0.1	987 ± 7	1073
P13		2000		0.22 ± 0.01	308 ± 2	57.0 ± 1.0	41.9 ± 0.1	987 ± 7	1078
P14		2400		0.21 ± 0.01	300 ± 4	57.0 ± 1.0	54.8 ± 0.1	987 ± 7	1078
P15		2800		0.22 ± 0.01	300 ± 1	57.0 ± 1.0	54.0 ± 0.1	987 ± 7	1077

sccm) podczas pomiarów reflektancji warstw AlGa_N zaobserwowano, że tempo wzrostu i zmiana składu były prawie o połowę mniejsze niż dla zmiany z ciśnieniem. Tempo wzrostu wahało się między 0,23 nm/s a 0,20 nm/s, a skład zmienił się od wartości 60 do 57% Al. W tabeli 6.3 zebrano dane z przeprowadzonego eksperymentu m.in. ilość przygotowanych próbek, przepływ amoniaku (NH₃), prędkość wzrostu, grubość warstw, zawartość glinu, stopień naprężenia warstw, grubość bufora oraz temperatura zmierzona na powierzchni warstw podczas procesu. Temperatura zmierzona na powierzchni podczas wzrostu warstw wahała się w granicach 1075 – 1112°C.

**Rysunek 6.11.** Zależność ilości glinu w warstwie AlGa_N od zmiany przepływu amoniaku podczas wzrostu warstwy.

6. Prezentacja wyników badań

Z zależności zawartości glinu w warstwie AlGaN od przepływu amoniaku pokazanej na rys. 6.11 można wywnioskować, że największa liczba Al wbudowuje się do warstwy przy przepływie 1200 sccm. Wzrost przepływu amoniaku obniża wbudowywanie się glinu w warstwę. Zawartość glinu spada o 3 – 4% przy wyższych przepływach, a tylko o 1% przy zastosowaniu niskiego przepływu 800 sccm.



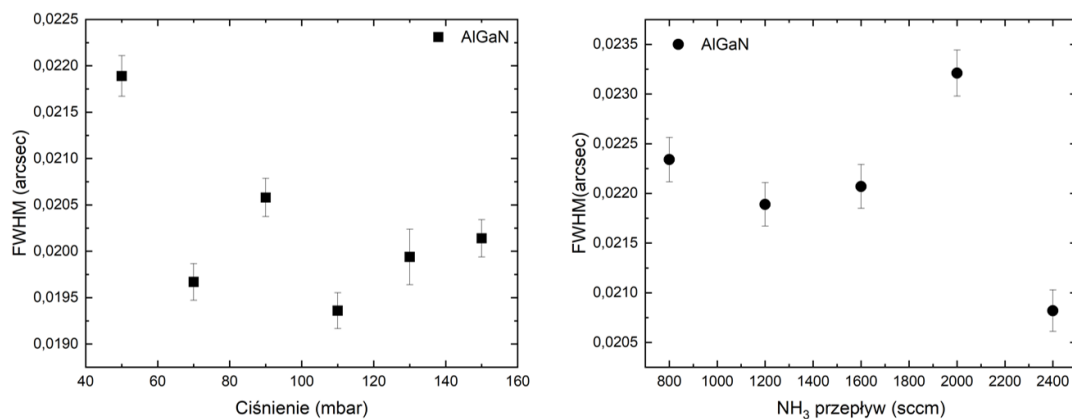
Rysunek 6.12. Pomiary chropowatości powierzchni zmierzone przy użyciu techniki AFM. Obszar zmierzonej powierzchni wynosił 2 x 2 μm , A - próbki ze stałym przepływem amoniaku, B - próbki ze stałym ciśnieniem.

Na rysunku 6.12 przedstawiono topografię powierzchni próbek AlGaN określonej przy użyciu metody AFM w trybie kontaktowym. Do porównania wybrano po 3 próbki z każdego eksperymentu. Próbki o zmiennym ciśnieniu zaprezentowano w wierszu A) 50 mbar, 90 mbar, 150 mbar. Z kolei próbki o zmiennym przepływie amoniaku zaprezentowano w wierszu B) 800 sccm, 1200 sccm, 2800 sccm. Powierzchnie wszystkich osadzonych struktur charakteryzują się niskimi wartościami współczynnika chropowatości RMS. Na powierzchni próbki P16 osadzonej w ciśnieniu 50 mbar widoczne są liczne dziury, które zanikają wraz ze wzrostem ciśnienia dla próbek osadzanych w ciśnieniu 90 (P18) i 150 mbar (P21). Powierzchnia próbki P21 osadzonej w ciśnieniu 150 mbar przypomina wzrost typu step-flow. Wzrost przepływu amoniaku wpływa niekorzystnie na powierzchnię warstwy AlGaN, ponieważ zwiększa jej chropowatość. Jednakże w obu przypadkach topografia

powierzchni próbek jest płaska i chropowatości są rzędów 0,50 nm, co w przypadku warstw AlGa_N z zawartością glinu od 53 do 60% jest dobrym wynikiem.

Największą wartością szerokości połówkowej cechuje się próbka osadzona w ciśnieniu 50 mbar (rys. 6.13). Najszerszy pik w pomiarach XRD wskazuje, że jest to najgorsza próbka pod kątem struktury krystalicznej. Ten wynik uzupełnia wynik uzyskany przy pomocy pomiarów AFM, na którym powierzchnia próbki zawiera otwory i nie jest w pełni ustrukturyzowana. Najmniejszą wartością szerokości połówkowej charakteryzuje się próbka, którą osadzono przy ciśnieniu 110 mbar.

Przepływ amoniaku w zakresie od 800 do 1600 sccm znacząco nie zmienia wartości FWHM pików warstwy AlGa_N. Wzrost przepływu do 2000 sccm pogarsza strukturę próbki, natomiast dalszy wzrost przepływu do wartości 2800 sccm wpływa na polepszenie struktury krystalicznej warstwy AlGa_N.



Rysunek 6.13. Wyniki zmiany wartości szerokości połówkowej - FWHM pików pochodzących od warstw AlGa_N w zależności od zmiany ciśnienia i przepływu amoniaku.

PODSUMOWANIE

W powyższym podrozdziale opisano wpływ zmiany parametrów w reaktorze tj. ciśnienia oraz przepływu amoniaku podczas wzrostu warstw AlGa_N na zawartość glinu. W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano charakterystyki, które pozwoliły wyznaczyć poprawki dla wzrostu warstw. Wyższe ciśnienie (powyżej 110 mbar) powoduje mniejsze wbudowywanie się atomów glinu w warstwę. Wyższy przepływ azotu od wartości 800 sccm, początkowo również powoduje zmniejszenie wbudowywania się atomów glinu, ale przy przepływie powyżej 1200 sccm następuje stabilizacja składu. Zmiana parametru

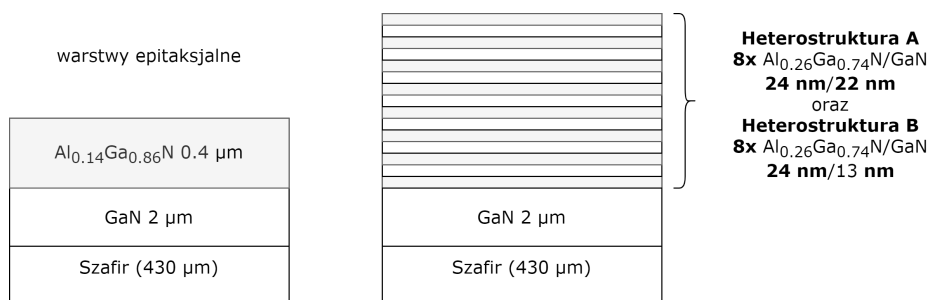
ciśnienia wywiera wyraźny wpływ na strukturę krystaliczną osadzanych warstw AlGa_{0.14}N, ich skład oraz na jakość ich powierzchni w przeciwieństwie do przepływu azotu.

6.4. Wyznaczanie defektów za pomocą metody mokrego trawienia

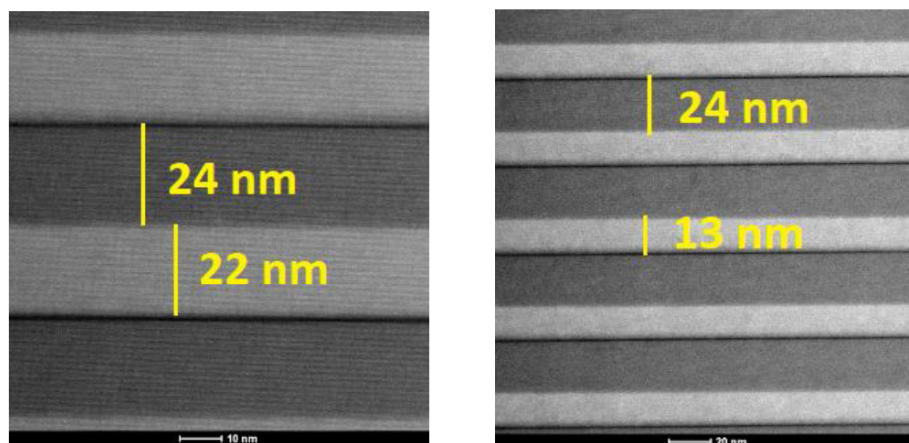
Jedną z metod charakteryzacji struktur półprzewodnikowych jest trawienie chemiczne. Metodę tę cechuje prosta procedura wykonania oraz niski koszt. Dzięki trawieniu chemicznemu można w szybki sposób oszacować ilość defektów w osadzonym materiale. Celem doświadczenia było zweryfikowanie rodzaju odczynnika, kwasu lub zasady do odpowiedniego trawienia struktur składających się z warstw AlGa_{0.14}N.

Struktury z warstwami epitaksjalnymi AlGa_{0.14}N oraz heterostruktuury AlGa_{0.14}N/GaN były osadzane na buforze GaN o grubości 2 μm i podłożu szafirowym (430 μm). Schemat wymienionych struktur jest pokazany na rys. 6.14. W tym celu procesowi trawienia poddano cztery struktury: struktury złożone z warstw epitaksjalnych Al_{0.14}Ga_{0.86}N/GaN i Al_{0.26}Ga_{0.74}N/GaN, oraz dwie heterostruktuury złożone z Al_{0.26}Ga_{0.74}N/GaN. Heterostruktura A zawierała 8 powtórzeń o grubościach 24 nm i 22 nm, a heterostruktura B zawierała 8 powtórzeń o grubościach 24 nm i 13 nm (rys. 6.15). Do eksperymentu użyto próbek o wielkości 1 x 1 cm. W metodzie pierwszej do trawienia chemicznego użyto kwasu fosforowego (H₃PO₄). Po podgrzaniu do temperatury 220°C próbki zanurzono w kwasie na czas 7,5 min. W metodzie drugiej użyto mieszaniny eutektycznej (KOH–NaOH), a próbki były wytrawione w czasie 4 min. Do trawienia w kwasie fosforowym zastosowano temperaturę 220°C, natomiast w mieszaninie zasad temperaturę 440°C. W przypadku kwasu wyższa temperatura nie mogła być zadana ze względu na temperaturę wrzenia kwasu 407°C. W tabeli 6.4 przedstawiono ilość gęstości dyslokacji (TDD) uzyskanych z badań opisanych powyżej dla czterech struktur, tj. poddanych procesowi mokrego trawienia przy użyciu kwasu oraz mieszaniny zasad. W tabeli umieszczono również wyniki uzyskane z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej.

Gęstość wytrawionych zagłębień EPD (ang. Etch Pit Density) oszacowano na podstawie zdjęć z elektronowego mikroskopu skaningowego. Wartości uzyskane podczas trawienia w kwasie fosforowym warstw epitaksjalnych Al_{0.14}Ga_{0.86}N i Al_{0.26}Ga_{0.74}N były odpowiednio o trzy i dwa rzędy wielkości mniejsze niż w przypadku trawienia tych samych próbek w mieszaninie eutektycznej (tab.6.4). Analiza XRD dała wyniki porównywalne z wynikami dla próbek, które były trawione w mieszaninie KOH-NaOH.



Rysunek 6.14. Schemat struktur przeznaczony do eksperymentu z trawieniem.



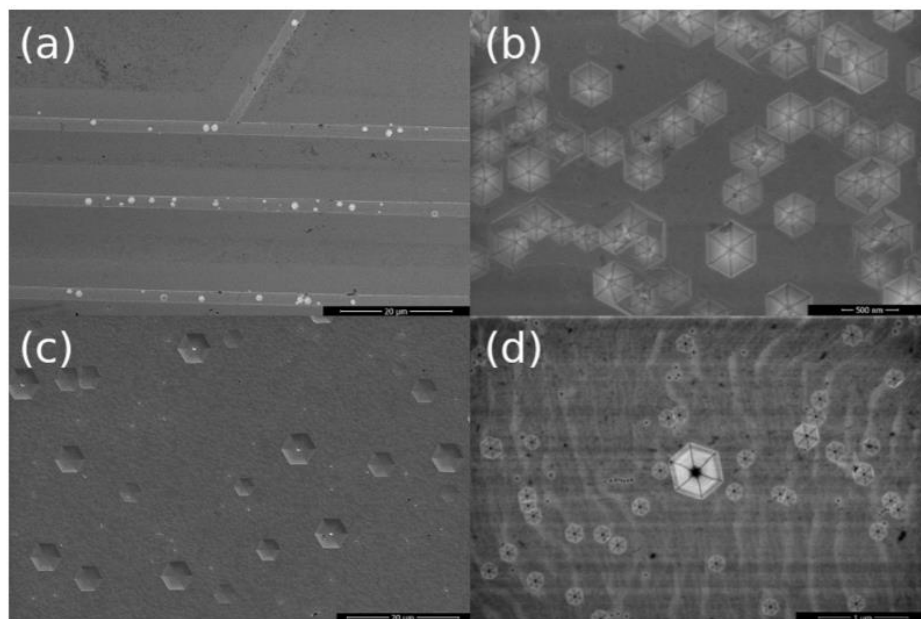
Rysunek 6.15. Przekroj poprzeczny struktur periodycznych wykonanych techniką TEM z zaznaczonymi grubościami: a) heterostruktura A (24 nm i 22 nm Al_{0,26}Ga_{0,74}N/GaN), b) heterostruktura B (24 nm i 13 nm Al_{0,26}Ga_{0,74}N/GaN). Rysunek zaczerpnięty z publikacji D5.

Tabela 6.4. Gęstość dyslokacji wyznaczona dla czterech próbek przy pomocy metody mokrego trawienia oraz techniki XRD.

nr próbki	struktura	Rodzaj wyznaczania gęstości defektów		
		H ₃ PO ₄ [cm ⁻²]	KOH-NaOH [cm ⁻²]	XRD [cm ⁻²]
P6	Al _{0,14} Ga _{0,86} N	3.68E+05	4.68E+08	6.42E+08
P7	Al _{0,26} Ga _{0,74} N	9.36E+06	3.93E+08	1.49E+09
P8	Heterostruktura A	8.32E+05	1.55E+09	–
P9	Heterostruktura B	2.37E+07	4.86E+08	–

Efekty zastosowanego trawienia próbek były badane za pomocą SEM. Obrazy powierzchni badanych próbek są pokazane na rysunku 6.16. Na powierzchni próbki Al_{0,26}Ga_{0,74}N były widoczne pęknięcia (rys. 6.16 a)), które wynikały z niedopasowania sieciowego materiałów: warstwy Al_{0,26}Ga_{0,74}N oraz warstwy buforowej GaN. Niedopasowanie współczynników rozszerzalności cieplnej mogło również być czynnikiem powstawania pęknięć. Po

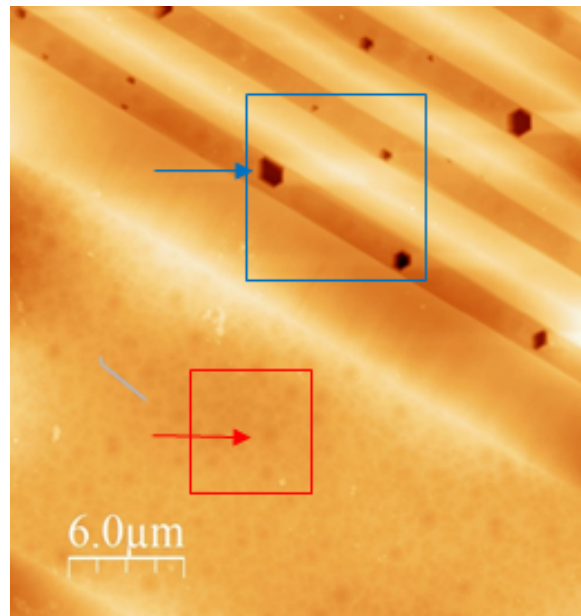
wytrawieniu w kwasie, jamki trawiące o specyficznym kształcie zgromadziły się wewnątrz tych pęknięć (rys. 6.16 a)), a obszar pomiędzy nimi był czysty od jamek. Przeciwny efekt uzyskano podczas trawienia mieszaniną KOH-NaOH, wtedy jamki trawiące były widoczne na całej powierzchni (rys. 6.16 b)), z wyjątkiem miejsc, gdzie były pęknięcia. Powierzchnia warstwy o niższej zawartości glinu ($\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$) była gładka i bez pęknięć, niemniej jednak była ona również w pełni naprężona do bufora (rys. 6.16 c)).



