

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
Polskiej Akademii Nauk

mgr Dominika Majchrzak

Charakteryzacja strukturalna i elektryczna związków półprzewodnikowych na bazie azotku galu

Praca doktorska wdrożeniowa
Promotor: prof. dr hab. Detlef Hommel
Promotor pomocniczy: dr Edyta Piskorska-Hommel
Opiekun pomocniczy: dr hab. Miłosz Grodzicki

Wrocław 2022

PODZIĘKOWANIA

Niniejsza praca powstała dzięki współpracy wielu osób z Sieci Badawczej Łukasiewicz – PORT Polski Ośrodek Rozwoju i Technologii oraz Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

Chciałabym w szczególności podziękować promotorowi prof. Detlefowi Hommelowi, promotorowi pomocniczemu dr Edycie Piskorskiej-Hommel oraz opiekunowi pomocniczemu ze strony ŁUKASIEWICZ - PORT dr. hab. Miłoszowi Grodzickiemu za pomoc i poświęcony mi czas, a także koleżankom i kolegom z grupy epitaksji i processingu: dr. hab. Damianowi Pucickiemu, dr. Krzysztofowi Adamczykowi, dr. Łukaszowi Janickiemu, dr. Jean-Guy Rousset, dr Karolinie Moszak, mgr inż. Ewelinie Zdanowicz, mgr inż. Katarzynie Opołczyńskiej, mgr inż. Paulinie Ciechanowicz, mgr. Wojtkowi Olszewskiemu, mgr Darii Hluschenko, dr. Jackowi Osieckiemu oraz Anecie Mgłosiek. Chciałabym również podziękować prof. Robertowi Kudrawcowi za udzielone wsparcie merytoryczne.

Dodatkowo pragnę podziękować dr Lan Marii Tran i dr. inż. Michałowi Babijowi za pomoc w pomiarach efektu Halla, dr. hab. Jarosławowi Serafińczukowi za pomiary dyfrakcji rentgenowskiej, dr. Sandeepowi Gorantla za pomiary transmisyjnej mikroskopii elektronowej, dr. Agnieszce Pieniążek za pomiary katodoluminescencji oraz dr. Pawłowi Michałowskiemu za pomiary spektrometrii masowej jonów wtórnych.

Pragnę mocno podziękować rodzicom Urszuli i Dariuszowi oraz mężowi Jędrzejowi za wyrozumiałość i wsparcie.

Chciałabym podziękować za częściowe wsparcie finansowe w ramach projektów z Narodowego Centrum Nauki (2018/29/B/ST3/02731 oraz 2020/37/N/ST3/02248), a także Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (TEAM TECH/2016-3/16).

STRESZCZENIE

Niniejsza praca doktorska dotyczy charakteryzacji strukturalnej i elektrycznej związków półprzewodnikowych na bazie azotku galu przy użyciu rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej, mikroskopii sił atomowych oraz pomiarów efektu Halla, a także ich wzrostu przy użyciu epitaksji z wiązek molekularnych. Azotki grupy III znajdują zastosowanie w optoelektronice (np. diody elektroluminescencyjne, lasery) oraz w tranzystorach. Niestety, technologia wytwarzania urządzeń opartych na tych materiałach wciąż zmagają się z takimi problemami, jak wysoka gęstość defektów w strukturach AlGa_N oraz niska koncentracja dziur w warstwach p-AlGa_N. Problemy te są szczególnie istotne w strukturach półprzewodnikowych z wysoką koncentracją Al, stosowanych w emiterach głębokiego UV.

Celem przeprowadzonych w ramach doktoratu badań była optymalizacja wzrostu warstw AlGa_N z dużą zawartością glinu wraz ze wskazaniem potencjalnych zastosowań otrzymanych wyników w technologii wytwarzania diod elektroluminescencyjnych.

W pierwszej części pracy, dotyczącej wyników, zbadano właściwości fizykochemiczne p-GaN (0001) zaraz po wzroście epitaksjalnym i ekspozycji na zanieczyszczenia powietrza, a następnie po zastosowaniu różnych technik czyszczących. Przedstawiono również technikę osadzania niskiego strumienia Al w trybie pulsacyjnym w końcowej fazie procesu, co pozwoliło na zmniejszenie chropowatości warstwy AlN, a także wyeliminowanie niekorzystnego wzbogacenia w Al i N. Zbadano również kinetykę wzrostu AlGa_N hodowanego przy użyciu epitaksji z wiązek molekularnych wspomaganą plazmą w warunkach bogatych w Ga, wskazując na zmniejszenie prawdopodobieństwa inkorporacji Al w reżimie kropli Ga. Zbadano także wpływ grubości warstwy gradientowej na własności elektro-transportowe struktur kontaktowych p-AlGa_N.

W niniejszej pracy doktorskiej poddano charakteryzacji również materiały na bazie azotku galu rozrzedzane arsenem i wskazano na ich znaczący potencjał aplikacyjny. Opracowana w ramach doktoratu trzyetapowa technika czyszczenia powierzchni warstw pozwoliła na prawidłowe badanie własności fizykochemicznych związków GaNAs oraz AlGaNAs, a przeprowadzone analizy wskazały na własności antysurfaktantowe As przy wzroście mikrośłupków GaN. W tej części pracy pokazano możliwe zastosowanie mikrośłupka GaN jako ostrza AFM, wskazano na zwiększoną stabilność temperaturową przerwy energetycznej materiału

GaNAs w porównaniu do GaN oraz przedstawiono nowy materiał AlGaNAs, krystalizujący w strukturze wurcytu.

ABSTRACT

The presented dissertation concerns the structural and electrical characterization of gallium nitride semiconductor compounds using X-ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy and Hall effect measurements as well as their growth using molecular beam epitaxy. Group III-nitrides are used in optoelectronics (e.g. light-emitting diodes, lasers) and in transistors. However, the device technology based on these materials still struggles with such problems as high defect density in AlGaN structures and low p-type concentration in p-AlGaN layers. These problems are especially significant in semiconductor structures with high Al concentration used in deep UV emitters.

The aim of the work was to optimize the growth of AlGaN layers with a high aluminum content, along with an indication of the potential applications of the obtained results in the light-emitting diode fabrication technology.

In the first part of the results chapter, the physicochemical properties of p-GaN (0001) were studied after epitaxial growth and air-exposure, and also after applying various cleaning techniques. Furthermore, the pulsed low flux Al deposition technique was presented, which allowed to reduce the AlN layer roughness and eliminate the unfavorable enrichment in Al and N. The AlGaN growth kinetics deposited with plasma-assisted molecular beam epitaxy under Ga-rich conditions was also studied, indicating an Al incorporation probability reduction in the Ga-droplet regime. Moreover, the influence of the graded layer thickness on the electro-transport properties of p-AlGaN contact structures was studied.

In the presented dissertation, arsenic diluted materials based on gallium nitride were also characterized and their significant application potential was indicated. The three-stage surface cleaning technique developed as part of the doctoral thesis allowed for the proper examination of the physicochemical properties of GaNAs and AlGaNAs compounds. The conducted analysis showed the antisurfactant properties of As at the growth of GaN microrods. In this part of the work, the possible use of the GaN microrods as an AFM tip was shown, the increased temperature stability of the GaNAs band gap in comparison to GaN was indicated, and a novel wurtzite structure AlGaNAs material was presented.

WKŁAD AUTORKI W PREZENTOWANE WYNIKI BADAŃ

Autorka wykonała pomiary otrzymanych w pracy struktur przy użyciu rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej oraz mikroskopii sił atomowych oraz przeprowadziła analizę uzyskanych wyników. Warstwy Al(Ga)N były hodowane przez autorkę przy użyciu techniki epitaksji z wiązek molekularnych, w celu optymalizacji warunków wzrostu struktur AlGaN z wysoką zawartością Al. Dodatkowo, doktorantka początkowo asystowała, a później wykonywała pomiary efektu Halla w temperaturze pokojowej oraz badała powierzchnię próbek przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej. Autorka przeprowadzała analizę dyfraktogramów otrzymanych z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej za pomocą programu X'Pert Epitaxy, a także obliczenia teoretyczne przerw energetycznych i rozkładu ładunku elektrycznego za pomocą programu NextNano. Ponadto, autorka opracowała technikę czyszczenia powierzchni warstw epitaksjalnych na bazie azotku galu rozrzedzanych arsenem, co pozwoliło na prawidłowe badanie własności fizykochemicznych związków GaNAs oraz AlGaNAs, a przeprowadzona analiza wskazała na własności antysurfaktantowe As podczas wzrostu mikrośłupków GaN. W rozdziale poświęconym materiałom GaNAs oraz AlGaNAs, głównym wkładem doktorantki była charakteryzacja otrzymanych struktur przy użyciu techniki rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej oraz mikroskopii sił atomowych. Natomiast przedstawienie zastosowania mikrośłupków GaN oraz zwiększona stabilność temperaturowa przerwy energetycznej GaNAs mają na celu ukazanie potencjału aplikacyjnego badanych materiałów. W rozdziale dotyczącym materiału AlGaNAs, doktorantka wykonała pomiary struktur przy użyciu rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej, przeprowadziła przegląd literaturowy, brała udział w analizie wyników, a także pracowała nad przygotowaniem manuskryptu.