Rysunek 6.16. Obrazy skaningowego mikroskopu elektronowego przedstawiające trawione warstwy epitaksjalne $\text{Al}_{0.26}\text{Ga}_{0.74}\text{N}$ i $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$. Zdjęcia a) i c) prezentują warstwy trawione w kwasie fosforowym, a zdjęcia b) i d) przedstawiają warstwy trawione w mieszaninie zasad. Rysunek zaczerpnięty z publikacji **D5**.

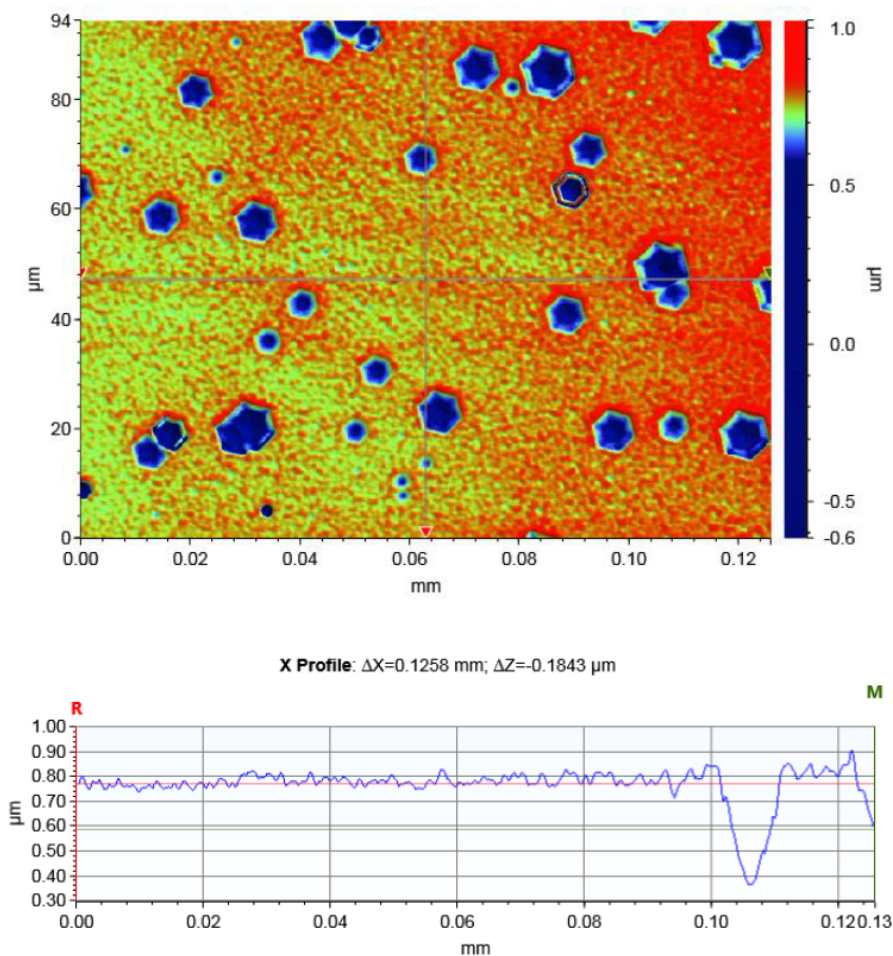
W celu potwierdzenia tezy, że dyslokacje krawędziowe ujawniają się w wyższej temperaturze próbkę wytrawioną w kwasie fosforowym zobrazowano przy użyciu mikroskopii sił atomowych. Rys. 6.17 przedstawia obraz wykonany za pomocą AFM, na którym widoczne są kształty defektów wewnątrz pęknięć, obszar zaznaczony kolorem niebieskim. Poza obszarem pęknięć widać jamki trawiące, które są o wiele mniej wyraźne i nie w pełni uformowane, obszar zaznaczony kolorem czerwonym. Przyczyna, dla której jamki trawiące nie mają wyraźnych kształtów, zależy od zbyt niskiej temperatury podczas procesu trawienia w kwasie fosforowym. Rozpatrując trawienie w mieszaninie eutektycznej, podczas trawienia w wyższych temperaturach ujawniły się dyslokacje krawędziowe. Spośród wszystkich typów dyslokacji obecnych w warstwach AlGaInN dyslokacje krawędziowe mają najniższą

prędkość trawienia [88] dlatego, aby je zaobserwować próbki, należało trawić w wyższej temperaturze (rys. 6.16 b, d).



Rysunek 6.17. Obraz wykonany przy użyciu AFM dla warstwy $\text{Al}_{0.26}\text{Ga}_{0.74}\text{N}$ z widocznymi pęknięciami, w których zgromadziły się defekty (niebieski kwadrat). W zaznaczonym obszarze (czerwony kwadrat) można zaobserwować niewyraźne, nie w pełni wykształcone kształty jamek trawiących. Próbkę była wytrawiona w kwasie fosforowym.

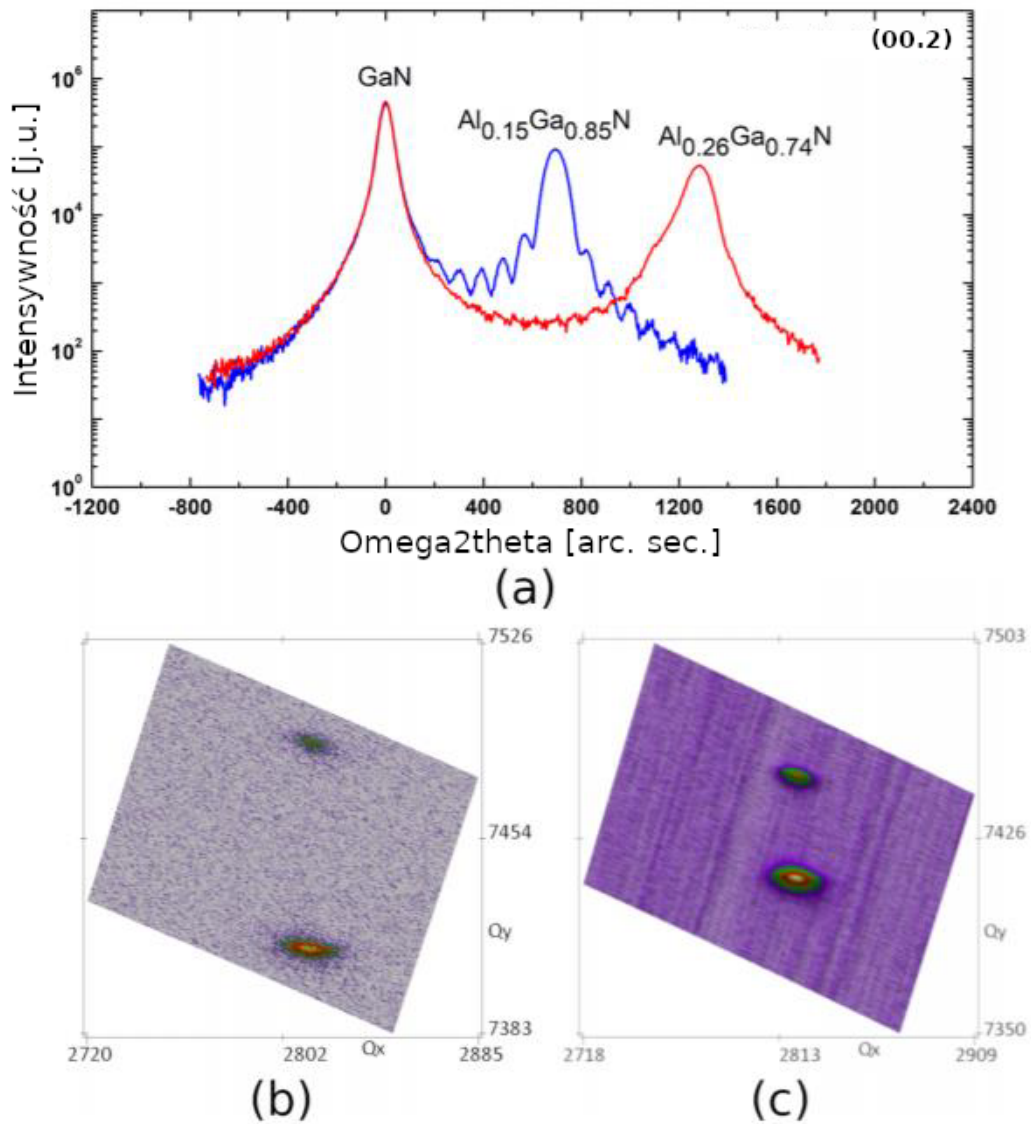
Rysunek 6.18 przedstawia obraz powierzchni warstwy $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ wytrawionej w kwasie fosforowym, na którym widoczna jest duża ilość defektów. Stąd można wywnioskować, że trawienie warstw AlGa_xN w wyższych temperaturach dokładniej uwidacznia defekty. Na podstawie badań za pomocą profilometru optycznego głębokość dyslokacji śrubowych została oszacowana na około 0,4 μm. Rysunek 6.19 prezentuje krzywe dyfrakcyjne zmierzone dla płaszczyzn (00.2) i płaszczyzn (01.5) warstw GaN i AlGa_xN oraz mapy punktów w przestrzeni sieci odwrotnej. Punkty dyfrakcyjne w przestrzeni sieci odwrotnej pochodzące od warstwy $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ leżące w linii prostej, gdzie znajduje się warstwa GaN, wskazują, że obie warstwy $\text{Al}_{0.26}\text{Ga}_{0.74}\text{N}$ i $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ są w pełni naprężone do warstwy GaN. Pomimo że na próbce z wyższą zawartością glinu (26%) zaobserwowano niewielką liczbę pęknięć na powierzchni, to nie wpłynęło to na częściowe odprężenie materiału. Grubość warstw AlGa_xN wynosiła 400 nm i znacznie przekraczała grubość krytyczną, która wynosi zaledwie kilka nanometrów dla wyższych składów glinu, który może być osadzony na GaN [89].



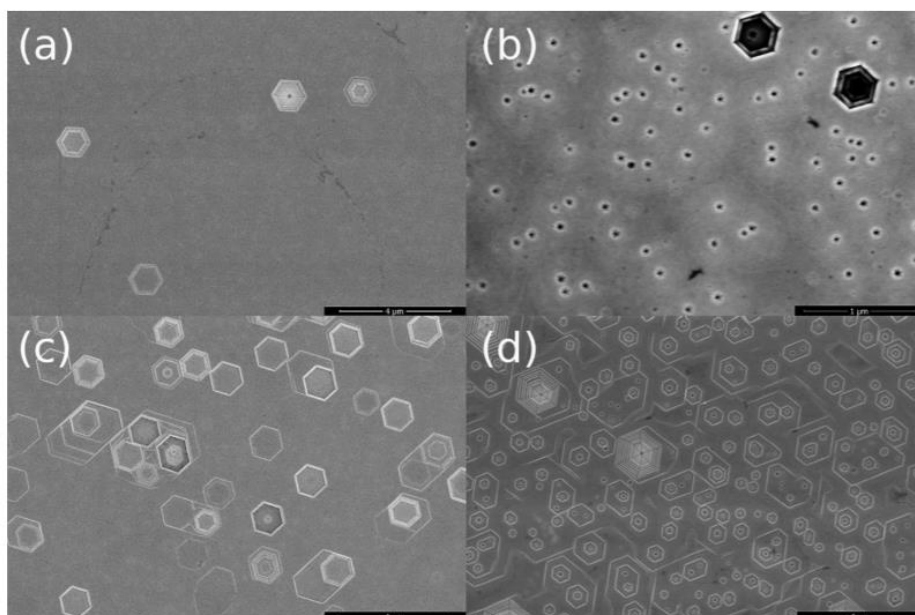
Rysunek 6.18. Obraz wykonany przy użyciu profilometru optycznego z widocznymi dyslokacjami śrubowymi wytrawionej warstwy $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ w kwasie fosforowym. Rysunek zaczerpnięty z publikacji **D5**. Dolny wykres przedstawia głębokość wytrawionej dyslokacji.

Analizując gęstość defektów dla struktur periodycznych $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ oszacowaną na podstawie mokrego trawienia można wyciągnąć ten sam wniosek co w przypadku pojedynczych warstw AlGaN . Większa ilość defektów jest bardziej uwidaczniana podczas trawienia mieszaniną $\text{KOH}-\text{NaOH}$ niż w przypadku użycia kwasu fosforowego (tab. 6.4). W przypadku heterostruktury A różnica w ilości TDD jest o 4 rzędy wielkości niższa niż w przypadku użyciu kwasu. Dla struktur periodycznych (próbki P8 i P9) nie wyznaczono gęstości defektów za pomocą pomiarów XRD. Wytrawione powierzchnie heterostruktur (zarówno w kwasie jak i w mieszaninie eutektycznej) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ różnią się od powierzchni wytrawionych pojedynczych warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (rys. 6.20). W przypadku struktur periodycznych kilka wytrawionych jamek trawiących nałożyło się na siebie, jak

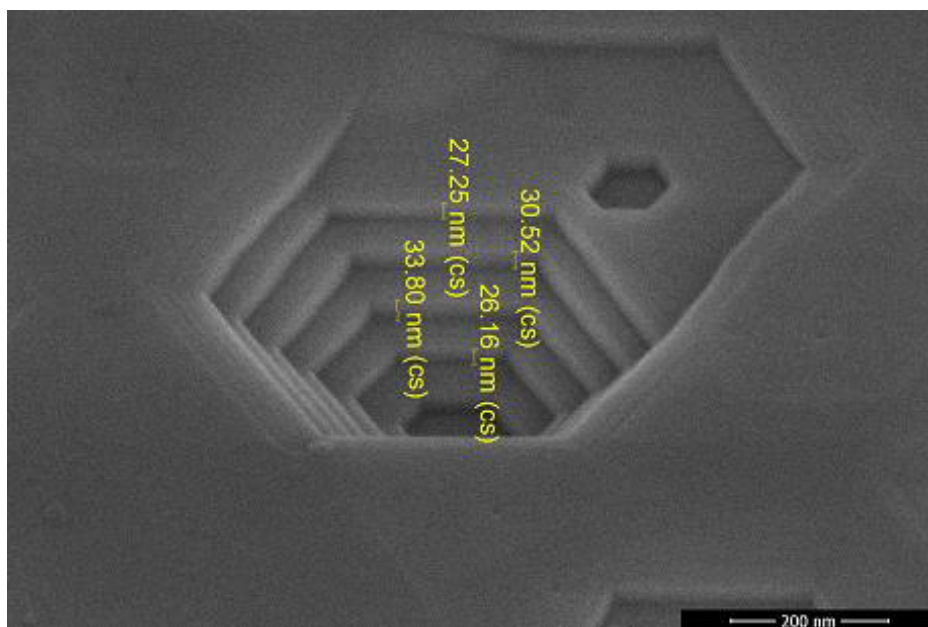
to można zobaczyć na rys. 6.20 (d). Głębokość, na jaką udało się wytrawić defekty w heterostrukturze wynosiło 122,09 nm (rys. 6.21).



Rysunek 6.19. a) Krzywe dyfrakcyjne zmierzone dla płaszczyzny (00.2) oraz mapy sieci odwrotnej zmierzone od płaszczyzny (01.5) b) warstwy $\text{Al}_{0.26}\text{Ga}_{0.74}\text{N}$ i c) warstwy $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$. Rysunek zaczerpnięty z publikacji D5.



Rysunek 6.20. Powierzchnia $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ periodycznej heterostruktury A a) i b) oraz heterostruktury B c) i d). Obrazy c) i d) prezentują próbki wytrawione w kwasie fosforowym, a obrazy b) i d) prezentują próbki wytrawione w mieszaninie KOH-NaOH. Rysunek zaczerpnięty z publikacji D5.



Rysunek 6.21. Wytrawiony defekt na głębokość 122,09 nm przechodzący przez warstwę periodyczną $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ (heterostruktura A). Obraz wykonany przy użyciu SEM pod kątem 45°.

PODSUMOWANIE

W powyższym podrozdziale omówiono metody szacowania liczby defektów w warstwach epitaksjalnych i strukturach periodycznych złożonych z AlGa_n/Ga_n. Dowiedziono, że wybór kwasu fosforowego jako czynnika trawiącego, w metodzie mokrego trawienia, jest niewystarczający do ujawnienia wszystkich defektów. Dyslokacje krawędziowe mają najniższą prędkość trawienia i ujawniają się podczas trawienia dopiero w wyższej temperaturze. Okazało się, że do metody mokrego trawienia lepiej jest używać mieszaniny eutektycznej złożonej z wodorotlenku potasu oraz wodorotlenku sodu (KOH-NaOH), która trawi warstwy w dwa razy wyższej temperaturze (440°C) niż kwas fosforowy. Wyniki uzyskane podczas metody selektywnego trawienia przy użyciu mieszaniny eutektycznej były zbieżne z wynikami XRD. Stosując trawienie chemiczne, można określić ilość defektów powierzchniowych. Metoda ta może być stosowana jako metoda uzupełniająca wyniki XRD, a nawet być alternatywą dla badań XRD. Szczególnie w przypadku struktur periodycznych, gdzie pomiary, które można przeprowadzić za pomocą metody XRD z krawędzi próbki nie dostarczą wystarczających informacji o ilości defektów.

6.5. Rola naprężeń i desorpcji galu z powierzchni struktury w trakcie chłodzenia procesu

Podczas osadzania warstw azotku galu (Ga_n) lub stopu trójskładnikowego (AlGa_n) w komorze reaktora MOVPE utrzymuje się wysoka temperatura 1000 – 1080°C. Po zakończeniu etapu osadzania dochodzi do chłodzenia i zamknięcia dopływu substancji metali w fazie gazowej. W pierwszych trzech minutach etapu chłodzenia, kiedy temperatura w reaktorze jest nadal wysoka, a dopływ związków metaloorganicznych zostaje zamknięty, dochodzi do odparowywania części materiału z powierzchni warstwy. Wynika to z prężności par pierwiastków, które budują daną warstwę. W wysokiej temperaturze i przy zadanym ciśnieniu cząsteczki galu zyskują większą energię, zmniejsza się udział oddziaływań między cząsteczkami budującymi warstwę i cząsteczki przechodzą w stan gazowy. W ten sposób dochodzi do desorpcji galu z powierzchni wierzchniej warstwy. W przypadku, gdy wierzchnią warstwę stanowi sama warstwa Ga_n, odparowywaniu może ulegać cała warstwa. Dodatkowym czynnikiem mającym wpływ na odparowywanie galu z powierzchni są naprężenia wywołane od warstwy, na której jest osadzony Ga_n. W przypadku, gdy wierzchnią warstwę stanowi AlGa_n, wtedy gal ulega desorpcji, a warstwa

6. Prezentacja wyników badań

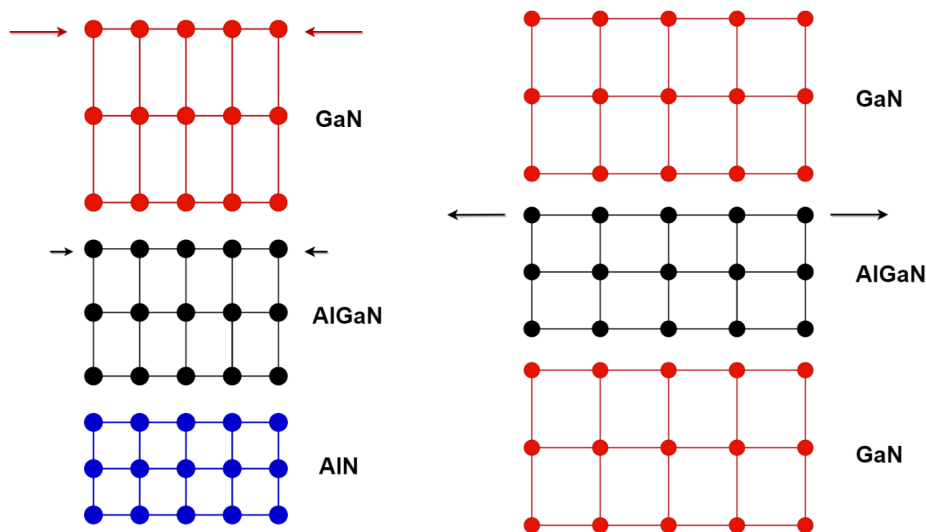
pozbywająca się cząsteczek galu ma w konsekwencji powierzchnię wzbogaconą o glin. Ostatni etap w MOVPE (chłodzenie), mimo że następuje po zakończeniu wzrostu, jest bardzo ważny dla docelowej konstrukcji tworzonych przyrządów. Na początku tego etapu temperatura maleje i tak długo jak utrzymuje się powyżej 1000°C część osadzonego materiału odparowuje z powierzchni. Ważne jest, aby kontrolować to odparowywanie w celu uzyskania pożądanej grubości wierzchniej warstwy.

Tabela 6.5. Parametry warstw, takie jak grubość osadzonej warstwy oraz zawartość w nich Al założone dla procesu MOVPE i wyznaczonymi z pomiarów XRD (rzeczywiste grubości warstw wierzchnich GaN po uwzględnieniu desorpcji galu) i XPS (zawartość Al w warstwie wierzchniej GaN) dla próbek z 3 serii.

seria	nr próbki	typ bufora	parametry założone			wyznaczone z XRD			zmierzone XPS
			bufor/AlGaN [nm]	Al w AlGaN [%]	GaN [nm]	zawartość Al w AlGaN [%]	AlGaN relaksacja [%]	GaN [nm]	zawartość Al w warstwie GaN [%]
A	P1	AlN	971/511 ± 7	60	15	56.9 ± 0.1	56.5 ± 0.1	<1 ± 1.0	62 ± 1.0
	P2		955/490 ± 7		25	57.0 ± 0.1	52.3 ± 0.1	<2 ± 1.0	58 ± 1.0
	P3		987/500 ± 7		50	57.7 ± 0.1	58.7 ± 0.1	28 ± 1.0	8 ± 1.0
	P4		987/511 ± 7		75	56.5 ± 0.1	58.7 ± 0.1	54 ± 1.0	0
B	P5	AlN	970/380 ± 5	40	15	40.7 ± 0.1	69.2 ± 0.1	<1 ± 1.0	60 ± 1.0
	P6		970/380 ± 5		25	42.3 ± 0.1	71.2 ± 0.1	<1 ± 1.0	63 ± 1.0
	P7		955/368 ± 5		50	43.2 ± 0.1	65.1 ± 0.1	<2 ± 1.0	22 ± 1.0
	P8		970/380 ± 5		75	42.3 ± 0.1	69.6 ± 0.1	35 ± 1.0	10 ± 1.0
C	P9	GaN	1255/222 ± 3	20	15	19.6 ± 0.1	0.0 ± 1.0	12 ± 1.0	0
	P10		1255/214 ± 3		25	21.1 ± 0.1	5.0 ± 1.0	20 ± 1.0	0
	P11		1236/208 ± 3		50	20.5 ± 0.1	4.0 ± 1.0	44 ± 1.0	0

Przeprowadzono eksperyment, w którym określono właściwości warstwy wierzchniej GaN osadzonej na warstwach AlGaN różniących się składem oraz rodzajem naprężeń. Do badań wybrano trzy serie próbek z różną zawartością glinu w warstwach AlGaN. Seria A zawiera około 20% Al, seria B około 40%, a seria C 60%. Dokładne zawartości Al w warstwach AlGaN, rodzaj bufora oraz grubości znajdują się w tabeli 6.5. W celu wyeliminowania pęknięć warstw, $Al_{0.20}Ga_{0.80}N$ osadzono na buforze GaN, a $Al_{0.40}Ga_{0.60}N$ i $Al_{0.60}Ga_{0.40}N$ na buforze AlN. Wykorzystując dwa rodzaje warstw buforowych GaN i AlN uzyskano odkształcenia odpowiednio rozciągające i ściskające w warstwach AlGaN, które schematycznie zilustrowano na rys. 6.22. Pozwoliło to uwzględnić wpływ rodzaju odkształceń na wzrost i właściwości warstwy wierzchniej GaN. Seria A była wzrastana na buforze AlN o grubości 0,97 μm , a warstwy docelowe $Al_{0.60}Ga_{0.40}N$ miały grubość 0,50 μm . W serii B warstwy były nakładane na bufor AlN o tej samej grubości, jak w przypadku serii A. Natomiast różniła

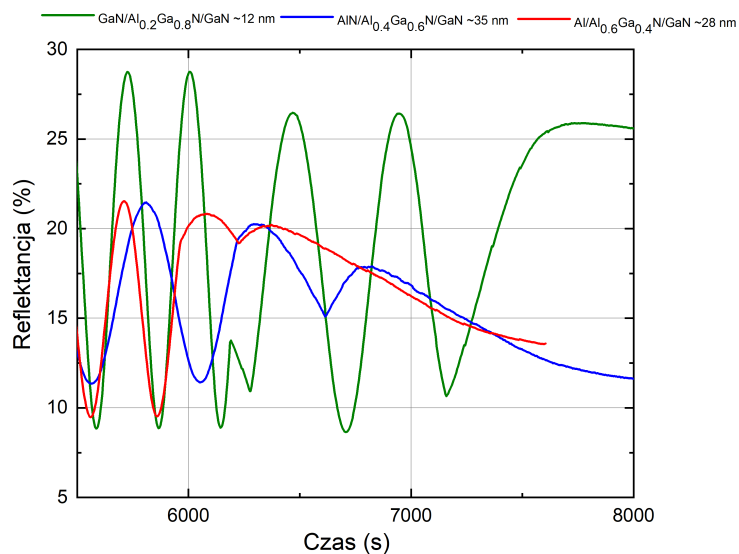
się w nich zawartość glinu (40%) oraz grubość 0,38 μm warstwy docelowej AlGaN. Seria C była osadzana na buforze GaN o grubości 1,26 μm ze względu na mniejszą zawartość glinu w warstwie $\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}$ (0,21 μm). Na wszystkich warstwach z serii A i B osadzono cienkie warstwy wierzchnie GaN o grubościach 15, 25, 50, 75 nm. Z kolei na próbkach z serii C osadzono cienkie warstwy wierzchnie GaN o grubościach 15, 25 i 50 nm. Warstwy z serii A i B były osadzone w temperaturze podłoża 1090 – 1100°C, z kolei dla warstw z serii C temperatura osadzania wynosiła 1050°C.



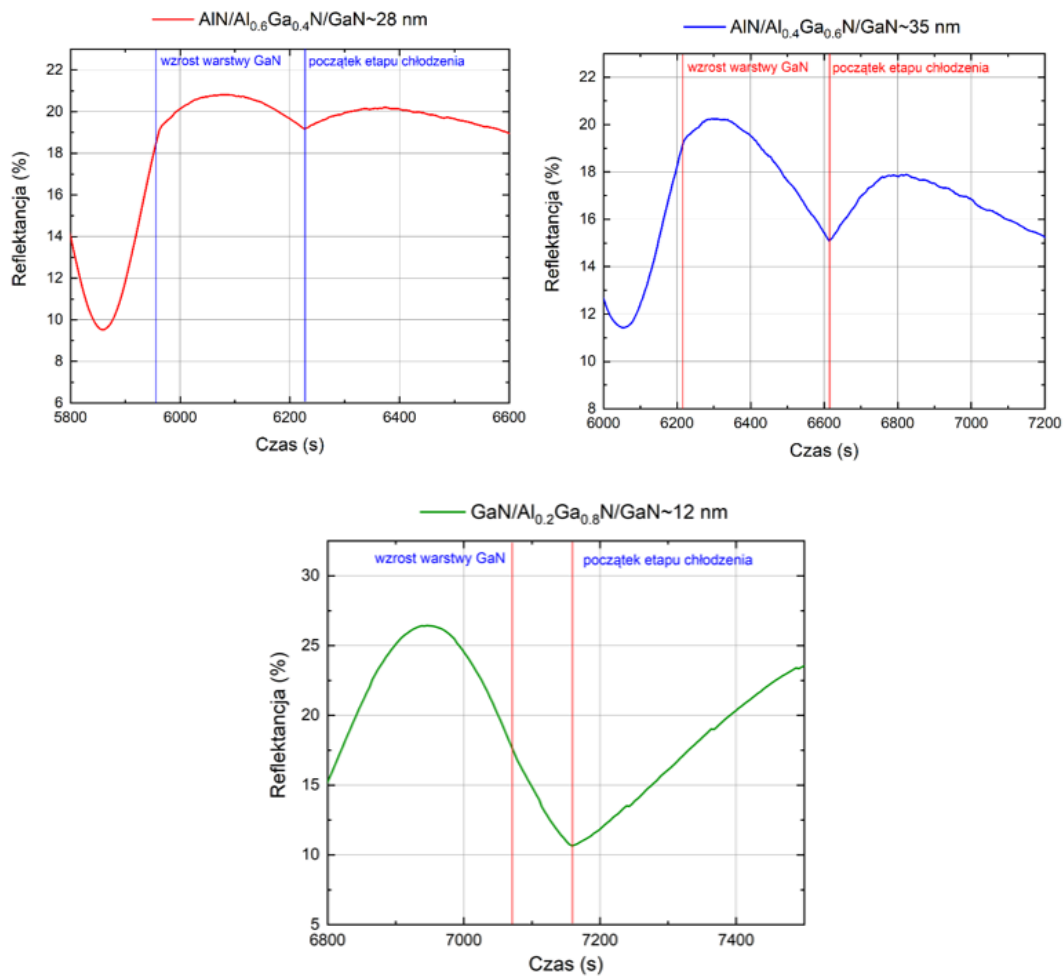
Rysunek 6.22. Schemat osadzonych warstw na buforze GaN lub AlN przedstawiający naprężenia rozciągające i ściskające wywołane niedopasowaniem sieciowym kolejnych warstw materiału. Rysunek zaczerpnięty z publikacji **D1**.

Wzrost warstw monitorowano za pomocą pomiarów reflektancji wykonanych przy długości fali 633 nm, jak to jest pokazane na (rys. 6.23). Na wykresach (rys. 6.24 - linia czerwona oraz linia niebieska) z powiększonymi obszarami reflektancji widoczne są oscylacje świadczące o formowaniu się warstwy GaN podczas wzrostu (6000-6200 s, rys. 6.24 a); 6200-6600 s 6.24 b), 6800-7100 s 6.24 c)) oraz ich degradację w początkowym etapie chłodzenia. Takie zachowanie warstwy GaN jest charakterystyczne dla struktur osadzonych w serii A i B. W przypadku struktur z serii C, które zostały osadzone na naprężonym rozciągająco AlGaN o zawartości glinu 20% nie obserwuje się redukcji grubości warstwy GaN podczas chłodzenia. Oscylacje od warstwy wierzchniej GaN są ciągłe, co wskazuje na brak odparowywania galu z warstwy (rys. 6.24 c)). Pozostanie galu w warstwie GaN, może wynikać z naprężeń generowanych przez warstwę AlGaN znajdującą się pod cienką warstwą GaN. Niższa temperatura wzrostu zastosowana do osadzania struktur w serii C,

6. Prezentacja wyników badań



Rysunek 6.23. Zależność refleksyjności od czasu zmierzona dla długości fali 633 nm podczas wzrostu warstwy GaN dla próbek nr P3, P8, P9 (czerwony, niebieski, zielony).



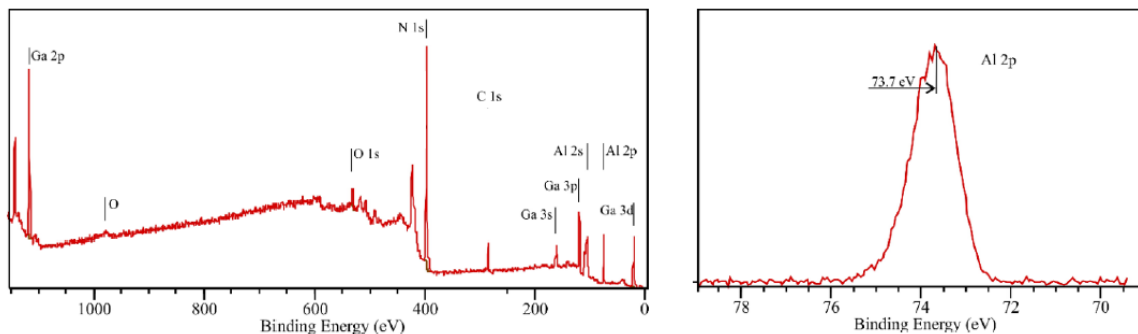
Rysunek 6.24. Powiększona część wykresu 6.23 przedstawiająca początkowy etap chłodzenia procesu.

niż w przypadku struktur osadzonych w serii A i B może również przyczynić się do ochrony warstwy GaN przed degradacją. Wiadomo z literatury, że GaN ulega degradacji w MOVPE przy temperaturach 800°C, a proces dekompozycji zależy od ciśnienia i przepływu gazów (H_2 lub N_2) [90]. Zastosowanie niższej temperatury wzrostu w przypadku serii C wynikało z użycia bufora GaN.