SPIS TREŚCI

Wykaz używanych skrótów	9
1 Przedmiot i cel rozprawy	11
2 Wprowadzenie i przegląd literaturowy	14
2.1 Własności materiałów na bazie azotku galu	14
2.2 Podstawowe parametry i zalety diod LED	16
2.3 Od niebieskich diod LED do emiterów na głębokie UV	18
2.4 Emitery głębokiego UV – wyzwania	20
2.5 Domieszkowanie polaryzacyjne	23
2.6 Właściwości materiałów GaNAs i AlGaNAs	25
3 Metody wzrostu struktur epitaksjalnych na bazie azotku galu	27
3.1 Epitaksja z wiązek molekularnych	27
3.2 Epitaksja z fazy gazowej związków metaloorganicznych	29
4 Metody charakteryzacji warstw epitaksjalnych	31
4.1 Rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa	31
4.1.1 Podstawy teoretyczne	31
4.1.2 Wymagania aparaturowe	35
4.1.3 Analiza spektralna	38
4.1.4 Analiza ilościowa	40
4.2 Mikroskopia sił atomowych	41
4.3 Pomiar transportu elektrycznego	45
5 Wyniki badań	50
5.1 Badania warstw epitaksjalnych o możliwym zastosowaniu w optymalizacji struktur DUV LED	50
5.1.1 Wpływ zanieczyszczeń O i C na położenie maksimum pasma walencyjnego p-GaN	50
5.1.2 Wpływ pulsacyjnego osadzania Al na jakość strukturalną Al(Ga)N wzrastanych przy użyciu techniki MBE	56
5.1.3 Zmniejszenie prawdopodobieństwa inkorporacji Al w warstwach AlGaIn wzrastanych metodą MBE w reżymie kropli galowych	66
5.1.4 Zastosowanie gradientowej warstwy kontaktowej AlGaIn w celu uzyskania omowego kontaktu o niskiej rezystywności w emiterach głębokiego UV	77
5.2 Materiały GaNAs i AlGaNAs	86
5.2.1 Zastosowanie własności antysurfaktantowych As przy wzroście VLS dwunastościennych mikrosłupków GaN	86
5.2.2 Zwiększona stabilność temperaturowa pasma wzbronionego GaNAs bogatego w azot	94

5.2.3	Inżynieria pasmowa związków AlGaNs bogatych w azot.....	100
6	Podsumowanie pracy i wnioski	107
7	Dorobek naukowy	110
7.1	Publikacje	110
7.2	Konferencje	111
7.3	Projekty	113
8	Literatura	114

WYKAZ UŻYWANYCH SKRÓTÓW

AES	Auger Electron Spectroscopy	Spektroskopia Augera
AFM	Atomic Force Microscopy	Mikroskopia sił atomowych
BAC	Band Anti-crossing Model	Model niekrzyżujących się pasm
BEP	Beam Equivalent Pressure	Ciśnienie równoważne wiązki
CL	Cathodoluminescence	Katodoluminescencja
CBM	Conduction Band Maximum	Maksimum pasma przewodnictwa
CHA	Concentric Hemispherical Analyzer	Koncentryczny analizator hemisferyczny
DUV	Deep ultraviolet	Głęboki ultrafiolet
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	Spektroskopia rentgenowska z dyspersją energetyczną
ELO	Epitaxial Lateral Overgrowth	-
EQE	External Quantum Efficiency	Zewnętrzna kwantowa wydajność
FWHM	Full Width at Half Maximum	Szerokość połówkowa
HE	High Energy	Wysoko-energetyczne
HMA_s	Highly mismatched alloys	Wysoce niedopasowane stopy
HVPE	Hydride Vapour Phase Epitaxy	Epitaksja z fazy wodorkowej
IE	Injection Efficiency	Wydajność wtrysku
IMFP	Inelastic Mean Free Path	Nieelastyczna średnia droga swobodna
IRS	Impurity Resonant State	-
IQE	Internal Quantum Efficiency	Wewnętrzna kwantowa wydajność
LE	Low Energy	Nisko-energetyczne
LED	Light Emitting Diode	Dioda elektroluminescencyjna
LEE	Light Extraction Efficiency	Wydajność ekstrakcji światła
MBE	Molecular Beam Epitaxy	Epitaksja z wiązek molekularnych
MEE	Migration Enhanced Epitaxy	Epitaksja ze wzmacnioną migracją
MFC	Mass Flow Controler	Kontroler przepływu masy
MFM	Magnetic Force Microscopy	Mikroskopia sił magnetycznych
MME	Metal Modulated Epitaxy	Epitaksja z modulowaną wiązką metaliczną
MOVPE	Metalorganic Vapour Phase Epitaxy	Epitaksja z fazy metaloorganicznej
MQW	Multi-quantum wells	Wielokrotne studnie kwantowe

PSS	Patterned Sapphire Substrate	-
PL	Photoluminescence	Fotoluminescencja
PA-MBE	Plasma-assisted MBE	MBE wspomagane plazmą
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction	Dyfrakcja wysoko-energetycznych elektronów
RMS	Root mean square	Średnie kwadratowe odchylenie
SAED	Selected Area Electron Diffraction	Dyfrakcja wybranego obszaru
SDOS	Surface density of states	Powierzchniowa gęstość stanów
SEM	Scanning Electron Microscopy	Skaningowa mikroskopia elektronowa
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry	Spektrometria masowa jonów wtórnych
SPM	Scanning Probe Microscopy	Skaningowa mikroskopia próbnikowa
SPV	Surface Photovoltage	Fotonapięcie powierzchniowe
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy	Skaningowo-transmisyjna mikroskopia elektronowa
STM	Scanning Tunneling Microscopy	Skaningowa mikroskopia tunelowa
TDD	Threading dislocations density	Gęstość dyslokacji propagujących przez warstwę
TEM	Transmission Electron Microscopy	Transmisyjna mikroskopia elektronowa
UHV	Ultra-high vacuum	Ultrawysoka próżnia
VBM	Valence Band Maximum	Maksimum pasma walencyjnego
VLS	Vapor-liquid-solid	Para-ciecz-ciało stałe
WPE	Wall-plug Efficiency	Wydajność całkowita
MQB	Multi Quantum Barrier	Wielokrotna bariera kwantowa
EBL	Electron Blocking Layer	Warstwa blokująca elektrony
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy	Rentgenowska Spektroskopia Fotoelektronowa
XRD	X-ray Diffraction	Dyfrakcja rentgenowska

1 PRZEDMIOT I CEL ROZPRAWY

Niniejsza praca dotyczy charakteryzacji strukturalnej i elektrycznej związków półprzewodnikowych na bazie azotku galu (GaN) przy użyciu techniki mikroskopii sił atomowych, pomiarów efektu Halla, a w szczególności rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej. Materiały takie jak GaN i AlGaN znajdują zastosowanie w optoelektronice (np. diody LED, lasery) oraz w urządzeniach mocy i częstotliwości. AlGaN z dużą zawartością Al jest stosowany w emiterach głębokiego UV, które mogą służyć między innymi do sterylizacji sprzętu medycznego lub oczyszczania wody i powietrza. Diody na bazie AlGaN posiadają wiele zalet w porównaniu z obecnie powszechnie stosowanymi lampami rtęciowymi. Niestety, jedyną wadą jest niska wydajność emisji takich urządzeń, wynikająca głównie z wysokiej gęstości defektów w strukturach AlGaN oraz niskiej koncentracji nośników typu p w warstwach p-AlGaN. Celem niniejszej pracy była charakteryzacja strukturalna i elektryczna związków półprzewodnikowych na bazie azotku galu, pozwalająca na optymalizację wzrostu warstw AlGaN z dużą zawartością glinu wraz ze wskazaniem potencjalnych zastosowań w technologii wytwarzania LED. Dodatkowo, opracowana technika czyszczenia warstw na bazie azotku galu rozrzedzanych arsenem pozwoliła na prawidłowe badanie własności fizykochemicznych związków GaNAs oraz AlGaNAs, a przeprowadzone analizy wskazały na własności antysurfaktantowe As przy wzroście mikrośłupków GaN.