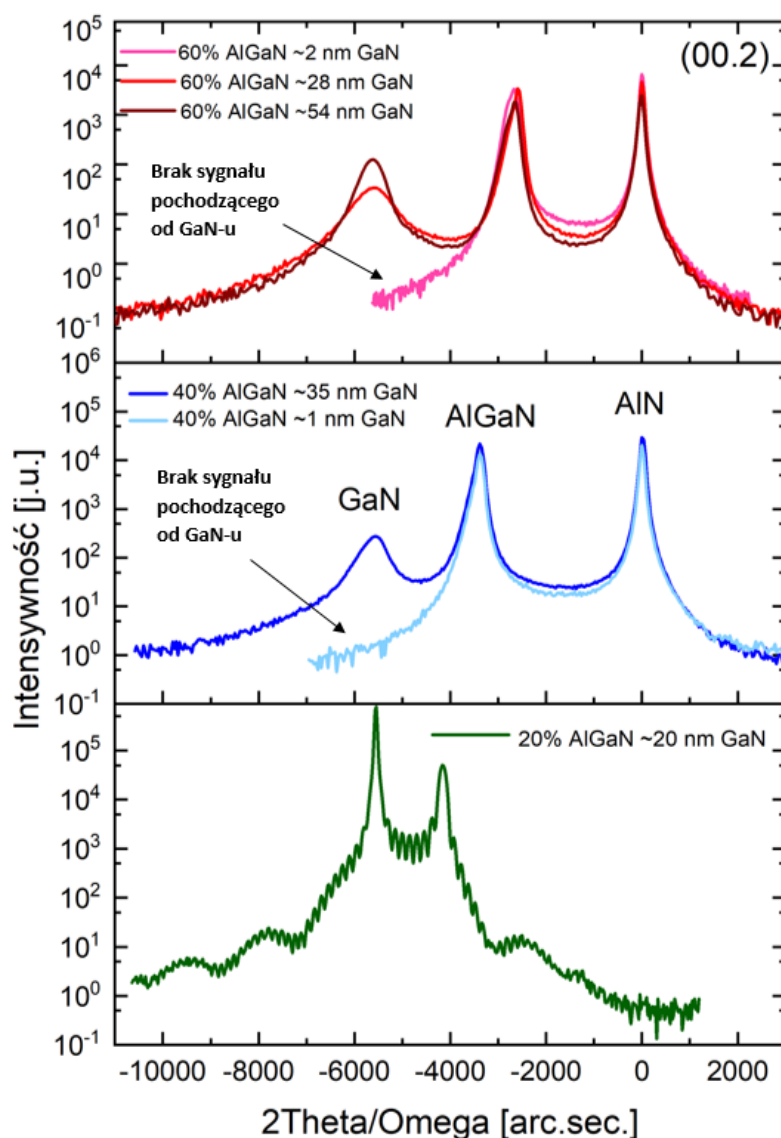
Analiza krzywych dyfrakcyjnych pokazanych na 6.26 ujawniła brak oscylacji spowodowanych obecnością warstwy wierzchniej GaN dla próbek P1, P2, P5, P6, P7 z serii A i B. Dla serii A i B grubości warstw wierzchnich GaN oszacowano w niektórych przypadkach na około 1 - 2 nm (tab. 6.5). Na rys. 6.26 są to krzywe dyfrakcyjne, dla których sygnał od GaN jest bardzo słaby. W przypadku osadzania bardzo cienkich warstw wierzchnich GaN dochodzi do całkowitego ich odparowania, a nawet do desorpcji atomów galu z powierzchni warstwy AlGaN znajdującej się pod warstwą GaN. Energia rozpadu GaN mierzona w próżni wynosi 3,93 eV i jest mniejsza w porównaniu do AlN 4,29 eV. Dodatkowo energia pojedynczego wiązania metal-azot jest wyższa dla AlN (2,88 eV) niż dla GaN (2,2 eV) [91]. Dlatego atomy galu szybciej desorbują z powierzchni [92]. Zjawisko to jest znane w literaturze i jest często obserwowane na granicach osadzanych warstw np. studni kwantowych i innych heterostruktur, tworząc tzw. ostre interfejsy na granicy dwóch warstw, na których można zaobserwować przesycenie warstwy w glin [93]. W eksperymencie zmniejszenie ilości galu i nasycenie warstwy glinem potwierdziły pomiary przeprowadzone techniką XPS (rys. 6.25). Analiza chemiczna powierzchni struktur serii A i B wykonanych za pomocą XPS wykazała obecność Al w powierzchniowych warstwach GaN. Dalsze badania potwierdziły odparowywanie GaN z powierzchni i powstanie warstwy niejednorodnej, pod względem grubości. Dla obu tych serii wykryta ilość glinu maleje wraz ze wzrostem grubości warstwy wierzchniej GaN. W przypadku, kiedy warstwa GaN była osadzona na warstwie $Al_{0,20}Ga_{0,80}N$ naprężonej rozciągająco w stosunku do bufora GaN (seria C), wyniki XPS nie wykazały zanieczyszczenia glinem nawet dla najcieńszej warstwy wierzchniej GaN.

Zastosowane bufory AlN i GaN, na których osadzono warstwy AlGaN i następnie wierzchnie warstwy GaN, miały istotny wpływ na generowanie naprężeń i różnice strukturalne pomiędzy seriami próbek. Niedopasowanie sieciowe pomiędzy AlN i GaN powoduje generowanie odkształceń. W zależności od grubości i składu warstwy AlGaN bufor powoduje również pełną lub częściową relaksację tej warstwy. Stopień relaksacji warstw

6. Prezentacja wyników badań

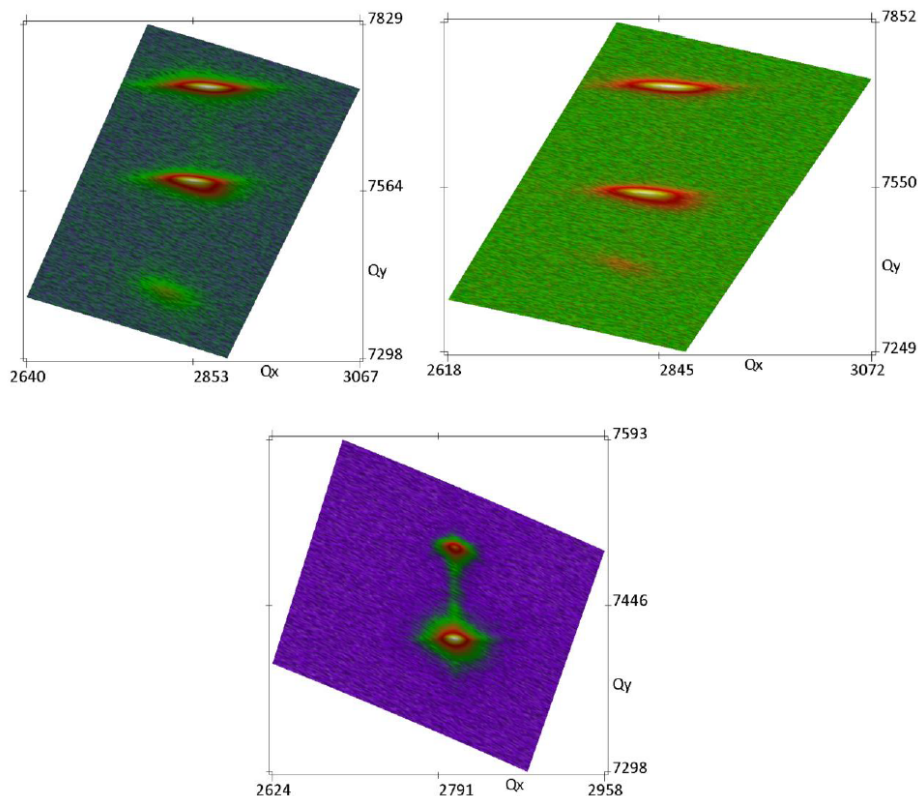


Rysunek 6.25. Widmo pomiarowe zmierzone techniką spektroskopii fotoelektronów (XPS) dla próbki $\text{AlN}/\text{Al}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{N}/\text{GaN}$ – z warstwą GaN o grubości 15 nm oraz b) widmo XPS linii poziomego rdzeniowego Al 2p.



Rysunek 6.26. Krzywe dyfrakcyjne struktur a) $\text{AlN}/\text{Al}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{N}/\text{GaN}$ (próbki P2, P3, P4), b) $\text{AlN}/\text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{N}/\text{GaN}$ (próbki P6, P8) i c) $\text{GaN}/\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}/\text{GaN}$ (próbki P10) zmierzone dla płaszczyzny (00.2). Rysunek zaczerpnięty z publikacji **D1**.

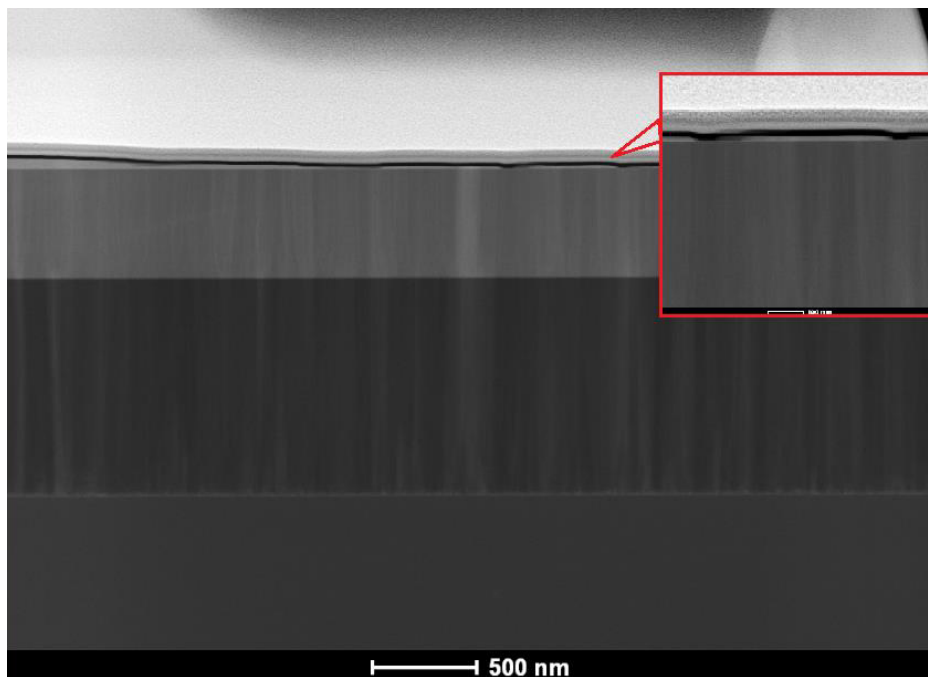
AlGaN dla wszystkich próbek został wyznaczony z niesymetrycznych (01.5) map sieci odwrotnych, z pomiarów XRD, które zaprezentowano na rys. 6.27. Stopień relaksacji warstw z serii A ($\text{Al}_{0,60}\text{Ga}_{0,40}\text{N}$ o grubości $0,50\ \mu\text{m}$) w stosunku do buforu AlN wynosił od 52 do 60%. Struktury z serii B ($\text{Al}_{0,40}\text{Ga}_{0,60}\text{N}$ o grubości $0,38\ \mu\text{m}$) charakteryzowały się większym stopniem niedopasowania sieciowego do bufora AlN, a ich stopień relaksacji mieścił się w zakresie od 65 do 71%, tab. 6.5. Warstwy AlGaN względem AlN mają większą stałą sieci. Będąc wyżej komórki AlGaN muszą się ścisnąć, żeby wymiarami dopasować się do komórek AlN. Odwrotna sytuacja zachodzi dla struktur osadzonych na buforze GaN, gdzie indukowane są naprężenia rozciągające — stałe sieciowe warstwy AlGaN muszą się dopasować do GaN. Dla serii C ($\text{Al}_{0,20}\text{Ga}_{0,80}\text{N}$ o grubości $0,21\ \mu\text{m}$) nie zaobserwowano relaksacji warstwy AlGaN względem bufora GaN.



Rysunek 6.27. Mapy sieci odwrotnej zmierzone dla płaszczyzny (01.5) próbek: P3 (seria A), P8 (seria B) i P11 (seria C). Rysunek zaczerpnięty z publikacji **D1**.

W celu określenia dokładnej grubości warstwy GaN oraz jej jakości, jednorodności i ciągłości próbkę P3 zobrazowano za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Z obrazu TEM (rys. 6.28) można zaobserwować, że grubość warstwy GaN jest nierównomierna. Widoczne są miejsca, gdzie grubość warstwy wynosi $26\ \text{nm}$, co jest zgodne

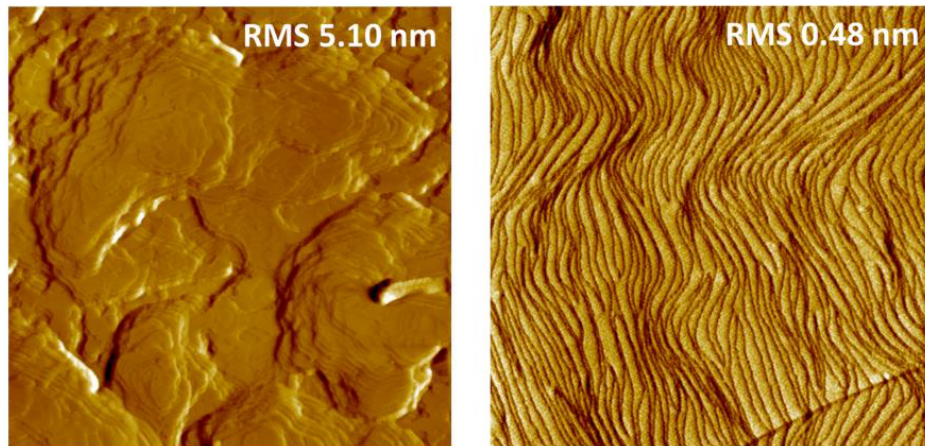
z wynikiem XRD, ale są również miejsca na próbce gdzie grubość warstwy wynosi tylko 8 nm. Są także miejsca bez żadnej warstwy GaN. Świadczy to o tym, że warstwa jest niehomogeniczna i nieciągła na całej powierzchni.



Rysunek 6.28. Obraz przekroju TEM struktury AlN/Al_{0.60}Ga_{0.40}N/GaN 50 nm (próbka P3). Powiększenie przedstawia niejednorodność warstwy GaN.

Analizując powierzchnię struktur przy pomocy AFM zaobserwowano różnice w ich jednorodności i chropowatości. Do porównania wybrano próbkę P3 z serii A oraz próbkę P10 z serii C. Rys. 6.29 przedstawia niejednorodną powierzchnię próbki P3, której chropowatość oszacowano na 5,10 nm. Wynik ten jest zgodny z obrazem TEM rys. 6.28. Dla próbki P10 powierzchnia jest gładka z widocznymi na niej tarasami, a chropowatość oszacowano na 0,48 nm (rys. 6.29). Wzrost niedopasowanej sieciowo warstwy GaN na warstwie AlGaN o wysokiej zawartości glinu, w przypadku próbki P3, skutkuje większą chropowatością powierzchni, pomimo że warstwa AlGaN jest częściowo odprężona.

Naprężenia, które pochodzą z niedopasowania sieciowego, mają wpływ na tryb wzrostu kryształów. Tryb wzrostu, w zależności od warunków panujących na powierzchni, może różnić się od standardowego, tworzącego warstwę, trybu wzrostu Franka-van der Merwe. Zmiany, które mogą zachodzić w trybie wzrostu, istotnie wpływają na jakość krystaliczną warstwy GaN i w następstwie prowadzą do jej odparowania oraz znacznej redukcji jej grubości. Nieciągłość warstwy wierzchniej GaN wraz z odsłonięciem warstwy



Rysunek 6.29. Topografia powierzchni wykonana za pomocą techniki AFM wraz z zaznaczonymi wartościami szorstkości. Zmierzony obszar to $4 \times 4 \mu\text{m}$ dla próbek a) AlN/Al_{0.60}Ga_{0.40}N/GaN 50 nm i b) GaN/Al_{0.20}Ga_{0.80}N/GaN 25 nm. Rysunek zaczerpnięty z publikacji D1.

znajdującej się pod nią AlGaN jest dużym problemem dla właściwości końcowego urządzenia, czyli LED. Desorpcja galu z odsłoniętej warstwy AlGaN spowoduje wzbogacenie tej warstwy o glin i w konsekwencji zwiększenie przerwy pasmowej. W konstrukcji LED, gdzie na warstwie wierzchniej p-GaN przyłączone są kontakty metalowe w konsekwencji dojdzie do zwiększenia bariery Schottky'ego na styku metal-półprzewodnik.

PODSUMOWANIE

W powyższym podrozdziale omówiono wpływ naprężeń strukturalnych AlN/AlGaN oraz GaN/AlGaN na wzrost i właściwości strukturalne warstwy wierzchniej GaN. Rodzaj warstwy AlGaN, jej skład oraz relaksacja mają znaczący wpływ na ostateczną grubość warstwy GaN. Atomy galu ulegają desorpcji z powierzchni podczas etapu chłodzenia procesu, przyczyniając się do redukcji grubości warstwy GaN. Warstwy wierzchnie GaN osadzone na warstwach AlGaN, z 60% zawartością glinu, charakteryzują się niejednorodnością i nieciągłością na całej powierzchni. Optymalizacja procesu wzrostu warstwy GaN osadzonej na warstwie AlGaN o wysokiej koncentracji glinu jest ważnym zagadnieniem z punktu widzenia struktur przyrządowych i powinna być przeprowadzona niezależnie dla każdego typu heterostruktury.

6.6. Przewodnictwo cieplne struktur z supersieciami AlGaN/GaN

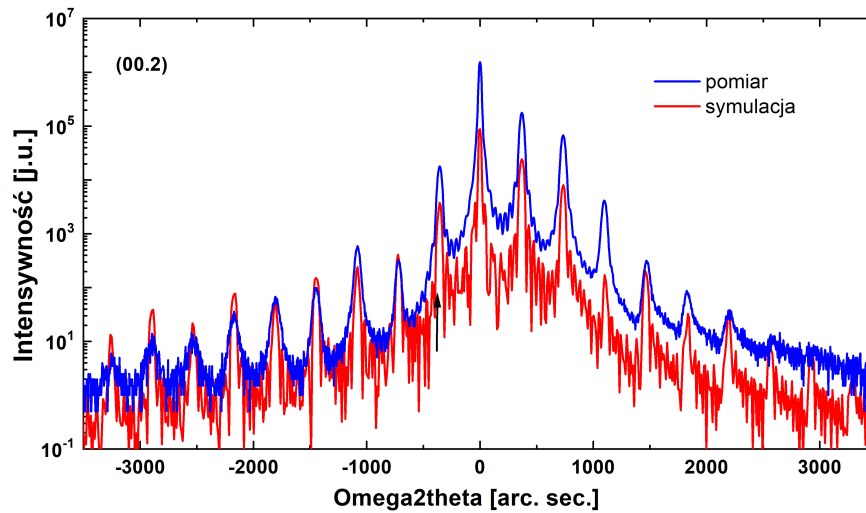
Celem było zbadanie przewodnictwa cieplnego struktur złożonych z supersieci AlGaN/GaN. Zmierzono przewodnictwo cieplne podłużne oraz poprzeczne próbek, jak to zostało pokazane na rys. 5.10. Przewodność cieplna struktur periodycznych AlGaN/GaN została wyznaczona za pomocą metody pomiarowej 3ω z wykorzystaniem modelu Callawa. Pomiarów wraz z obliczeniami wykonali dr Z. Litwicki oraz dr A. Filatova-Zalewska w Oddziale Niskich Temperatur i Nadprzewodnictwa w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN. Do pomiarów wykorzystano: 5 struktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$, różniących się składem Al oraz ilościami powtórzeń supersieci, jedną strukturę AlN/GaN , dwie próbki kalibracyjne tj. $\text{GaN} (1,6 \mu\text{m})/\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{GaN} (0,4 \mu\text{m})/\text{GaN} (1,6 \mu\text{m})/\text{Al}_2\text{O}_3$, strukturę $\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{GaN} ((1,6 \mu\text{m}))$ oraz czysty szafir. W tabeli 6.6 zestawiono dane dotyczące osadzonych struktur, tj. zawartość glinu w warstwach AlGaN, ilość powtórzeń w supersieci (SL), grubości supersieci, grubości warstw AlGaN, GaN oraz supersieci. Pomiarów przeprowadzono w zakresie temperaturowym 147 – 325 K. Wybór temperatur był podyktowany zakresem pracy urządzenia pomiarowego.