W drugim rozdziale zostały omówione podstawowe parametry diod LED, przedstawiono historię powstawania pierwszych emiterów niebieskiego i białego światła na bazie azotku galu oraz omówiono problemy związane z niską wydajnością emiterów głębokiego UV. Opisano również szczegółowo problemy związane z domieszkowaniem typu p w materiałach na bazie azotku galu i przedstawiono jedną z technologii (domieszkowanie polaryzacyjne), pozwalających na poprawę własności typu p. W podrozdziale 2.6 omówiono własności fizyczne i możliwe zastosowania aplikacyjne materiałów GaNAs i AlGaNAs.

W rozdziale 3 przedstawiono metody wzrostu struktur epitaksjalnych takie jak epitaksję z wiązek molekularnych oraz epitaksję z fazy gazowej związków metaloorganicznych. Natomiast w rozdziale 4 omówiono stosowane w pracy techniki charakteryzacji materiałów, tj.

rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa, mikroskopia sił atomowych oraz pomiary efektu Halla.

W rozdziale 5 zaprezentowano uzyskane w trakcie doktoratu wyniki badań. Zostały one podzielone na dwie części. Pierwsza część dotyczy badań warstw epitaksjalnych, mogących posłużyć w optymalizacji parametrów diod głębokiego UV. W szczególności zrealizowano następujące zadania:

- Zbadano wpływ różnych technik czyszczenia powierzchni, takich jak czyszczenie chemiczne (isopropanol, HCl), bombardowanie Ar^+ oraz wygrzewanie w próżni, na pozycję maksimum pasma walencyjnego p-GaN oraz zanieczyszczenia O i C.
- Wprowadzono technikę pulsacyjnego osadzania Al podczas hodowania AlN techniką epitaksji z wiązek molekularnych oraz ukazano jej pozytywny wpływ na właściwości strukturalne i optyczne wzrastających na takich podłożach AlN struktur ze studniami AlGaIn/GaN.
- Zbadano kinetykę wzrostu struktur AlGaIn w warunkach reżimu kropli Ga i wykazano redukcję inkorporacji Al oraz wzbogacenie powierzchniowe w Ga.
- Zbadano wpływ grubości warstwy gradientowej typu p na właściwości elektryczne warstwy p-AlGaIn.

W drugiej części znajdują się wyniki badań związane z charakteryzacją materiałów GaNAs oraz AlGaInAs, które ze względu na swoje wyjątkowe właściwości, mogą znaleźć zastosowanie w urządzeniach optoelektronicznych. Najważniejsze rezultaty o charakterze wdrożeniowym opisane w tej części pracy to:

- Zastosowanie właściwości antysurfaktantowych As przy wzroście mikrosłupków GaN.
- Wykazanie zmniejszonej zależności temperaturowej przerwy energetycznej GaNAs w porównaniu do GaN.
- Charakteryzacja strukturalna i elektronowa nowego materiału AlGaInAs.

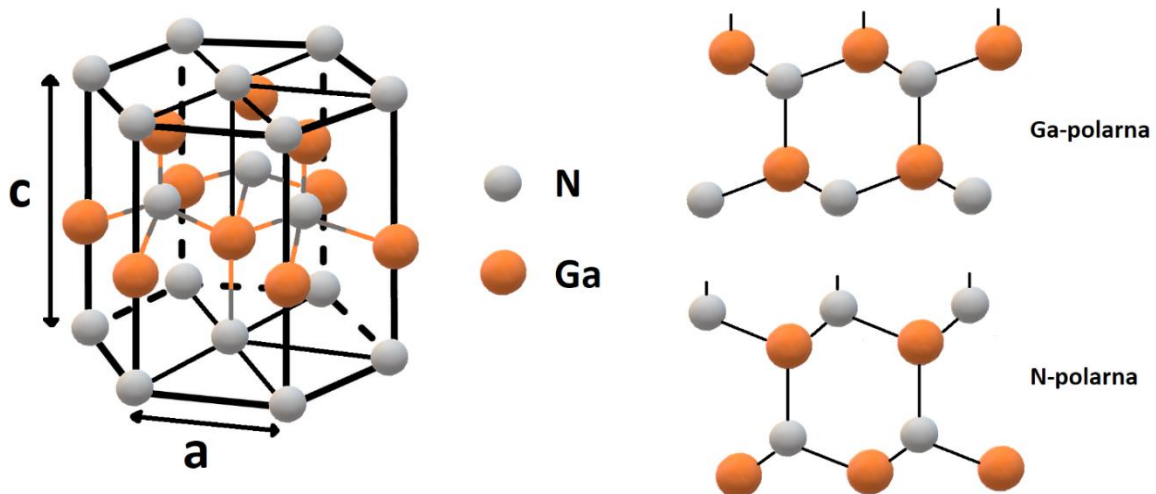
Otrzymane wyniki zostały opublikowane w ośmiu artykułach w czasopismach z listy filadelfijskiej oraz były przedstawiane na konferencjach międzynarodowych.

Praca została wykonana ramach programu MEiN Doktorat wdrożeniowy (0025/DW/2018/02), edycja II, we współpracy z Siecią Badawczą Łukasiewicz – PORT Polski Ośrodek Rozwoju Technologii. Głównymi zyskami prowadzonej pracy dla Łukasiewicz – PORT jest możliwość wprowadzenia oferty zleceń zewnętrznych badań przy użyciu technik rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej, mikroskopii sił atomowych oraz tworzenie wiedzy „know-how” (poprzez publikacje wyników), pozwalającej na dalszy jej transfer do innych firm czy instytucji. Łukasiewicz – PORT zakłada komercjalizację technologii opracowanej w ramach niniejszej pracy poprzez udzielenie licencji na korzystanie z praw przysługujących Łukasiewicz – PORT do wytworzonej w pracy własności intelektualnej, w szczególności do „know-how”. Otrzymane w trakcie doktoratu wyniki były wsparciem dla trzech projektów prowadzonych w Łukasiewicz – PORT.

2 WPROWADZENIE I PRZEGLĄD LITERATUROWY

2.1 WŁASNOŚCI MATERIAŁÓW NA BAZIE AZOTKU GALU

Azotek galu (GaN) to półprzewodnik grupy III-V, zazwyczaj występujący w krystalicznej strukturze wurcytu z heksagonalną komórką elementarną o stałych sieciowych $a=3.189 \text{ \AA}$ i $c=5.185 \text{ \AA}$, posiadający prostą przerwę energetyczną o wartości $3.4 \text{ eV}^{1,2}$. Komórka elementarna GaN o strukturze wurcytu została przedstawiona na Rysunku 2.1-1. Ze względu na brak środka symetrii w sieci krystalicznej azotku galu, można wyróżnić dwie powierzchnie: Ga-polarną (0001) i N-polarną (000-1). Pomimo dużego niedopasowania stałych sieci, GaN wzrastany jest na podłożach szafirowych (Al_2O_3) lub węgliku krzemu (SiC). GaN może również występować w strukturze blendy cynkowej, jednak cienkie warstwy epitaksjalne kubicznego GaN otrzymano jedynie na podłożach np. Si, SiC o orientacji (011) oraz GaAs². W niniejszej pracy doktorskiej skupiono się wyłącznie na strukturze wurcytu, ponieważ otrzymane warstwy epitaksjalne wzrastano na podłożach szafirowych (0001). Dodanie Al do struktury GaN prowadzi do wzrostu przerwy energetycznej materiału. AlGaN oraz AlN, podobnie jak azotek galu, najczęściej występują w strukturze wurcytu. Wybrane parametry materiałów GaN oraz AlN przedstawiono w Tabeli 2.1-1.



Rysunek 2.1-1 Komórka elementarna GaN o strukturze wurcytu i stałych sieciowych $a=3.189 \text{ \AA}$ oraz $c=5.185 \text{ \AA}$ wraz z ukazanymi z prawej strony powierzchniami GaN: Ga-polarną i N-polarną.