Tabela 6.6. Parametry osadzonych struktur z supersieciami (SL) AlGaN/GaN do badań przewodności cieplnej.

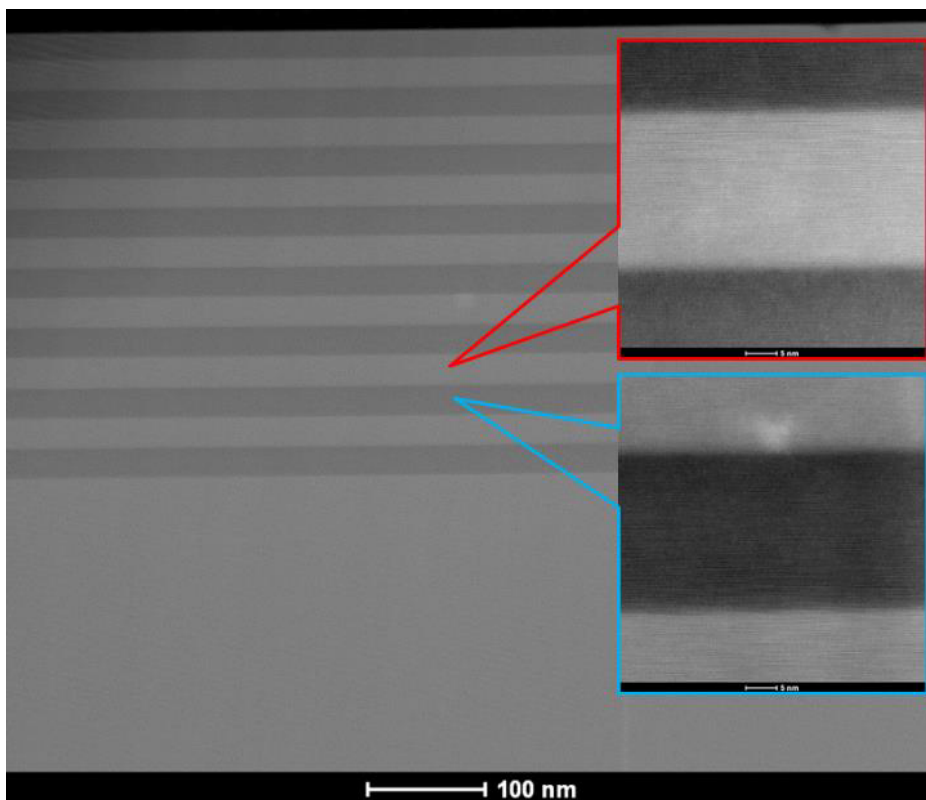
Zawartość glinu w AlGaN [%]	ilość powtórzeń SL	grubość SL [nm]	grubość AlGaN w SL [nm]	grubość GaN w SL [nm]	grubość SL [nm]
28.0 ± 0.1	9	380 ± 20	25.90 ± 0.01	18.70 ± 0.01	44.60 ± 0.01
22.5 ± 0.1	18	350 ± 20	10.60 ± 0.01	8.80 ± 0.01	19.40 ± 0.01
24.0 ± 0.1	27	340 ± 20	7.25 ± 0.01	5.40 ± 0.01	12.65 ± 0.01
28.0 ± 0.1	36	390 ± 20	6.30 ± 0.01	4.90 ± 0.01	11.20 ± 0.01
25.0 ± 0.1	72	350 ± 20	2.70 ± 0.01	2.10 ± 0.01	4.80 ± 0.01

Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej posłużyły do wyznaczenia grubości badanych struktur (rys. 6.30). Weryfikację stanu jakości supersieci przeprowadzono za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Osadzone supersieci wykazywały jednorodność, ciągłość, a ich grubość zgadzała się z grubością oszacowaną z pomiarów XRD. Na obrazie TEM (rys. 6.31) widać dobrej jakości strukturalnej obszar supersieci oraz wyraźne granice pomiędzy dwoma materiałami AlGaN i GaN w supersieciach.

Na rysunku 6.32 zaprezentowano wyniki pomiarów przewodności cieplnej poprzecznej wyżej wymienionych struktur. Wartość przewodności cieplnej warstw rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Również widoczny jest na wykresie spadek wartości przewodności

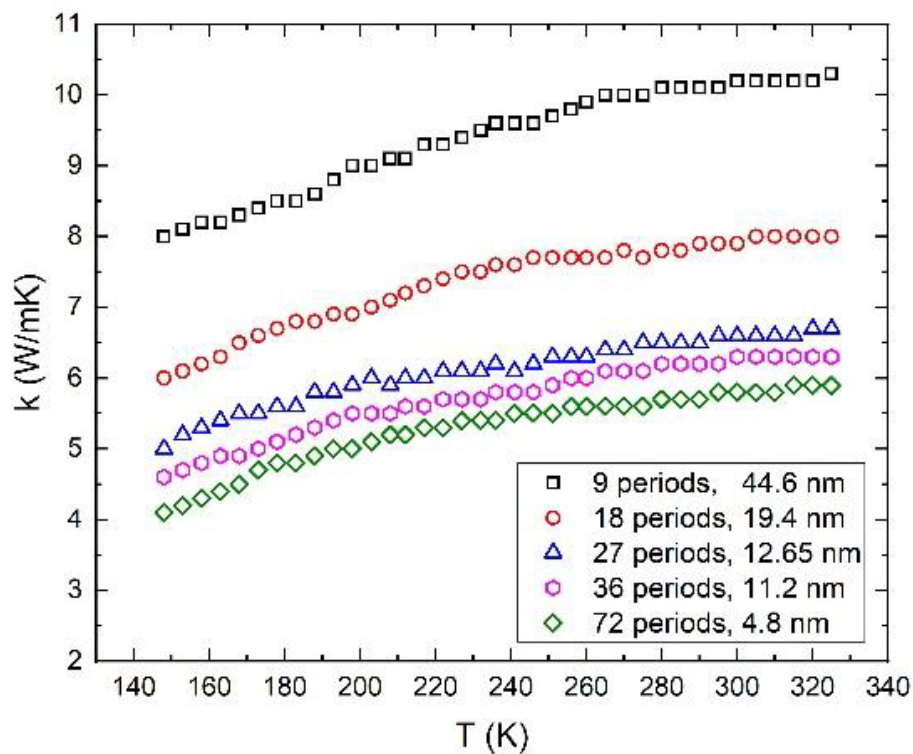


Rysunek 6.30. Krzywa dyfrakcyjna zmierzona dla płaszczyzny (00.2) oraz krzywa wynikowa symulacji struktury z supersieciami 9x AlGa_N/Ga_N. Rysunek zaczerpnięto z publikacji D2.

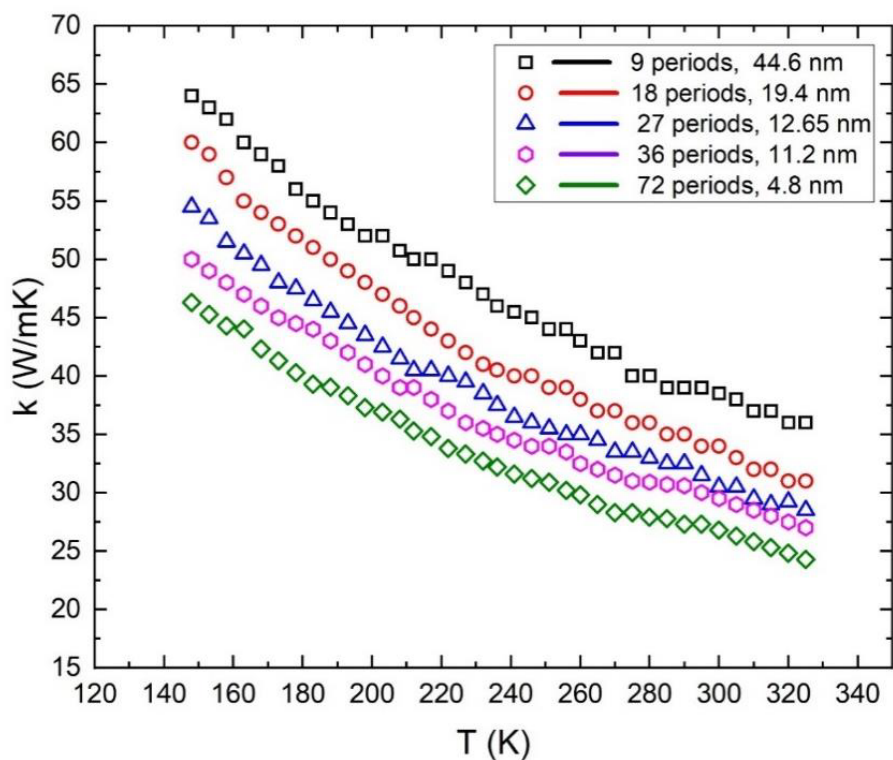


Rysunek 6.31. Zdjęcie z transmisyjnego mikroskopu elektronowego wraz z powiększeniem obszaru jak wyglądają granice oddzielające materiały w supersieciach. Kolor ciemniejszy odnosi się do AlGa_N, a jaśniejszy do Ga_N. Rysunek zaczerpnięto z publikacji D2.

cieplnej wraz ze wzrostem ilości powtórzeń supersieci. Wynika to ze zwiększonej roli rozpraszania fononów na interfejsach supersieci.



Rysunek 6.32. Pomiary przewodności cieplnej zmierzone w płaszczyźnie poprzecznej.



Rysunek 6.33. Pomiary przewodności cieplnej zmierzone wzdłuż płaszczyzny.

Przewodność cieplna zmierzona wzdłuż płaszczyzny maleje wraz ze wzrostem temperatury oraz jej wartości maleją wraz z malejącą grubością supersieci (rys. 6.33). Dla zależności przewodności cieplnej mierzonej w płaszczyźnie od temperatury do opisu nadaje się model rozpraszania trójfononowego [75] - **D2**. Przewodność cieplna maleje wraz z redukcją grubości supersieci, wynika to ze większej roli fononów, które rozpraszają się na granicach kolejnych warstw sieci. Przewodnictwo cieplne podłużne struktur z supersieciami AlGa_N/Ga_N jest podobne do przewodności cieplnej pojedynczej warstwy AlGa_N, natomiast przewodność cieplna poprzeczna jest znacznie niższa.

PODSUMOWANIE

Powyższy podrozdział poświęcono na omówienie wyników przewodnictwa cieplnego podłużnego i poprzecznego struktur złożonych z supersieci AlGa_N/Ga_N zmierzonych metodą 3ω . Wartości obu przewodności cieplnych maleją wraz z malejącą grubością supersieci i wynika to ze zwiększonej roli rozpraszania fononów na interfejsach supersieci. Przewodność cieplna zmierzona wzdłuż płaszczyzny maleje wraz ze wzrostem temperatury. Odwrotną zależność obserwuje się dla przewodności cieplnej zmierzonej w płaszczyźnie poprzecznej. Omówione wyniki stanowią ważny krok dla lepszego zrozumienia procesów dyssypacji ciepła w urządzeniach półprzewodnikowych złożonych z materiałów trójskładnikowych. Przedstawione wyniki zostały przytoczone z pracy A. Filatovej-Zalewskiej [75].

6.7. Wpływ właściwości warstw pośrednich AlGaN na wzrost i parametry optyczne studni kwantowych GaN/AlGaN

Fragment struktury LED z obszarem aktywnym tj. ze studniami kwantowymi MQW (ang. Multi Quantum Wells) często osadza się na gotowych strukturach typu "template", złożonych z AlN/AlGaN. W przypadku hybrydowej technologii łączenia MOVPE z MBE często wykorzystywane są templaty do osadzania na nich pozostałej części konstrukcji diody. Templaty mogą mieć różną grubość i cechować się różnymi stanami naprężeń. Z kolei naprężenia generowane w templatach mogą powodować przesunięcia pasm energetycznych i wpływać na przejścia optyczne w studniach kwantowych. Jednym z pomysłów na zmniejszenie generowania naprężeń jest częściowe odprężenie warstw buforowych wywołane przerwą w procesie wzrostu.

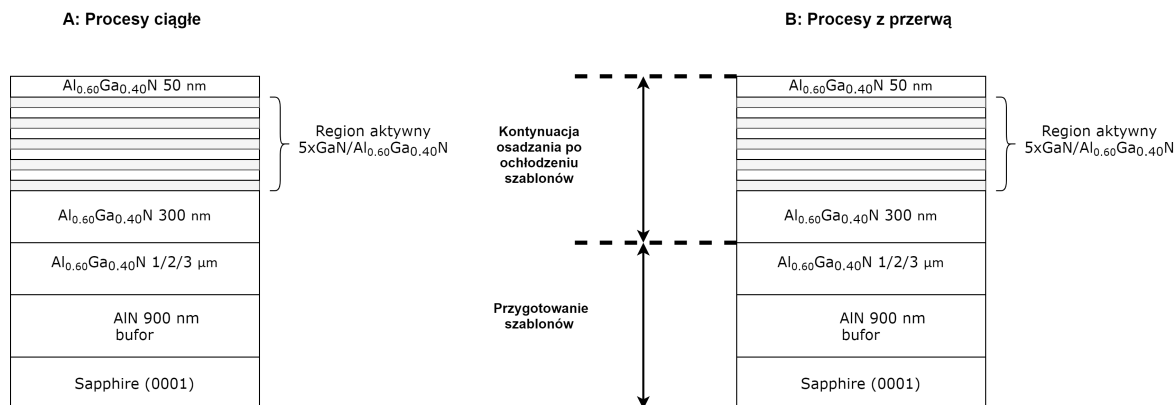
Celem doświadczenia było porównanie, jaki wpływ ma przerwa w osadzaniu (studzenie) struktur typu template na właściwości warstw pośrednich $Al_{0,60}Ga_{0,40}N$ oraz studni kwantowych GaN/AlGaN. Eksperyment przeprowadzono w dwóch seriach, dzieląc strukturę na: osadzone w sposób ciągły (seria A) oraz struktury osadzone w dwóch etapach – osadzanie warstwy buforowej z warstwą pośrednią $Al_{0,60}Ga_{0,40}N$ i kolejno, po wystudzeniu takich struktur, osadzenie obszaru aktywnego GaN/AlGaN MQW wraz z warstwą $Al_{0,60}Ga_{0,40}N$ cap (tab. 6.7). Na rysunku 6.34 przedstawiono schemat osadzonych struktur w przeprowadzonym eksperymencie. Obie serie były osadzone z zachowaniem jednakowych warunków wzrostu poszczególnych warstw. Obszar aktywny złożony jest z pięciu studni kwantowych GaN oddzielonych czterema barierami $Al_{0,60}Ga_{0,40}N$ (~10 nm) oraz wierzchniej warstwy $Al_{0,60}Ga_{0,40}N$ (~50 nm). Wszystkie próbki osadzono w temperaturze 1080°C.

W tabeli 6.8 zestawiono grubości studni kwantowych GaN wyznaczone z pomiarów

Tabela 6.7. Właściwości charakteryzowanych struktur osadzonych w dwóch seriach: A – procesy ciągłe, B – procesy z przerwami.

Seria	Nr próbki	grubość bufora AlN [nm]	Warstwa buforowa AlGaN			Warstwa pośrednia AlGaN			grubości GaN/AlGaN [nm]	grubość warstwy AlGaN [nm]
			grubość AlGaN [nm]	zawartość Al w AlGaN [%]	relaksacja AlGaN [%]	grubość AlGaN [nm]	zawartość Al w AlGaN [%]	relaksacja AlGaN [%]		
A	P35	955 ± 7	3069 ± 5	57.2 ± 0.1	75.1 ± 0.1	300 ± 3	57.2 ± 0.1	–	1.4/10.8 ± 0.1	35 ± 5
	P36	955 ± 7	1830 ± 6	58.2 ± 0.1	71.5 ± 0.1	300 ± 3	58.1 ± 0.1	–	1.4/10.3 ± 0.1	35 ± 4
	P37	987 ± 9	1020 ± 3	56.6 ± 0.1	72.9 ± 0.1	300 ± 3	56.6 ± 0.1	–	1.4/11.3 ± 0.1	35 ± 3
B	P38	987 ± 9	3062 ± 7	56.5 ± 0.1	74.4 ± 0.1	300 ± 3	59.6 ± 0.1	80.9 ± 0.1	1.4/11.3 ± 0.1	35 ± 5
	P39	987 ± 9	2040 ± 4	56.3 ± 0.1	71.4 ± 0.1	300 ± 3	60.0 ± 0.1	79.8 ± 0.1	1.3/9.2 ± 0.1	36 ± 6
	P40	955 ± 7	1020 ± 5	57.0 ± 0.1	66.1 ± 0.1	300 ± 3	59.6 ± 0.1	72.1 ± 0.1	1.5/9.4 ± 0.1	33 ± 4

dyfrakcji rentgenowskiej wraz z wynikami uzyskanymi przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Na rysunku 6.35 zaprezentowano obraz uzyskany przy użyciu TEM próbki P38 z zaznaczonymi grubościami studni kwantowych GaN oraz barierami AlGa_{0,40}N. Analiza próbek z serii B: P38 i P40 za pomocą dwóch różnych technik daje podobne wyniki. Dla próbki P37 wyniki grubości różnią się o 0,5 nm.