Tabela 2.1-1 Wybrane parametry materiałów GaN oraz AlN o strukturze wurcytu^{2,3}.

	GaN	AlN
Przerwa energetyczna E_g	3.425 eV	6.28 eV
Stała sieci a	3.189 Å	3.112 Å
Stała sieci c	5.185 Å	4.982 Å
Współczynnik przewodności cieplnej κ	$1.3 \frac{W}{cm \cdot K}$	$2 \frac{W}{cm \cdot K}$
Masa efektywna elektronów m_e^*	$0.20m_e$	$0.40m_e$
Masa efektywna dziur m_{hh}^*	$0.80m_e$	$3.53m_e$
Współczynnik załamania n	2.5	2.15
Stała dielektryczna ϵ_r	9	8.5

Materiały z grupy III-N przeważnie domieszkuje się krzemem w celu uzyskania przewodnictwa elektronowego. Naturalnie GaN wykazuje elektronowy typ przewodnictwa ze względu na istnienie defektów w jego strukturze⁴. Magnez jest najczęściej stosowaną domieszką typu p w GaN i AlGaN. Jednak energia aktywacji (E_A) Mg w GaN wynosi ~200 meV i wzrasta wraz ze zwiększaniem przerwy energetycznej poprzez dodawanie Al, osiągając nawet ~600 meV w przypadku AlN⁵⁻⁷. Wraz ze wzrostem Al wydajność domieszkowania staje się znacznie niższa ze względu na szerokie pasmo wzbronione warstw AlGaN i AlN. Tak duża wartość energii aktywacji w porównaniu do E_A innych domieszek powoduje, że Mg działa zarówno jako domieszka, jak i głęboka nieczystość materiału (*deep impurity*). Z tego też względu, tylko około 1% atomów Mg jest aktywowanych w temperaturze pokojowej^{8,9}. Dodatkowo, w przypadku materiałów na bazie azotku galu defekty punktowe, takie jak luki azotowe (V_N) i atomy zanieczyszczeń (np. tlenu, węgla), działają jak donory, obniżając koncentrację dziur¹⁰. W celu rozwiązania problemu niskiej skuteczności domieszkowania, niektóre grupy badawcze próbowały zwiększyć stężenie domieszki Mg. Badania te jednak wykazały, że większe koncentracje Mg może prowadzić do zmiany biegunowości GaN z Ga-polarnego na N-polarny oraz tworzenia piramidalnych defektów, co w rezultacie prowadzi do dramatycznego zmniejszenia koncentracji nośników typu p¹¹. Gdy

atomy Mg są wprowadzane do GaN powyżej poziomu rozpuszczalności, nadmiarowe atomy Mg nie mogą podstawić się pod atom Ga w sieci. W rezultacie atomy Mg, znajdujące się w punktach międzywęzłowych, działają raczej jako donory a nie akceptory, pogarszając proces przewodzenia materiału typu p.

2.2 PODSTAWOWE PARAMETRY I ZALETY DIOD LED

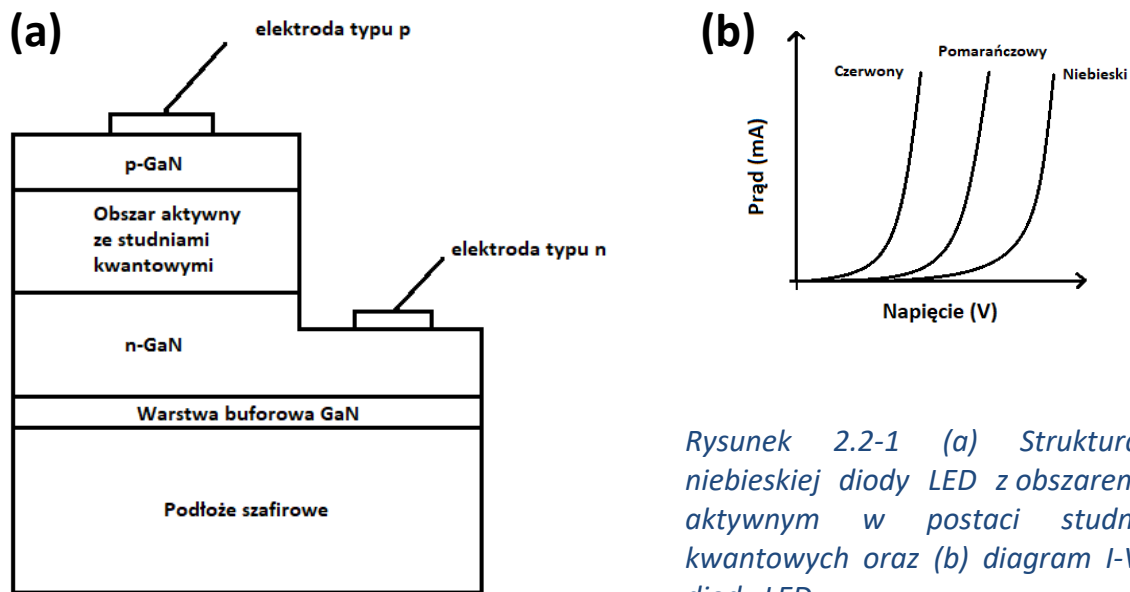
Diody LED to urządzenia optoelektroniczne, składające się z dwóch typów półprzewodników (typu n oraz typu p, w których głównymi nośnikami prądu są odpowiednio elektrony oraz dziury). Na powierzchni styku między tymi dwoma typami półprzewodników tworzy się złącze p-n (często nazywane obszarem aktywnym), z którego pochodzi emitowane światło. Kiedy spolaryzujemy diodę w kierunku przewodzenia, elektrony przemieszczają się do obszaru p, natomiast dziury do obszaru n, co może prowadzić do rekombinacji promienistej elektron-dziura w obszarze aktywnym i emisji światła. Długość fali emitowanego światła zależy od wielkości przerwy energetycznej zastosowanego półprzewodnika. W diodach LED użyty materiał półprzewodnikowy powinien charakteryzować się prostą przerwą energetyczną (minimum pasma przewodnictwa i maksimum pasma walencyjnego odpowiada ta sama wartość pędu), co pozwala na uzyskanie wysokich efektywności świetlnych. Diody LED ze skośnymi przerwami energetycznymi wymagają rekombinacji wspomaganą fononami, co ogranicza wydajność urządzenia.

Jednym z najważniejszych parametrów diody LED jest zewnętrzna wydajność kwantowa (*External Quantum Efficiency* – EQE), która jest stosunkiem liczby emitowanych fotonów z diody LED do liczby elektronów przepływających przez urządzenie¹². EQE jest opisana równaniem:

$$EQE = IE \cdot IQE \cdot LEE, \quad (1)$$

gdzie:

- IE (*Injection Efficiency*) – stosunek ilości elektronów, które trafiają do obszaru aktywnego do ilości elektronów przepływających przez urządzenie.
- IQE (*Internal Quantum Efficiency*) – stosunek ilości radiacyjnych rekombinacji elektron-dziura do wszystkich rekombinacji elektron-dziura w obszarze aktywnym.
- LEE (*Light Extraction Efficiency*) – stosunek ilości fotonów, które wydostały się z urządzenia do ilości wszystkich fotonów wytworzonych w obszarze aktywnym.



Rysunek 2.2-1 (a) Struktura niebieskiej diody LED z obszarem aktywnym w postaci studni kwantowych oraz (b) diagram I-V diody LED.

Jeszcze jednym ważnym parametrem jest całkowita wydajność (*Wall-plug Efficiency* – WPE), która jest stosunkiem strumienia wyemitowanego promieniowania do elektrycznej mocy wejściowej¹². Inaczej mówiąc jest to wydajność konwersji energii elektrycznej na optyczną. Wydajność WPE jest związana z jakością kontaktów diody i opisana wzorem:

$$WPE = EQE \cdot [\text{Feeding efficiency}]. \quad (2)$$

Feeding efficiency (wydajność zasilania) – to stosunek średniej energii emitowanych fotonów do całkowitej energii, jaką para elektron-dziura uzyskuje ze źródła zasilania¹².

Diody LED posiadają wiele zalet w porównaniu do zwykłych żarówek lub lamp halogenowych: długi czas pracy, mały rozmiar, możliwość zmiany koloru emitowanego światła, małe zużycie energii¹³. To powoduje, że diody LED są urządzeniami o dużym potencjale aplikacyjnym.