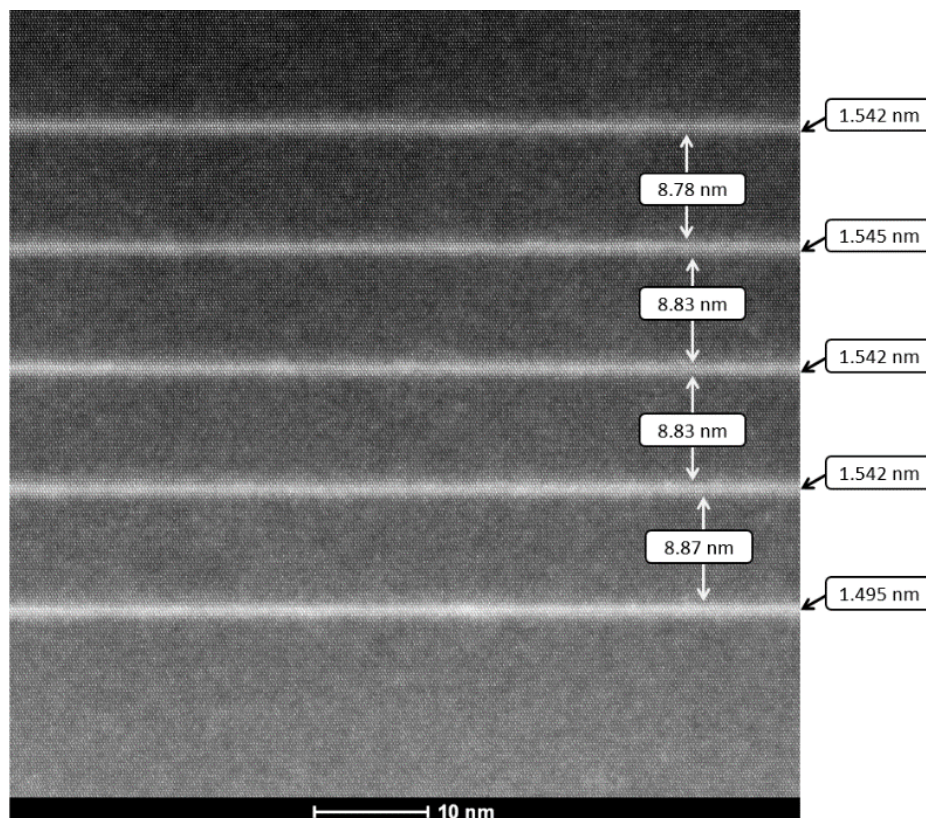


Rysunek 6.34. Schemat struktur z zaznaczoną różnicą procesu osadzania serii A i B.

Tabela 6.8. Grubości warstw studni kwantowych GaN wyznaczone na podstawie pomiarów XRD oraz obrazowania TEM.

Seria		grubość studni GaN [nm]	
		XRD	TEM
A	P37	1.4 ± 0.1	1.907 ± 0.001
B	P40	1.5 ± 0.1	1.308 ± 0.001
	P38	1.4 ± 0.1	1.542 ± 0.001

Próbki poddane zostały badaniom optycznych właściwości. Rys. 6.36 przedstawia widma fotoluminescencji zmierzone w temperaturze pokojowej. Struktury osadzone w procesach z przerwami (B) charakteryzowały się wyższą energią emisji w porównaniu do struktur osadzonych w procesach ciągłych (A). Struktura P38 z najgrubszą warstwą buforową AlN (3 μm) wykazywała najwyższą intensywność emisji (4,2 eV), co świadczy o dobrej jakości krystalicznej struktury. Na widmie fotoluminescencji pojawiło się dodatkowe pasmo, mogące pochodzić od stanów zlokalizowanych. W przypadku struktur z serii A (P35, P36 i P37) osadzonych w procesach ciągłych, zaobserwowano spadek intensywności mierzonego sygnału wraz ze wzrostem grubości osadzonego bufora (rys. 6.36). Dla próbki P37, dla której grubość bufora wynosiła (1 μm) widoczny jest na widmie fotoluminescencji

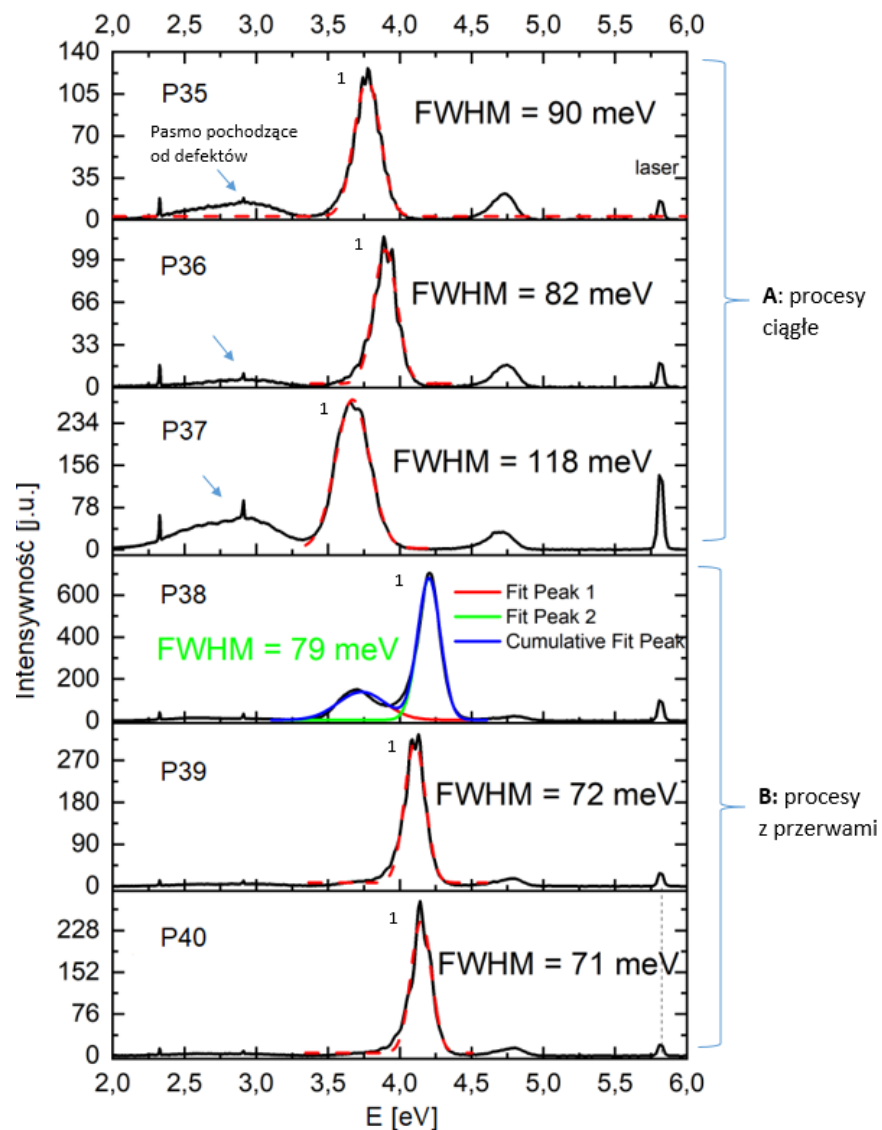


Rysunek 6.35. Zdjęcie z transmisyjnego mikroskopu elektronowego struktury osadzonej w procesie z przerwami z warstwą buforową o grubości $3\ \mu\text{m}$, próbka z serii B (P38). Na zdjęciu są widoczne pomierzone grubości studni kwantowej GaN (1,54 nm) oraz grubości bariery AlGaN (8,87 nm).

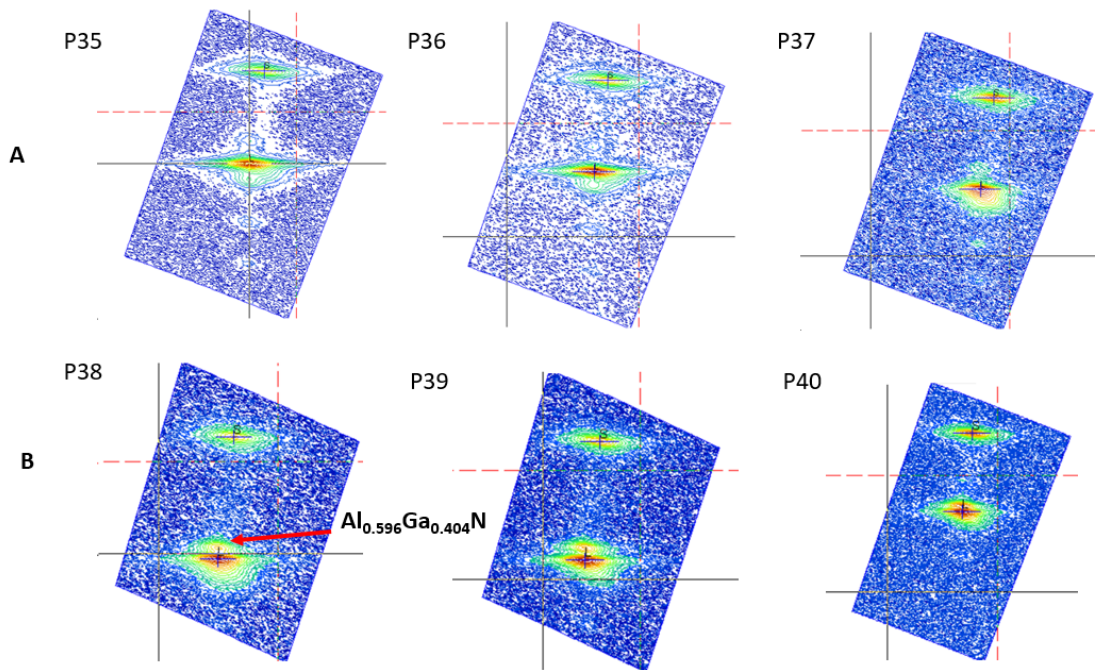
dodatkowy pik w obszarze 2,5 a 3 eV, który pochodzi od obecnych w strukturze defektów. W przypadku struktury P35 z buforem ($3\ \mu\text{m}$) pik ten jest również widoczny, ale o znacznie mniejszej intensywności i pozostaje on także w strukturze P36. Szerokość połówkowa piku (oznaczonego cyfrą 1) pochodzącego od studni kwantowych GaN/AlGaN maleje wraz ze zmniejszaniem się intensywności piku pochodzącego od defektów. Optymalna grubość bufora w warunkach osadzania procesów ciągłych wynosi $2\ \mu\text{m}$ (P37) ze względu na mniejszą intensywność emisji z defektów oraz największą energię emisji ze studni kwantowych (3,8 eV).

Z pomiarów map sieci odwrotnych refleksów (01.5) struktur osadzonych w eksperymencie wyznaczono relaksację buforów oraz warstw pośrednich $\text{Al}_{0,60}\text{Ga}_{0,40}\text{N}$. Dla struktur w serii B na mapach sieci odwrotnych jest widoczny również $\text{Al}_{0,60}\text{Ga}_{0,40}\text{N}$ o grubości $0,3\ \mu\text{m}$, którego nie widać dla struktur w serii A i którego relaksację również zmierzono (rys. 6.37 B: P38, P39, P40). Wartości relaksacji warstw pośrednich $\text{Al}_{0,60}\text{Ga}_{0,40}\text{N}$ podano w tab. 6.7. Dowodzi to, że pomimo utrzymania jednakowych warunków wzrostu

epitaksjalnego warstw pośrednich $\text{Al}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{N}$ (warstw o grubościach 1, 2, 3 μm osadzonej przed i warstw o grubości 300 nm osadzonych po studzeniu podłoża) zaobserwować można zmianę składu warstw i stopnia ich relaksacji. Wynikać to może ze zmiany energii powierzchniowej wierzchniej warstwy $\text{Al}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{N}$ wynikającej z częściowego odprężenia naprężeń strukturalnych po ostudzeniu materiału. Proces ten nie zachodzi w przypadku struktur z serii A.



Rysunek 6.36. Widma fotoluminescencji zmierzone dla studni kwantowych GaN/AlGaN.



Rysunek 6.37. Mapy sieci odwrotnej refleksu zmierzonego dla płaszczyzny (01.5) struktur osadzonych w eksperymencie przeprowadzonym w dwóch seriach A i B. W obu seriach na mapach są widoczne położenia buforów AlN oraz warstw AlGaN. Dodatkowo w serii B są również widoczne warstwy AlGaN o grubości 0.3 μm .

PODSUMOWANIE

Powyższy podrozdział poświęcono dyskusji na temat właściwości optycznych i strukturalnych struktur typu MQW z warstwami pośrednimi $\text{Al}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{N}$. Celem doświadczenia było przeanalizowanie wpływu przerwy w osadzaniu (studzenia) struktur typu template na właściwości optyczne studni kwantowych GaN/AlGaN. Korzystne okazało się osadzanie struktur typu template złożonych z bufora AlN i warstwy pośredniej $\text{Al}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{N}$, które następnie ostudzono. Zabieg ten poprawił jakość krystaliczną, skład i relaksację warstw pośrednich AlGaN oraz emisję promieniowania ze studni kwantowych. Jest to istotny wniosek wpływający na technologię osadzania całych struktur półprzewodnikowych, np. LED.

7. Podsumowanie pracy

Celem pracy doktorskiej było opracowanie i wytworzenie struktur epitaksjalnych opartych o trójskładnikowe stopy AlGaIn z wysoką zawartością glinu. Materiały te zostały przeanalizowane pod kątem ich dalszego zastosowania w strukturach diod elektroluminescencyjnych. W pracy scharakteryzowano warstwy o różnych składach glinu (20, 40, 60, 80, 90%) w warstwach AlGaIn. Szczególną uwagę skupiono na warstwach o składzie zawierającym 60% glinu. Motywacją do wyboru, analizy i optymalizacji warstw z taką kompozycją była kontynuacja pracy nad strukturami LED, emitującymi promieniowanie w zakresie UV, w których takie stężenia w warstwach domieszkowanych na typ n (n-AlGaIn) oraz typ p (p-AlGaIn) było wykorzystywane.

W pierwszym etapie realizacji doktoratu skupiono się na osadzeniu warstw GaIn charakteryzujących się dobrą jakością krystaliczną i uzyskaniu wzrostu typu step-flow. Następnie dążono do optymalizacji warunków wzrostu bufora AlN, na którym osadzono większość badanych struktur. Ze względu na zakres temperatury pracy użytego reaktora, do hodowania struktur wybrano metodę modulowanego przepływu amoniaku. Dzięki niej uzyskano zadowalające rezultaty wzrostu niskotemperaturowego bufora AlN. Jakość krystaliczna i gęstość defektów otrzymanych buforów była porównywalna do buforów otrzymanych w wyższych temperaturach. Ilość defektów dla bufora AlN o grubości 1 μm wynosiła $1,9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

Przeanalizowano wpływ warunków panujących wewnątrz reaktora na wzrost warstw AlGaIn. W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano charakterystyki, które pozwoliły poprawić proces wzrostu warstw. Zmiana parametru ciśnienia, w przeciwieństwie do przepływu azotu, wywiera wyraźny wpływ na strukturę krystaliczną osadzanych warstw AlGaIn, ich skład oraz na jakość ich powierzchni.

Defekty wyznaczono za pomocą metody mokrego trawienia przy pomocy mieszaniny eutektycznej KOH-NaOH. Uzyskane wyniki były zgodne z wynikami otrzymanymi z dyfrakcji rentgenowskiej. Dyslokacje krawędziowe występujące w strukturach charakteryzowały się najniższą prędkością trawienia i ujawniły się podczas trawienia w wyższych temperaturach.

Zagadnienie desorpcji atomów galu z powierzchni warstwy GaIn oraz AlGaIn podczas etapu chłodzenia jest ważne z punktu widzenia konstruowania przyrządów półprzewod-

nikowych (diod, tranzystorów). Rodzaj warstwy AlGa_N, jej skład oraz relaksacja mają znaczący wpływ na grubość warstwy Ga_N. Atomy galu ulegają desorpcji z powierzchni podczas etapu chłodzenia procesu wzrostu, przyczyniając się do redukcji grubości warstwy Ga_N.

Przewodnictwo cieplne podłużne i poprzeczne struktur złożonych z supersieci AlGa_N/Ga_N, zmierzonych metodą 3ω , maleje wraz z malejącą grubością supersieci. Związane jest to z rozpraszaniem fononów na interfejsach supersieci.

Przerwa w osadzaniu (studzenie) struktur typu "template" korzystnie wpływa na właściwości warstw pośrednich AlGa_N oraz na parametry optyczne studni kwantowych. Zabieg ten poprawił jakość krystaliczną, skład i relaksację warstw pośrednich AlGa_N oraz emisję promieniowania ze studni kwantowych Ga_N/AlGa_N.