Najczęściej stosowanymi technikami wzrostu struktur LED są: epitaksja z wiązek molekularnych (*Molecular Beam Epitaxy* – MBE) oraz epitaksja ze związków metaloorganicznych (*Metalorganic Vapour Phase Epitaxy* – MOVPE). Są to techniki epitaksjalne, polegające na uporządkowanym wzroście cienkich warstw na istniejącym podłożu krystalicznym. MBE jest techniką fizyczną, bazującą na osadzaniu wiązki molekularnej lub atomowej na krystalicznym

podłożu w ultrawysokiej próżni ($\leq 10^{-9}$ Tr). Osadzanie chemiczne jest stosowane natomiast w MOVPE, w którym związki metaloorganiczne w formie pary reagują z atomami podłoża, pozostawiając na powierzchni warstwę o interesującym nas składzie (pozostałe gazy są produktem ubocznym, usuwanym z komory wzrostu). Technika MBE posiada wiele zalet takich jak: niska temperatura wzrostu, precyzyjna kontrola grubości i składu, wysokie koncentracje nośników typu p i możliwość charakteryzacji *in situ*¹⁴. Dodatkowo, ze względu na brak związków wodoru w czasie wzrostu w komorze MBE, nie trzeba wygrzewać próbki w celu aktywacji domieszki typu p¹⁵ (zrywanie wiązań Mg-H). Niestety, niska szybkość wzrostu w MBE (zazwyczaj 0.1-0.5 $\mu\text{m/h}$) powoduje, że to technika MOVPE jest częściej stosowana w celach komercyjnych¹⁶.

2.3 OD NIEBIESKICH DIOD LED DO EMITERÓW NA GŁĘBOKIE UV

Zielone i czerwone diody półprzewodnikowe były tworzone już w latach 50 i 60 XX w.¹⁷⁻²⁴. Jednak stworzenie pierwszej niebieskiej diody LED było niemałym wyzwaniem przez kolejne trzy dekady. Wymagało to opracowania nowych technik wzrostu kryształów, a także możliwości kontrolowania domieszkowania typu p w półprzewodnikach z szeroką przerwą energetyczną. Pierwszymi potencjalnymi materiałami na bazie, których powstały źródła światła niebieskiego były SiC oraz ZnSe. Jednak tworzone na podstawie SiC urządzenia optoelektroniczne charakteryzowały się niskimi efektywnościami świetlnymi², co wynikało z posiadania przez ten materiał skośnej przerwy energetycznej. W przypadku ZnSe, czynnikiem ograniczającym potencjał aplikacyjny, był krótki czas życia diod LED tworzonych na bazie tego materiału²⁵. Do budowy wydajnych źródeł światła najlepszym materiałem okazał się azotek galu (GaN).

Początkowo otrzymanie wysokiej jakości kryształów azotku galu było dużym wyzwaniem ze względu na brak odpowiednich technik wzrostu. Pierwszą stosowaną techniką była *Hydride Vapour Phase Epitaxy* (HVPE), która nie pozwalała na kontrolę jakości powierzchni wzrastanej próbki oraz domieszkowania na typ p²⁶⁻³⁰. Dopiero pojawienie się takich metod epitaksji jak MOVPE pozwoliło na wzrost wysokiej jakości kryształów azotku galu. Isamu Akasaki oraz Hiroshi Amano ze współpracownikami opracowali jako pierwsi metodę wzrastania GaN na cienkiej warstwie (30 nm) azotku glinu (AlN), który najpierw został naniesiony na podłożę szafirowe w temperaturze 500°C, a później podgrzany do temperatury wzrostu azotku galu (1000°C)³¹. To

spowodowało, że początkowo wzrastane w ten sposób warstwy GaN wykazywały się dużą ilością dyslokacji, jednak po kilku μm wzrostu ich ilość gwałtownie malała. Podobną technikę opracował Shuji Nakamura, który zamiast warstwy azotku glinu użył cienkiej warstwy azotku galu wzrastanego w niskiej temperaturze³².

Kolejnym problemem było uzyskanie domieszkowania na typ p w azotku galu w sposób kontrolowany. Grupa Akasakiego i Amano jako pierwsza zauważyła, że azotek galu domieszkowany cynkiem i obserwowany pod skaningowym mikroskopem elektronowym, emituje więcej światła, co wskazywało na otrzymanie lepszego domieszkowania na typ p³³. Podobne doświadczenie przeprowadzono dla próbek domieszkowanych magnezem, które również wskazało, że pobudzanie takich próbek nisko-energetycznym promieniowaniem elektronowym poprawiało ich własności elektryczne typu p³⁴. Jednak efekt ten został w pełni wyjaśniony dopiero parę lat później przez Nakamurę i współpracowników³⁵. Akceptory takie jak magnez tworzą związek z wodorem, co prowadzi do ich pasywacji. Nisko-energetyczne promieniowanie elektronowe pozwala na dysocjację tych związków i na ponowną aktywację akceptorów. Nakamura wykazał, że podobny efekt można uzyskać również po wygrzaniu p-GaN powyżej 700°C.

Ostatnim wyzwaniem w otrzymaniu niebieskiej diody LED na bazie azotku galu było zastosowanie heterozłączy oraz studni kwantowych w obszarze aktywnym. Takie struktury pozwalają na uzyskanie lepszych wydajności urządzeń optoelektrycznych, ze względu na większe prawdopodobieństwo rekombinacji elektron-dziura w małym obszarze (studni kwantowej). Akasaki oraz Amano ze współpracownikami tworzyli pierwsze struktury na bazie AlGaIn/GaN³⁶, natomiast Nakamura stosował InGaIn/GaN oraz InGaIn/AlGaIn w obszarze aktywnym^{37,38}. Wprowadzone innowacje pozwoliły ostatecznie na otrzymanie wydajnych niebieskich diod, które mogły być stosowane w przemyśle. W 2014 roku Akasaki, Amano oraz Nakamura otrzymali nagrodę Nobla z fizyki za stworzenie pierwszych wydajnych diod niebieskich, które pozwoliły na budowę emiterów światła białego.

Kolejnym wyzwaniem okazała się budowa emiterów głębokiego UV (*Deep UV* – DUV), składających się z AlGaIn z dużą zawartością glinu. Diody na głębokie UV, podobnie jak diody niebieskie, posiadają ogromny potencjał aplikacyjny. Emitery o zakresie długości fal 230-350 nm mogą być stosowane do dezynfekcji, oczyszczania wody i powietrza, w medycynie i biochemii,

jako element emiterów światła białego czy jako sensory i fluoroscencyjne systemy analityczne^{39,40}. W przypadku sterylizacji i dezynfekcji najlepsze efekty otrzymuje się dla fal o długości 260 i 280 nm (promieniowanie szkodliwe dla bakterii i wirusów). Obecnie na rynku emiterów promieniowania UV dominują lampy rtęciowe. Diody na bazie AlGaIn posiadają wiele zalet w porównaniu z lampami rtęciowymi takie jak: niska toksyczność, możliwość wyboru dowolnej długości emitowanej fali, mały rozmiar, długi czas pracy, brak czasu nagrzewania i niskie napięcie robocze^{39,41}. Jedyną wadą jest niska wydajność emisji takich urządzeń. Obecnie stosowane wysoko- oraz ultrawysoko-ciśnieniowe lampy rtęciowe posiadają WPE w zakresie 10-15% dla całego zakresu spektrum⁴². Rozwiązanie tego problemu pozwoliłoby na zwiększenie potencjału komercyjnego diod na głębokie UV.

2.4 EMITERY GŁĘBOKIEGO UV – WYZWANIA

Badania dotyczące diod LED opartych na AlGaIn były prowadzone już w latach 1996-2001⁴³⁻⁴⁵. Pierwszą grupą, która opracowała w 2002 r. diody działające w głębokim UV (250-280 nm) była grupa badawcza M. A. Khana z Uniwersytetu Południowej Karoliny⁴⁶⁻⁴⁸. Diodę o najkrótszej długości fali 210 nm stworzyła grupa z NTT Basic Research Laboratories (Japonia) w 2006 r., używając AlN jako warstwy emitującej światło⁴⁹. Niestety im krótsza długość emitowanej fali tym niższa EQE takiego urządzenia optoelektronicznego. Dlatego do tej pory grupy badawcze starają się znaleźć odpowiedni kompromis między wysoką EQE i długością fali, umożliwiającą komercyjne zastosowanie takiej diody. Przykładowo RIKEN razem z Panasonic wprowadzili na rynek moduły DUV LED stosowane do sterylizacji^{41,50} (270 nm, 10mW, czas pracy ponad 10000 h, ale EQE około 2-3%).