Podsumowując prezentowaną pracę doktorską, każdy z celów szczegółowych został zrealizowany, a tym samym główny cel pracy został osiągnięty. Udało się opracować technikę osadzania warstw AlGa_N z wysoką zawartością glinu o dobrej jakości krystalicznej. Warstwy te z powodzeniem mogą być wykorzystywane w strukturach optoelektronicznych i elektronicznych np. LED i tranzystory.

W pracy, ze względu na małą ilość danych pomiarowych, pominięto przeprowadzone badania dotyczące domieszkowania warstw AlGa_N na typ p. Badania te oraz zastosowanie opracowanych technologii będzie przedmiotem kolejnych prac badawczych, których celem będzie stworzenie funkcjonujących urządzeń tranzystorowych.

lista próbek osadzonych w MOVPE

Rodzaj eksperymentu	Nr próbki	Nr procesu	struktura	TMGa [sccm] (przepływ molowy)	TMA [sccm]	NH ₃ [sccm]	ciśnienie [mbar]	tempo wzrostu AlGaIn [nm/s]	warstwa AlGaIn [nm]	warstwa buforowa AlN/GaN [nm]	temp. na powierzchni podczas procesu [C]
GaN	P1	A0-44	GaN	50	-	2900/3600	300/150	-	-	-	1066
bufor niskotemperaturowy	P2	A0-339	AlN	-	*zmienny przepływ 6/105	*zmienny przepływ 300/91/8	50	-	-	970	1090
LT_AlN											
bufor wysokotemperaturowy	P3	A0-200	AlN	-	*zmienny przepływ 14,9/100/80	*zmienny przepływ 12/3500/150	50	-	-	1400	1233
HT_AlN											
AlGaIn + LT_AlN	P4	A0-218	Al _{0.8} Ga _{0.2} N/Al _{0.88} Ga _{0.12} N	4,7/3,1	50/70	1200/1200	50/50	0,45/0,57	350/380	970	1210
AlGaIn + HT_AlN	P5	A0-259	Al _{0.83} Ga _{0.17} N/Al _{0.90} Ga _{0.10} N	4,7/3,1	50/70	1200/1200	50/50	0,41/0,52	350/380	970	1076
	P6	A0-046	Al _{0.15} Ga _{0.85} N/GaN	32	30	1500	100	0,55	385	-	1030
wyznaczenie defektów za pomocą DSE	P7	A0-110	Al _{0.26} Ga _{0.74} N/GaN	32	13	1500	100	0,49	385	2000	1044
	P8	A0-052	Heterostruktura A	32	13	1500	100	-	-	-	1030
	P9	A0-054	Heterostruktura B	32	13	1500	100	-	-	-	1030
	P10	A0-670				800		0,23	304	987	1075
	P11	A0-654				1200		0,2	258	970	1112
	P12	A0-668				1600		0,22	302	987	1073
eksperyment ze zmianą przepływu amoniaku	P13	A0-672	AlGaIn/AlN	8,5	26,3	2000	50	0,22	308	987	1078
	P14	A0-674				2400		0,21	300	987	1078
	P15	A0-676				2800		0,22	300	987	1077
	P16	A0-654					50	0,2	258	970	1112
	P17	A0-656					70	0,2	300	970	1096
	P18	A0-658					90	0,19	285	971	1076
eksperyment ze zmianą ciśnienia	P19	A0-662	Al _{0.55} Ga _{0.45} N/AlN	8,5	26,3	1200	110	0,17	300	987	1075
	P20	A0-664					130	0,16	320	987	1074
	P21	A0-666					150	0,14	294	987	1074
	P22	A0-559						0,28	368	955	1118
	P23	A0-540						0,28	368	955	1118
	P24	A0-533	GaN/Al _{0.40} Ga _{0.60} N/AlN	20	27	2265	50	0,27	355	955	1119
	P25	A0-527						0,29	380	970	1108
	P26	A0-563						0,44	208	1236	1013
rola naprężenia i desorpcji galu	P27	A0-561	GaN/Al _{0.20} Ga _{0.80} N/GaN	20	11,4	1270	50	0,46	225	1255	1000
	P28	A0-514						0,49	3062	987	1071
	P29	A0-511						0,48	2040	987	1075
	P30	A0-509						0,47	1020	955	1078
	P31	A0-507	GaN/Al _{0.6} Ga _{0.4} N/AlN	20	62	2825	50	0,47	500	987	1089
	P32	A0-502						0,47	3065	987	1079
	P33	A0-500						0,47	2045	970	1086
	P34	A0-498						0,45	960	955	1107
	P35	A0-550						0,45	3069	955	1103
wpływ warstw pośrednich AlGaIn na właściwości studni kwantowych GaN/AlGaIn	P36	A0-548						0,44	1830	955	1123
	P37	A0-544						0,47	1020	987	1082
	P38	A0-514/518	MQW/Al _{0.60} Ga _{0.40} N/AlN	20	62	2825	50	0,49	3062	987	1071
	P39	A0-511/518						0,48	2040	987	1075
	P40	A0-509/518						0,47	1020	955	1078

Bibliografia

- [1] W. Shockley, „The path to the conception of the junction transistor”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, t. 23, nr. 7, s. 597–620, 1976. DOI: 10.1109/T-ED.1976.18463.
- [2] T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii i K. Nanbu, „A New Field-Effect Transistor with Selectively Doped GaAs/n-AlxGa1-xAs Heterojunctions”, *Japanese Journal of Applied Physics*, t. 19, nr. 5, s. L225–L227, maj 1980. DOI: 10.1143/jjap.19.1225. adr.: <https://doi.org/10.1143/jjap.19.1225>.
- [3] M. Khan, X. Hu, G. Sumin, A. Lunev, J. Yang, R. Gaska i M. Shur, „AlGaIn/GaN metal oxide semiconductor heterostructure field effect transistor”, *IEEE Electron Device Letters*, t. 21, nr. 2, s. 63–65, 2000. DOI: 10.1109/55.821668.
- [4] Z. I. Alferov, „The semiconductor revolution in the 20th century”, *Russian Chemical Reviews*, t. 82, nr. 7, s. 587–596, lip. 2013. DOI: 10.1070/rc2013v082n07abeh004403. adr.: <https://doi.org/10.1070/rc2013v082n07abeh004403>.
- [5] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh i N. Iwasa, „Thermal Annealing Effects on P-Type Mg-Doped GaN Films”, *Japanese Journal of Applied Physics*, t. 31, nr. Part 2, No. 2B, s. L139–L142, lut. 1992. DOI: 10.1143/jjap.31.1139. adr.: <https://doi.org/10.1143/jjap.31.1139>.
- [6] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu i I. Akasaki, „P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI)”, *Japanese Journal of Applied Physics*, t. 28, nr. Part 2, No. 12, s. L2112–L2114, grud. 1989. DOI: 10.1143/jjap.28.12112. adr.: <https://doi.org/10.1143/jjap.28.12112>.
- [7] S. Kasap, P. Capper, F. Pascal i M. Deen, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. sty. 2017, ISBN: 978-3-319-48931-5. DOI: 10.1007/978-3-319-48933-9.
- [8] A. Hassan, Y. Savaria i M. Sawan, „GaN Integration Technology, an Ideal Candidate for High-Temperature Applications: A Review”, *IEEE Access*, t. 6, s. 78 790–78 802, 2018. DOI: 10.1109/ACCESS.2018.2885285.
- [9] C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*. 1976, s. 42.
- [10] M. J. Paisley, Z. Sitar, J. B. Posthill i R. F. Davis, „Growth of cubic phase gallium nitride by modified molecular-beam epitaxy”, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, t. 7, nr. 3, s. 701–705, 1989. DOI: 10.1116/1.575869. eprint: <https://doi.org/10.1116/1.575869>. adr.: <https://doi.org/10.1116/1.575869>.
- [11] T. Hanada, „Basic Properties of ZnO, GaN, and Related Materials”, w *Oxide and Nitride Semiconductors: Processing, Properties, and Applications*, T. Yao i S.-K. Hong, red. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009, s. 1–19, ISBN: 978-3-540-88847-5. DOI: 10.1007/978-3-540-88847-5_1. adr.: https://doi.org/10.1007/978-3-540-88847-5_1.
- [12] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J. Baranowski, C. Foxon i T. Cheng, „Lattice parameters of gallium nitride”, *Applied Physics Letters*, t. 69, s. 73–75, lip. 1996. DOI: 10.1063/1.118123.

- [13] C. Walle, „Effects of impurities on the lattice parameters of GaN”, *Phys. Rev. B*, t. 68, paż. 2003. DOI: 10.1103/PhysRevB.68.165209.
- [14] F. Yun, M. A. Reshchikov, L. He, T. King, H. Morkoç, S. W. Novak i L. Wei, „Energy band bowing parameter in Al_xGa_{1-x}N alloys”, *Journal of Applied Physics*, t. 92, nr. 8, s. 4837–4839, 2002. DOI: 10.1063/1.1508420. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1508420>. adr.: <https://doi.org/10.1063/1.1508420>.
- [15] I. Vurgaftman i J. R. Meyer, „Band parameters for nitrogen-containing semiconductors”, *Journal of Applied Physics*, t. 94, nr. 6, s. 3675–3696, 2003. DOI: 10.1063/1.1600519.
- [16] W. Walukiewicz, „Intrinsic Limitations to the Doping of Wide-Gap Semiconductors”, *Physica B: Condensed Matter*, t. 302, s. 123–134, sierp. 2001. DOI: 10.1016/S0921-4526(01)00417-3.
- [17] N. Koide, H. Kato, M. Sassa, S. Yamasaki, K. Manabe, M. Hashimoto, H. Amano, K. Hiramatsu i I. Akasaki, „Doping of GaN with Si and properties of blue m/i/n/n+ GaN LED with Si-doped n+-layer by MOVPE”, *Journal of Crystal Growth*, t. 115, nr. 1, s. 639–642, 1991, ISSN: 0022-0248. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(91\)90818-P](https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90818-P). adr.: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002202489190818P>.
- [18] Y. Xi, K. Chen, F. Mont, J. Kim, E. Schubert, W. Liu, X. Li i J. Smart, „Comparative study of n-type AlGa_N grown on sapphire by using a superlattice layer and a low-temperature AlN interlayer”, *Journal of Crystal Growth*, t. 299, nr. 1, s. 59–62, 2007, ISSN: 0022-0248. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.10.253>. adr.: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024806011742>.
- [19] H. Obloh, K. Bachem, U. Kaufmann, M. Kunzer, M. Maier, A. Ramakrishnan i P. Schlotter, „Self-compensation in Mg doped p-type GaN grown by MOCVD”, *Journal of Crystal Growth*, t. 195, nr. 1, s. 270–273, 1998, ISSN: 0022-0248. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00578-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00578-8). adr.: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024898005788>.
- [20] P. Kozodoy, H. Xing, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, A. Saxler, R. Perrin, S. Elhamri i W. C. Mitchel, „Heavy doping effects in Mg-doped GaN”, *Journal of Applied Physics*, t. 87, nr. 4, s. 1832–1835, 2000. DOI: 10.1063/1.372098.
- [21] H. Amano, T. Takeuchi, S. Sota, H. Sakai i I. Akasaki, „Structural and Optical Properties of Nitride-Based Heterostructure and Quantum-Well Structure”, *MRS Proceedings*, t. 449, s. 1143, 1996. DOI: 10.1557/PROC-449-1143.
- [22] S. Adachi, „Elastic Properties”, w. mar. 2009, s. 38, ISBN: 9780470743690. DOI: 10.1002/9780470744383.ch3.
- [23] H. Queisser i E. Haller, „Defects in Semiconductors: Some Fatal, Some Vital”, *Science (New York, N.Y.)*, t. 281, s. 945–50, wrz. 1998. DOI: 10.1126/science.281.5379.945.

- [24] W. Sun, J. Zhang, V. Adivarahan, A. Chitnis, M. Shatalov, S. Wu, V. Mandavilli, J. Yang i A. Khan, „AlGa_N-based 280 nm light-emitting diodes with continuous wave powers in excess of 1.5 mW”, *Applied Physics Letters*, t. 85, s. 531–533, lip. 2004. DOI: 10.1063/1.1772864.
- [25] T. Metzger, R. Höppler, E. Born, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stömmer, M. Schuster, H. Göbel, S. Christiansen, M. Albrecht i H. Strunk, „Defect structure of epitaxial GaN films determined by transmission electron microscopy and triple-axis X-ray diffractometry”, *Philosophical Magazine A-physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties - PHIL MAG A*, t. 77, s. 1013–1025, kw. 1998. DOI: 10.1080/01418619808221225.
- [26] H. Heinke, V. Kirchner, S. Einfeldt i D. Hommel, „X-ray diffraction analysis of the defect structure in epitaxial GaN”, *Applied Physics Letters*, t. 77, s. 2145–2147, paź. 2000. DOI: 10.1063/1.1314877.
- [27] R. Chierchia, T. Boettcher, H. Heinke, S. Einfeldt, s. Figge i D. Hommel, „Microstructure of heteroepitaxial GaN revealed by X-ray diffraction”, *Journal of Applied Physics*, t. 93, s. 8918–8925, czer. 2003. DOI: 10.1063/1.1571217.
- [28] F. Ponce, D. Bour, W. Götz, N. Johnson, H. Helava, I. Grzegory, J. Jun i S. Porowski, „Homoepitaxy of GaN on polished bulk single crystals by metalorganic chemical vapor deposition”, *Applied Physics Letters*, t. 68, s. 917–919, mar. 1996. DOI: 10.1063/1.116230.
- [29] Z. Liliental-Weber, S. Rouvimov, C. Kisielowski, Y. Chen, W. Swider, J. Washburn, N. Newman, A. Gassmann, X. Liu, L. Schloss, E. Weber, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, T. Suski, K. Pakula, J. Baranowski, S. Porowski, H. Amano i I. Akasaki, „Structural Defects in Heteroepitaxial and Homoepitaxial GaN”, *MRS Proceedings*, t. 395, sty. 2011. DOI: 10.1557/PROC-395-351.
- [30] M. Zajac, R. Kucharski, K. Grabianska, A. Gwardys-Bak, A. Puchalski, D. Wasik, E. Litwin-Staszewska, R. Piotrkowski, J. Z Domagala i M. Bockowski, „Basic ammono-thermal growth of Gallium Nitride – State of the art, challenges, perspectives”, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, t. 64, nr. 3, s. 63–74, 2018, ISSN: 0960-8974. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2018.05.001>. adr.: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960897418300172>.
- [31] M. D. McCluskey i A. Janotti, „Defects in Semiconductors”, *Journal of Applied Physics*, t. 127, nr. 19, s. 190401, 2020. DOI: 10.1063/5.0012677. eprint: <https://doi.org/10.1063/5.0012677>. adr.: <https://doi.org/10.1063/5.0012677>.
- [32] H.-M. Wang, J.-P. Zhang, C.-Q. Chen, Q. Fareed, J.-W. Yang i A. Khan, „AlN/AlGa_N superlattices as dislocation filter for low-threading-dislocation thick AlGa_N layers on sapphire”, *Applied Physics Letters*, t. 81, s. 604–606, lip. 2002. DOI: 10.1063/1.1494858.