Spadek wydajności EQE półprzewodnikowych emiterów DUV poniżej 360 nm zależy głównie od trzech czynników⁴¹:

1. IQE, która zależy od gęstości dyslokacji propagujących (*Threading Dislocation Density* – TDD) w warstwie AlGaIn.
2. Niska koncentracja dziur dla p-AlGaIn, z czego wynika niska efektywność IE.
3. Niska LEE wynikająca z absorpcji promieniowania UV w warstwie kontaktowej p-GaN.

Uzyskanie niskiej TDD jest jednym z kluczowych zadań w otrzymaniu wydajnej diody DUV. *Threading dislocation* jest to dyslokacja, która rozciąga się od powierzchni układu warstw wykazujących nieuporządkowanie kryształu, tworząc dyslokację niedopasowania lub pojawia się na granicy warstw i wnika w kolejno wzrastane warstwy. Takie dyslokacje mogą powstawać z powodu niedoskonałości procesu wzrostu oraz są silnie związane z centrami rozpraszania nieradiacyjnego w studniach kwantowych AlGaIn⁵¹. Stosując zwykłe podłoża AlN/szafir z wysoką TDD, IQE wynosi co najwyżej 1%^{41,42}. Uzyskanie około 60% IQE możliwe jest dla podłoży AlN/szafir z gęstością dyslokacji poniżej $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Aby uzyskać takie wartości TDD należy manipulować warunkami wzrostu AlN na szafirze lub modyfikować samą strukturę szafiru. Ostatnio stosowanymi metodami do uzyskania wysokiej jakości podłoży AlN/szafir z niską TDD były np. metoda ELO (*Epitaxial Lateral Overgrowth*)⁵², wzrost supersieci AlN/AlGaIn na cienkiej warstwie buforowej AlN i szafirze⁴⁶, metoda wielowarstwowo-pulsacyjnego przepływu amoniaku (NH₃)^{41,53}, wzrost grubej warstwy AlN (około 5 μm) na szafirze^{54,55} czy wzrost AlN na szafirze o wysokich kątach ścięcia ($\geq 1^\circ$)^{42,55}. Inną metodą pozwalającą na uzyskanie wysokiej IQE dla emisji DUV jest dodanie kilku procent indu (In) do warstwy AlGaIn^{40,56}. Pary elektron-dziura zlokalizowane w dolinie o niskim potencjale (wytworzonym przez atomy indu) rekombinują zanim zostaną uwięzione w centrach rozpraszania nieradiacyjnego⁴¹. Dlatego zaletą dodania In do AlGaIn jest to, że wydajność emisji jest mniej wrażliwa na TDD. Alternatywnym podejściem na zmniejszenie TDD jest użycie podłoża szafirowego o zmodyfikowanej powierzchni (*Patterned Sapphire Substrate – PSS*)^{30,46}. Wzory na powierzchni mogą mieć różne kształty od mostków po kolumny. W przypadku GaIn, technika PSS pozwala na koalescencję naparowanych warstw na szafirze, zmniejszenie dyslokacji i wzrost EQE⁴². Jednak w przypadku AlN, pomimo spadku TDD w warstwie, otrzymano tylko niewielki wzrost EQE^{58,59}. Wynika to z faktu, że AlN prawie nie rozkłada się ani nie podlega masowemu transportowi, więc trudno jest otrzymać koalescencję tego materiału na całej płytce PSS⁴². AlGaIn o niskiej TDD (10^4 cm^{-2}) można uzyskać wzrastając go na podłożu AlN/AlN a nie AlN/szafir⁶⁰. Powinno prowadzić to do zwiększenia IQE diody DUV LED, w praktyce jednak takie podłoża charakteryzują się dużą absorpcją promieniowania UV, co obniża EQE⁶¹.

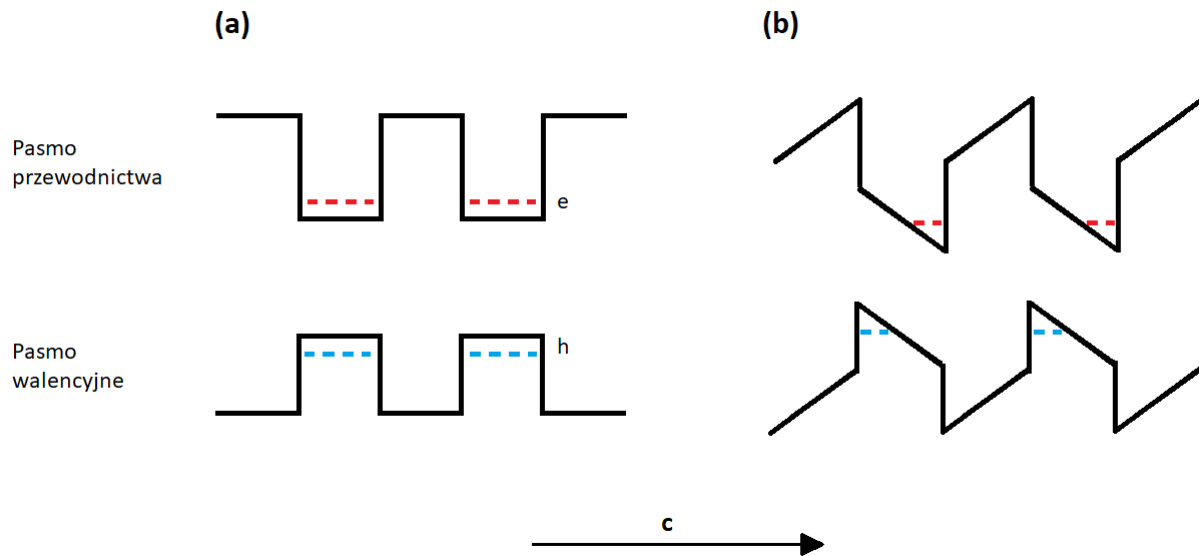
Właściwości elektryczne DUV LED zależą w dużym stopniu od przewodnictwa w warstwie p-AlGaIn. Koncentracja dziur w p-AlGaIn z dużą zawartością Al (Al>60%) jest dosyć niska (około 10^{14}

cm^{-3}) ze względu na istnienie w tym materiale głębokiego poziomu akceptorowego (np. dla GaN – 240 meV, dla AlN – 670 meV)⁴¹. Dodatkowo, dyfuzja nadmiarowego prądu elektronowego do warstw typu p prowadzi do spadku IE. W celu zmniejszenia tego nadmiarowego prądu dyfuzyjnego stosuje się wielokrotną barierę kwantową MQB (*Multi Quantum Barrier*) jako warstwę blokującą elektrony EBL (*Electron Blocking Layer*). Zastosowanie MQB w odróżnieniu od zastosowania pojedynczej bariery w EBL pozwala na zwiększenie „efektywnej” wysokości bariery⁴¹. MQB zostały opisane teoretycznie przez Iga *et al.* w 1986 roku⁶², a sprawdzone eksperymentalnie w czerwonych diodach laserowych GaInP/AlInP (LDs)⁶³. Teoretyczne obliczenia wskazują, że „efektywna” wysokość bariery elektronowej dla MQB w porównaniu z wysokością konwencjonalnej pojedynczej bariery wzrasta dwukrotnie (dla AlGaIn/AlGaIn MQB z modulacją grubości bariery). Badania eksperymentalne pokazały, że zastosowanie MQB w 250 nm AlGaIn DUV LED zwiększyły EQE czterokrotnie⁴¹. Ze względu na potrzebę uzyskiwania wysokich IE oraz EQE dla DUV LED zwykłe domieszkowanie magnezem jest niewystarczające. W tym celu wiele grup badawczych wprowadza nowe techniki domieszkowania typu p takie jak: zastosowanie domieszki In-Mg⁶⁴, domieszkowanie polaryzacyjne^{7,9} czy domieszkowanie *Impurity Resonant State* (IRS)⁶⁵. W kolejnym podrozdziale zostanie dokładniej opisana druga z wymienionych technik.

Zwiększenie LEE w DUV LED jest dosyć dużym wyzwaniem, ponieważ jak do tej pory nie udało się znaleźć odpowiedniego materiału dla warstwy kontaktowej typu p, który byłby transparentny dla odpowiedniego promieniowania i przewodzący, a w przypadku p-elektrody, materiału o niskiej rezystywności^{41,42}. Obecnie jako warstwę kontaktową w DUV LED można stosować p-GaN lub p-AlGaIn. Ten pierwszy niestety charakteryzuje się silną absorpcją promieniowania UV, co powoduje, że LEE takiego urządzenia DUV LED wynosi zazwyczaj około 8%⁴¹. Użycie p-AlGaIn pozwala na zwiększenie LEE, jednak kosztem krótszego czasu życia diody DUV LED⁴². Warstwa kontaktowa p-AlGaIn wymaga użycia materiału p-elektrody o dużej pracy wyjścia, aby kontakt miał charakterystykę omową. Zastosowane elektrod typu Ni/Au oraz Ni/Al o wysokiej pracy wyjścia prowadzi do wysokich napięć przewodzenia, co w rezultacie generuje ciepło i zmniejsza żywotność diody.

2.5 DOMIESZKOWANIE POLARYZACYJNE

Jedną z potencjalnych metod pozwalających na polepszenie własności typu p w półprzewodnikach na bazie azotku galu jest tzw. domieszkowanie polaryzacyjne. Pierwszy raz taką metodę zastosował Simon *et al.*, uzyskując trójwymiarowy (3D) gaz dziurowy z wysoką koncentracją nośników rzędu $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ w gradientowej warstwie AlGaN z rosnącym składem Al w kierunku wzrostu na azotowej powierzchni GaN⁶⁶. W technice domieszkowania polaryzacyjnego, akceptory magnezowe są jonizowane poprzez wbudowane w półprzewodnikach pole elektryczne zamiast w wyniku energii termicznej. Półprzewodniki III-V charakteryzują się ogromnymi polami polaryzacji spontanicznej, wynikającymi z dużego składnika jonowego wiązań Ga-N, Al-N i odchylenia ich struktury sieci równowagowej od idealnych kryształów wurcytu. Ponadto naprężenia ściskające lub rozciągające powstające podczas wzrostu tych materiałów powodują powstawanie indukowanego odkształceniem piezoelektrycznego składnika ładunku stałego. W przypadku heterostruktur AlGaN/GaN, ostra nieciągłość w wbudowanym polu elektrycznym prowadzi do powstania ładunku 2D na międzypowierzchni GaN i AlGaN⁶⁶. Efekt ten manifestuje się przykładowo zaginaniem pasm dla studni kwantowych AlGaN/GaN i separacją nośników ładunku, co zostało pokazane na Rysunku 2.5-1. Dlatego też Simon *et al.*, zamiast wzrastania heterozłączy AlGaN/GaN, wyhodował stopniowany kryształ AlGaN na N-polarnym podłożu GaN, co spowodowało rozciągnięcie indukowanego polaryzacją ładunku do związanej postaci 3D. Aby wyjaśnić indukowaną polaryzacją mechanizm tworzenia dziur, Simon *et al.* potraktowali każdą jednostkową komórkę kryształu jako dipole elektryczne. Ponieważ AlGaN charakteryzuje się większą polaryzacją spontaniczną niż GaN, siła dipolowa rośnie liniowo wraz ze wzrostem koncentracji Al⁶⁶. W przypadku stopniowanej warstwy AlGaN o rosnącej zawartości Al ładunek związany jest ujemny, tworząc wbudowane pole elektryczne oraz trójwymiarowy gaz dziurowy. Metoda domieszkowania polaryzacyjnego nie wymaga zatem wprowadzania domieszek akceptora, a wywołany polaryzacją gaz dziurowy wykazuje słabą zależność od temperatury, ponieważ nie potrzebuje energii termicznej do aktywacji⁶⁷. Struktury kontaktowe typu p zazwyczaj są jednak domieszkowane Mg ze względu na istnienie na powierzchni azotków głębokich (*deep level*) pułapek lokalizujących dziury⁶⁶.



Rysunek 2.5-1 Pasma przewodnictwa oraz pasmo walencyjne podwójnej studni kwantowej (a) w przypadku braku oraz (b) w obecności wewnętrznych pól elektrycznych.

Ten sam efekt można uzyskać, hodując AlGa_N ze zmniejszającą się zawartością Al, ale na podłożu Al-polarnym. Zhang *et al.* osiągnęli wysoką koncentrację dziur ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) w warstwie Al_xGa_{1-x}N o stopniowanym składzie Al od $x = 0.3$ do 0 na Al-polarnym AlN⁶⁸. Takie struktury wyhodowane na podłożu o powierzchni metal-polarniej posiadają wiele zalet w porównaniu z N-polarnymi podłożami, ponieważ mają lepszą morfologię powierzchni i niskie stężenie zanieczyszczeń. Co więcej, większość struktur wyhodowanych przy użyciu epitaksji z fazy gazowej związków metaloorganicznych (MOVPE) ma zazwyczaj metal-polarną powierzchnię (0001)⁶⁸. W niniejszej pracy podłoża wykorzystywane do wzrostu struktur przy użyciu epitaksji z wiązek molekularnych (MBE) są przygotowywane za pomocą MOVPE.

W najprostszym przypadku, wytworzoną w wyniku istnienia pola polaryzacji $P(z)$ koncentrację ładunku ρ_{π} można opisać wzorem:

$$\rho_{\pi} = -\nabla P(z) = \frac{\sigma_{\pi}(x_{Al})}{d} \sim 5 \cdot 10^{13} \cdot (x_2 - x_1)/d, \quad (3)$$

gdzie x_2 i x_1 odpowiadają końcowemu i początkowemu składowi Al w gradiencie, natomiast d to grubość warstwy gradientu (w centymetrach)⁶⁹. Aby otrzymać maksymalną wartość wytworzonego ładunku związanego, warstwa musi być stopniowana w największym zakresie

składu Al przy najmniejszej możliwej grubości warstwy. Tutaj trzeba mieć jednak na uwadze, że zmieniając skład warstwy gradientowej, zmieniamy również jej krytyczną grubość, powyżej której naprężona cienka warstwa relaksuje się, co może prowadzić do tworzenia defektów (np. dyslokacji) i pękania⁶⁹. Dodatkowo, jeśli koncentracja wytworzonego ładunku polaryzacyjnego jest większa niż stężenie domieszki akceptora, może powstać obszar zubożenia, czyniący warstwę gradientu izolacyjną⁷⁰. Wraz ze wzrostem grubości warstwy gradientowej AlGaN nachylenie ładunku polaryzacyjnego staje się łagodniejsze, co powoduje zmniejszenie jego wartości i rezystywności kontaktowej. Jeszcze jednym ważnym parametrem przy rozważaniu powstałego w wyniku pola polaryzacji ładunku związanego jest relaksacja warstwy gradientowej. Jest to związane ściśle z istnieniem składnika piezoelektrycznego. Obliczenia teoretyczne wskazują, że im bardziej naprężona struktura (relaksacja ~0%), tym większa koncentracja wytworzonego ładunku polaryzacyjnego⁷¹.

2.6 WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW GANAS I ALGANAS

Materiały na bazie GaN cieszą się również zainteresowaniem ze względu na możliwość modyfikacji struktury pasm energetycznych poprzez zastępowanie Ga lub N innymi pierwiastkami grupy III i V. Na przykład zastąpienie galu atomem glinu prowadzi do zwiększenia pasma wzbronionego (od 3.4 eV - GaN do 6.2 eV - AlN)^{72,73}. Z drugiej strony wprowadzenie arsenu do struktury GaN prowadzi do zmniejszenia pasma wzbronionego poprzez przesunięcie maksimum pasma walencyjnego⁷⁴. Pomiarzy optyczne wykazały, że pasmo wzbronione związków GaNAs zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości As^{75,76}, co zostało również dobrze opisane za pomocą modelu niekrzyżujących się pasm⁷⁴ (*Band Anti-crossing Model* – BAC). Model BAC przewidywał, że nawet niewielka ilość arsenu wbudowanego w matrycę GaN (stany As hybrydują ze stanami GaN) powinna prowadzić do znacznego przesunięcia maksimum pasma walencyjnego w kierunku poziomu Fermiego. To przesunięcie może być przydatne w inżynierii urządzeń, w szczególności w tworzeniu kontaktów omowych z materiałem p-GaN lub p-AlGaN. Rozrzedzanie As może pozwalać na inne podejście do tego aspektu niż te stosowane wcześniej^{77,78} (zmieniające maksimum pasma walencyjnego). Wynika to z faktu, że poziom Fermiego na powierzchni GaN jest zlokalizowany najczęściej daleko od maksimum pasma walencyjnego, co prowadzi do wysokiej bariery na międzypowierzchni metal/GaN^{79,80}. Przesunięcie maksimum pasma walencyjnego

można również wykorzystać w bardziej złożonej inżynierii pasm, np. modyfikując głębokość studni kwantowych. Zmiana przerwy wzbronionej związku $\text{GaN}_{1-x}\text{As}_x$ w zakresie 3.4-0.8 eV w wyniku dodania As, pozwala na wykorzystanie tych materiałów w wysokowydajnych wielozłączowych ogniwach słonecznych dzięki prawie idealnemu dopasowaniu do widma słonecznego⁸¹.