- [33] T. Paskova i K. Evans, „GaN Substrates—Progress, Status, and Prospects”, *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, t. 15, s. 1041–1052, wrz. 2009. DOI: 10.1109/JSTQE.2009.2015057.
- [34] M. Kneissl, T. Kolbe, C. Chua, V. Kueller, N. Lobo, J. Stellmach, A. Knauer, H. Rodriguez, S. Einfeldt, Z. Yang, N. Johnson i M. Weyers, „Advances in group III-nitride-based deep UV light-emitting diode technology”, *Semiconductor Science and Technology*, t. 26, s. 014 036, grud. 2010. DOI: 10.1088/0268-1242/26/1/014036.
- [35] M. Shatalov, W. Sun, A. Lunev, X. Hu, A. Dobrinsky, Y. Bilenko, J. Yang, M. Shur, R. Gaska, C. Moe, G. Garrett i M. Wraback, „AlGaN Deep-Ultraviolet Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency above 10%”, *Applied Physics Express*, t. 5, s. 2101–, sierp. 2012. DOI: 10.1143/APEX.5.082101.
- [36] H. Hirayama, „Quaternary InAlGaN-based high-efficiency ultraviolet light-emitting diodes”, *Journal of Applied Physics*, t. 97, s. 091 101–091 101, kw. 2005. DOI: 10.1063/1.1899760.
- [37] A. Pandey, W. Shin, X. Liu i Z. Mi, „Effect of electron blocking layer on the efficiency of AlGaN mid-ultraviolet light emitting diodes”, *Optics Express*, t. 27, A738, czer. 2019. DOI: 10.1364/OE.27.00A738.
- [38] Y. Sung, M.-S. Kim, H. Kim, S. Choi, Y. Kim, M.-H. Jung, R.-J. Choi, Y.-T. Moon, J.-T. Oh, H.-H. Jeong i G. Yeom, „Light extraction enhancement of AlGaN-based vertical type deep-ultraviolet light-emitting-diodes by using highly reflective ITO/Al electrode and surface roughening”, *Optics Express*, t. 27, s. 29 930, paź. 2019. DOI: 10.1364/OE.27.029930.
- [39] Y. Zhao, S. Tanaka, C.-C. Pan, K. Fujito, D. Feezell, J. Speck, S. Denbaars i S. Nakamura, „High-Power Blue-Violet Semipolar (20(2)over-bar(1)over-bar) InGaN/GaN Light-Emitting Diodes with Low Efficiency Droop at 200 A/cm(2)”, *Applied Physics Express - APPL PHYS EXPRESS*, t. 4, sierp. 2011. DOI: 10.1143/APEX.4.082104.
- [40] Y. Kashima, N. Maeda, E. Matsuura, M. Jo, T. Iwai, T. Morita, M. Kokubo, T. Tashiro, R. Kamimura, Y. Osada, H. Takagi i H. Hirayama, „High external quantum efficiency (10%) AlGaN-based deep-ultraviolet light-emitting diodes achieved by using highly reflective photonic crystal on p-AlGaN contact layer”, *Applied Physics Express*, t. 11, s. 012 101, sty. 2018. DOI: 10.7567/APEX.11.012101.
- [41] M. Kneissl, T.-Y. Seong, J. Han i H. Amano, „The emergence and prospects of deep-ultraviolet light-emitting diode technologies”, *Nature Photonics*, t. 13, s. 233, mar. 2019. DOI: 10.1038/s41566-019-0359-9.
- [42] C.-Y. Huang, C.-L. Tsai, C.-Y. Huang, R.-Y. Yang, H.-W. Yen i Y.-K. Fu, „Efficiency improvement analysis of nano-patterned sapphire substrates and semi-transparent superlattice contact layer in UVC light-emitting diodes”, *Applied Physics Letters*, t. 117, s. 261 102, grud. 2020. DOI: 10.1063/5.0037588.
- [43] S. Walde, S. Hagedorn, P.-M. Coulon, A. Mogilatenko, C. Netzel, J. Weinrich, N. Susilo, E. Ziffer, L. Matiwe, C. Hartmann, G. Kusch, A. Alasmari, N.-K. Gunasekar, C. Trager-Cowan, T. Wernicke, T. Straubinger, M. Bickermann, R. Martin, P. Shields i

- M. Weyers, „AlN overgrowth of nano-pillar-patterned sapphire with different off-cut angle by metalorganic vapor phase epitaxy”, *Journal of Crystal Growth*, t. 531, s. 125343, list. 2019. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2019.125343.
- [44] B. Tran, H. Hirayama, N. Maeda, M. Jo, S. Toyoda i N. Kamata, „Direct Growth and Controlled Coalescence of Thick AlN Template on Micro-circle Patterned Si Substrate”, *Scientific reports*, t. 5, s. 14734, paź. 2015. DOI: 10.1038/srep14734.
- [45] A. Bell, R. Liu, F. Ponce, H. Amano, I. Akasaki i D. Cherns, „Light emission and microstructure of Mg-doped AlGaIn grown on patterned sapphire”, *Applied Physics Letters - APPL PHYS LETT*, t. 82, sty. 2003. DOI: 10.1063/1.1537517.
- [46] D.-S. Wu, W. Wang, K. Wen, S. Huang, S. Lin, R.-H. Horng, Y. Yu i M. Pan, „Fabrication of Pyramidal Patterned Sapphire Substrates for High-Efficiency InGaIn-Based Light Emitting Diodes”, *Journal of The Electrochemical Society - J ELECTROCHEM SOC*, t. 153, sierp. 2006. DOI: 10.1149/1.2209587.
- [47] M. Imura, K. Nakano, G. Narita, N. Fujimoto, N. Okada, K. Balakrishnan, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, T. Noro, T. Takagi i A. Bandoh, „Epitaxial lateral overgrowth of AlN on trench-patterned AlN layers”, *Journal of Crystal Growth*, t. 298, s. 257–260, sty. 2007. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2006.10.043.
- [48] U. Zeimer, V. Kueller, A. Knauer, A. Mogilatenko, M. Weyers i M. Kneissl, „High quality AlGaIn grown on ELO AlN/sapphire templates”, *Journal of Crystal Growth*, t. 377, s. 32–36, sierp. 2013. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.04.041.
- [49] M. Caliebe, T. Meisch, B. Neuschl, S. Bauer, J. Helbing, D. Beck, K. Thonke, M. Klein, D. Heinz i F. Scholz, „Improvements of MOVPE grown (112) oriented GaIn on pre-structured sapphire substrates using a SiNx interlayer and HVPE overgrowth”, *physica status solidi (c)*, t. 11, lut. 2014. DOI: 10.1002/pssc.201300527.
- [50] H. Miyake, C.-H. Lin, K. Tokoro i K. Hiramatsu, „Preparation of high-quality AlN on sapphire by high-temperature face-to-face annealing”, *Journal of Crystal Growth*, t. 456, sierp. 2016. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.08.028.
- [51] H. Miyake, G. Nishio, S. Suzuki, K. Hiramatsu, H. Fukuyama, J. Kaur i N. Kuwano, „Annealing of an AlN buffer layer in N₂-CO for growth of a high-quality AlN film on sapphire”, *Applied Physics Express*, t. 9, s. 025501, lut. 2016. DOI: 10.7567/APEX.9.025501.
- [52] D. Wang, K. Uesugi, S. Xiao, K. Norimatsu i H. MIYAKE, „High-quality AlN/sapphire templates prepared by thermal cycle annealing for high-performance ultraviolet light-emitting diodes”, *Applied Physics Express*, t. 14, lut. 2021. DOI: 10.35848/1882-0786/abe522.
- [53] H. Hirayama, N. Maeda, S. Fujikawa, S. Toyoda i N. Kamata, „Recent progress and future prospects of AlGaIn-based high-efficiency deep-ultraviolet light-emitting diodes”, *Japanese Journal of Applied Physics*, t. 53, s. 100209, wrz. 2014. DOI: 10.7567/JJAP.53.100209.
- [54] H. Hirayama, S. Fujikawa, N. Noguchi, J. Norimatsu, T. Takano, K. Tsubaki i N. Kamata, „222–282 nm AlGaIn and InAlGaIn-based deep-UV LEDs fabricated on

- high-quality AlN on sapphire”, *physica status solidi (a)*, t. 206, s. 1176–1182, czer. 2009. DOI: 10.1002/pssa.200880961.
- [55] J. Zhang, S. Wu, S. Rai, V. Mandavilli, V. Adivarahan, A. Chitnis, M. Shatalov i A. Khan, „AlGa_N multiple-quantum-well-based, deep ultraviolet light-emitting diodes with significantly reduced long-wave emission”, *Applied Physics Letters - APPL PHYS LETT*, t. 83, paź. 2003. DOI: 10.1063/1.1623321.
- [56] M. Peng, L. Guo, J. Zhang, X. Zhu, N. Yu, J. Yan, H. Liu, H. Jia, H. Chen i J. Zhou, „Reducing dislocations of Al-rich AlGa_N by combining AlN buffer and AlN/Al 0.8Ga 0.2N superlattices”, *Journal of Crystal Growth - J CRYST GROWTH*, t. 310, s. 1088–1092, mar. 2008. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2008.01.006.
- [57] M. A. Khan, N. Maeda, M. Jo, Y. Akamatsu, R. Tanabe, Y. Yamada i H. Hirayama, „13 mW operation of a 295–310 nm AlGa_N UV-B LED with a p-AlGa_N transparent contact layer for real world applications”, *Journal of Materials Chemistry C*, t. 7, s. 143–152, list. 2018. DOI: 10.1039/C8TC03825B.
- [58] H. Hirayama, T. Yatabe, N. Noguchi, T. Ohashi i N. Kamata, „231-261 nm AlGa_N deep-ultraviolet light-emitting diodes fabricated on AlN multilayer buffers grown by ammonia pulse-flow method on sapphire”, *Applied Physics Letters - APPL PHYS LETT*, t. 91, sierp. 2007. DOI: 10.1063/1.2770662.
- [59] S.-Y. Lee, D.-S. Han, Y.-K. Lee, K.-K. Choi, J.-T. Oh, H.-H. Jeong, T.-Y. Seong i H. Amano, „Heavy Mg Doping to Form Reliable Rh Reflective Ohmic Contact for 278 nm Deep Ultraviolet AlGa_N-Based Light-Emitting Diodes”, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, t. 9, lip. 2020. DOI: 10.1149/2162-8777/aba914.
- [60] H. Hirayama, „Recent Progress in AlGa_N Deep-UV LEDs”, w. wrz. 2018, ISBN: 978-1-78923-750-4. DOI: 10.5772/intechopen.79936.
- [61] E. Yakovlev, R. Talalaev, A. Segal, A. Lobanova, W. Lundin, E. Zavarin, M. Sinitsyn, A. Tsatsulnikov i A. Nikolaev, „Hydrogen effects in III-nitride MOVPE”, *Journal of Crystal Growth - J CRYST GROWTH*, t. 310, s. 4862–4866, list. 2008. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2008.07.099.
- [62] Y. Kumagai, K. Akiyama, R. Togashi, H. Murakami, M. Takeuchi, T. Kinoshita, K. Takada, Y. Aoyagi i A. Koukitu, „Polarity Dependence of AlN 0 0 0 1 Decomposition in Flowing H₂”, *Journal of Crystal Growth - J CRYST GROWTH*, t. 305, s. 366–371, lip. 2007. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.04.005.
- [63] D. Cahill, „Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3omega method”, *Review of Scientific Instruments*, t. 61, s. 802–808, mar. 1990. DOI: 10.1063/1.1141498.
- [64] C. Jeong, S. Datta i M. Lundstrom, „Thermal conductivity of bulk and thin-film silicon: A Landauer approach”, *Journal of Applied Physics*, t. 111, nr. 9, s. 093708, 2012. DOI: 10.1063/1.4710993.
- [65] A. Filatova-Zalewska, Z. Litwicki, T. Suski i A. Jezowski, „Thermal conductivity of thin films of gallium nitride, doped with aluminium, measured with 3ω method”, *Solid*

- State Sciences*, t. 101, s. 106 105, grud. 2019. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2019.106105.
- [66] L. Mitterhuber, R. Hammer, T. Dengg i J. Spitaler, „Thermal Characterization and Modelling of AlGa_N-Ga_N Multilayer Structures for HEMT Applications”, *Energies*, t. 13, s. 2363, maj 2020. DOI: 10.3390/en13092363.
- [67] W. Liu i A. A. Balandin, „Temperature dependence of thermal conductivity of Al_xGa_{1-x}N thin films measured by the differential 3 ω technique”, *Applied Physics Letters*, t. 85, nr. 22, s. 5230–5232, 2004. DOI: 10.1063/1.1829168.
- [68] A. Filatova-Zalewska, Z. Litwicki, K. Moszak, W. Olszewski, K. Opołczyńska, D. Pucicki, J. Serafińczuk, D. Hommel i A. Jezowski, „Anisotropic thermal conductivity of AlGa_N/Ga_N superlattices”, *Nanotechnology*, t. 32, paź. 2020. DOI: 10.1088/1361-6528/abc5f2.
- [69] A. Spindlberger, D. Kysylychyn, L. Thumfart, R. Adhikari, A. Rastelli i A. Bonanni, „Cross-plane thermal conductivity of Ga_N/Al_N superlattices”, *Applied Physics Letters*, t. 118, s. 062 105, lut. 2021. DOI: 10.1063/5.0040811.
- [70] H. Mizuno, S. Mossa i J.-L. Barrat, „Beating the amorphous limit in thermal conductivity by superlattices design”, *Scientific Reports*, mar. 2015. DOI: 10.1038/srep14116.
- [71] D. Zhuang i J. Edgar, „Wet etching of Ga_N, Al_N, and SiC: a review”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, t. 48, nr. 1, s. 1–46, 2005, ISSN: 0927-796X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.11.002>. adr.: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X04001251>.
- [72] J. Serafińczuk, „Modelowanie i symulacja węzłów sieci odwrotnej struktur o dużym niedopasowaniu sieciowym w stosunku do podłoża”, prac. dokt., Politechnika Wroclawska. Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, 2006.
- [73] *File:Scheme TEM en.svg*, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Scheme_TEM_en.svg, Accessed: 2021-10-10.
- [74] A. Barabacki, *Mikroskopia elektronowa*. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2007, s. 116.
- [75] A. Filatova-Zalewska, Z. Litwicki, K. Moszak, W. Olszewski, K. Opołczyńska, D. Pucicki, J. Serafińczuk, D. Hommel i A. Jezowski, „Anisotropic thermal conductivity of AlGa_N/Ga_N superlattices”, t. 32, nr. 7, s. 075 707, list. 2020. DOI: 10.1088/1361-6528/abc5f2. adr.: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abc5f2>.
- [76] D. Koleske, M. Coltrin, K. Cross, C. Mitchell i A. Allerman, „Understanding Ga_N nucleation layer evolution on sapphire”, *Journal of Crystal Growth*, t. 273, s. 86–99, grud. 2004. DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2004.08.126.
- [77] J. Bai, T. Wang, P. Parbrook, K. Lee i A. Cullis, „A study of dislocations in Al_N and Ga_N films grown on sapphire substrates”, *Journal of Crystal Growth*, t. 282, s. 290–296, wrz. 2005. DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2005.05.023.
- [78] H. Amano, I. Akasaki, K. Hiramatsu, N. Koide i N. Sawaki, „Effects of the buffer layer in metalorganic vapour phase epitaxy of Ga_N on sapphire substrate”, *Thin Solid*

- Films*, t. 163, s. 415–420, 1988, ISSN: 0040-6090. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(88\)90458-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(88)90458-0). adr.: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040609088904580>.
- [79] C. Kuo, J. Yuan, R. Cohen, J. Dunn i G. Stringfellow, „Organometallic vapor phase epitaxial growth of high purity GaInAs using trimethylindium”, *Applied Physics Letters*, t. 44, s. 550–552, kw. 1984. DOI: 10.1063/1.94799.
- [80] S. Bass, C. Pickering i M. Young, „Metal organic vapour phase epitaxy of indium phosphide”, *Journal of Crystal Growth*, t. 64, s. 68–75, list. 1983. DOI: 10.1016/0022-0248(83)90250-6.
- [81] G. Wang, M. Coltrin, J. Creighton i W. Breiland, „Nature of the parasitic chemistry during AlGaInN OMVPE”, *Journal of Crystal Growth - J CRYST GROWTH*, t. 261, sty. 2003. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2003.11.074.
- [82] J. Creighton, W. Breiland, M. Coltrin i R. Pawlowski, „Gas-phase nanoparticle formation during AlGaN metalorganic vapor phase epitaxy”, *Applied Physics Letters*, t. 81, s. 2626–2628, wrz. 2002. DOI: 10.1063/1.1510580.
- [83] T. Liu, B. Tang, H. Zhang i Y. Yuan, „Review—Review of Research on AlGaN MOCVD Growth”, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, t. 9, s. 024 009, sty. 2020. DOI: 10.1149/2162-8777/ab6833.
- [84] A. A. Allerman, M. H. Crawford, A. J. Fischer, K. H. A. Bogart, S. R. Lee, D. M. Follstaedt, P. P. Provencio i D. D. Koleske, „Growth and design of deep-UV (240 290 nm) light emitting diodes using AlGaN alloys”, *Journal of Crystal Growth*, t. 272, nr. 1-4, s. 227–241, grud. 2004. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.08.035.
- [85] C. Chen, H. Liu, D. Steigerwald, W. Imler, C. Kuo, M. Craford, M. Ludowise, S. Lester i J. Amano, „A study of parasitic reactions between NH₃ and TMGa or TMAI”, *Journal of electronic materials*, t. 25, nr. 6, s. 1004–1008, 1996.
- [86] S. Kim, J. Seo, K. Lee, H. Lee, K. Park, Y. Kim i C.-S. Kim, „Growth of AlGaN epilayers related gas-phase reactions using TPIS-MOCVD”, *Journal of crystal growth*, t. 245, nr. 3-4, s. 247–253, 2002.
- [87] L. Tang, B. Tang, H. Zhang i Y. Yuan, „Review of Research on AlGaN MOCVD Growth”, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, t. 9, nr. 2, s. 024 009, 2020.
- [88] R. Dwiliński, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, M. Zajac i M. Rudzinski, „Homoepitaxy on bulk ammonothermal GaN”, *Journal of Crystal Growth - J CRYST GROWTH*, t. 311, s. 3058–3062, maj 2009. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2009.01.078.
- [89] P. Das i D. Biswas, „Gate Leakage Current Reduction With Advancement of Graded Barrier AlGaN/GaN HEMT”, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, t. 3, sty. 2011.
- [90] D. Koleske, A. Wickenden, R. Henry, J. Culbertson i M. Twigg, „GaN decomposition in H₂ and N₂ at MOVPE temperatures and pressures”, *Journal of Crystal Growth*, t. 223, nr. 4, s. 466–483, 2001, ISSN: 0022-0248. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)00617-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)00617-0). adr.: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024801006170>.

- [91] O. Ambacher, M. S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R. A. Fischer, A. Miehr, A. Bergmaier i G. Dollinger, „Thermal stability and desorption of Group III nitrides prepared by metal organic chemical vapor deposition”, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, t. 14, nr. 6, s. 3532–3542, 1996. DOI: 10.1116/1.588793.
- [92] A. Rebey, T. Boufaden i B. El Jani, „In situ optical monitoring of the decomposition of GaN thin films”, *Journal of Crystal Growth*, t. 203, nr. 1, s. 12–17, 1999, ISSN: 0022-0248. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00081-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00081-0). adr.: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024899000810>.
- [93] J.-T. Chen, I. Persson, D. Nilsson, C.-W. Hsu, J. Palisaitis, U. Forsberg, P. O. Å. Persson i E. Janzén, „Room-temperature mobility above 2200cm²/V·s of two-dimensional electron gas in a sharp-interface AlGa_N/Ga_N heterostructure”, *Applied Physics Letters*, t. 106, nr. 25, s. 251 601, 2015. DOI: 10.1063/1.4922877.