Ponadto struktura krystaliczna związków $\text{GaN}_{1-x}\text{As}_x$ silnie zależy od zawartości As^{82,83}. Przykładowo krystaliczny lub polikrystaliczny wurcyt $\text{GaN}_{1-x}\text{As}_x$ można uzyskać przy zawartości As poniżej $x=0.17$. W przedziale od 0.17 do 0.75 materiały GaNAs wykazują strukturę amorficzną, a dla $\text{GaN}_{1-x}\text{As}_x$ bogatego w As dominuje struktura kubiczna⁸⁴.

Współczesne badania innego nowatorskiego materiału, jakim jest $\text{AlGaN}_{1-x}\text{As}_x$, obejmują głównie optymalizację wzrostu (syntetyzowaną metodą implantacji jonów N^{+85} lub przy użyciu epitaksji z wiązki chemicznej^{86,87}) oraz badanie jego właściwości optycznych, strukturalnych i elektrycznych^{85,87,88}. Niestety, wszystkie te wyniki dotyczą tylko związków $\text{AlGaN}_{1-x}\text{As}_x$ bogatych w As, stąd nadal nie zbadano właściwości fizykochemicznych $\text{AlGaN}_{1-x}\text{As}_x$ bogatych w azot.

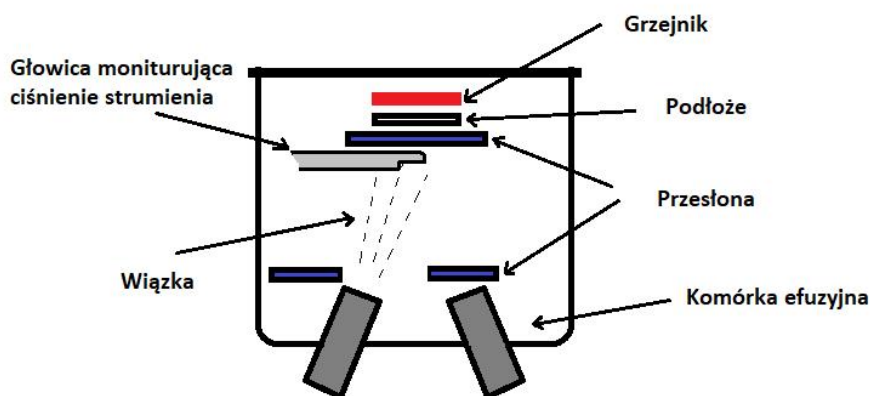
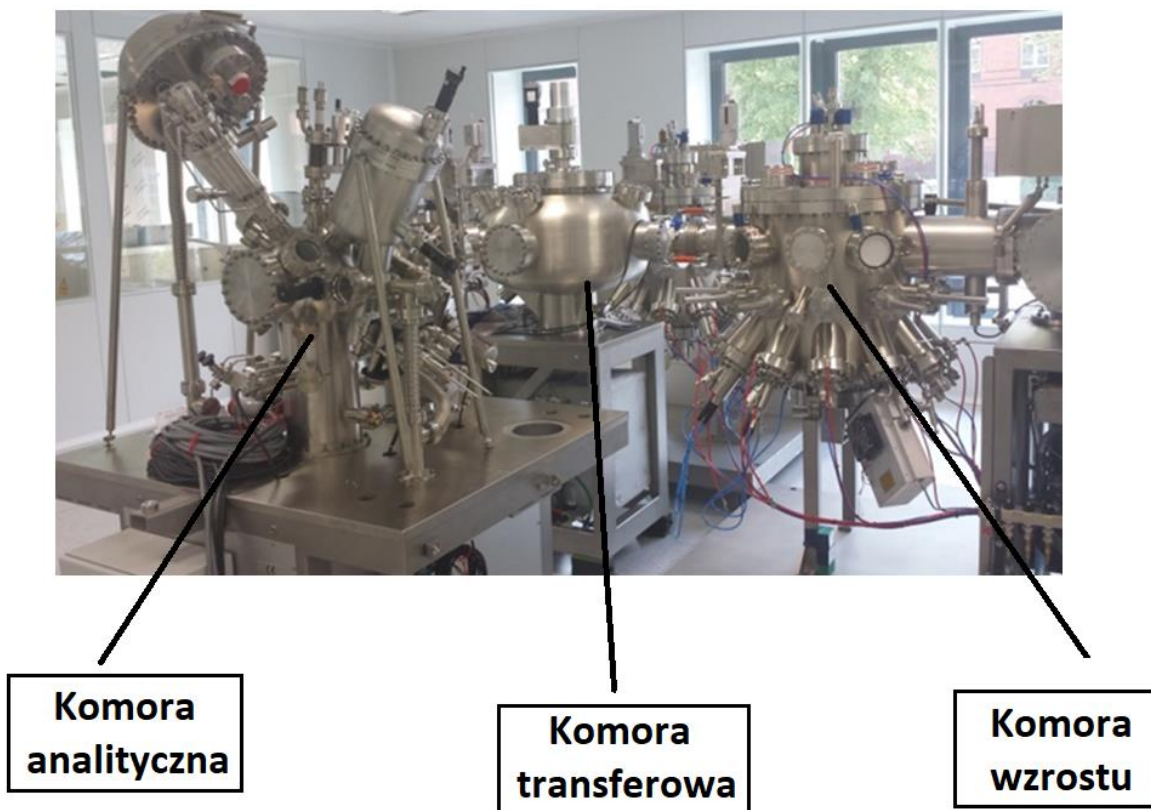
3 METODY WZROSTU STRUKTUR EPITAKSJALNYCH NA BAZIE AZOTKU GALU

3.1 EPITAKSJA Z WIĄZEK MOLEKULARNYCH

Epitaksja z wiązek molekularnych (*Molecular Beam Epitaxy* – MBE) jest techniką pozwalającą na uzyskiwanie wysokiej jakości warstw epitaksjalnych. W przypadku tej metody warstwy krystalizują w wyniku osadzania atomów z fazy gazowej na powierzchni rozgrzanego podłoża w ultrawysokiej próżni bazowej ($\leq 10^{-9}$ Tr). Uzyskanie tak wysokiej próżni jest wyjątkowym wyzwaniem technicznym i wymaga zastosowania pomp turbomolekularnych, jonowych oraz kriogenicznych. Dodatkowo, wewnętrzne ścianki reaktora są chłodzone ciekłym azotem, który poprzez wymrażanie usuwa atomy desorbowane z powierzchni próbki. Strumienie molekularne lub atomowe dostarczane są z komórek efuzyjnych o stabilizowanej temperaturze. Mechaniczne przesłony, znajdujące się przed komórkami efuzyjnymi, używane są do przerywania wiązek atomowych, pozwalając na kontrolę zmian w składzie i domieszkowaniu. Dodatkowo, w celu zwiększenia jednorodności hodowanej warstwy, podłoże może być poddane ruchowi wirowemu. Można wyróżnić dwa rodzaje urządzeń MBE w zależności od źródła azotu: stosujące amoniak (podobnie jak w MOVPE) lub plazmę azotową. Do pomiarów strumieni molekularnych i atomowych stosuje się głowicę jonizacyjną, której prąd jonizacyjny rośnie wraz ze wzrostem strumienia wiązki. Ważnymi parametrami wpływającymi na jakość wyhodowanej warstwy jest temperatura podłoża (mierzona pirometrem), stosunek strumieni azotu i pierwiastków grupy-III, a także czas wzrostu.

Można wyróżnić trzy warunki wzrostu struktur epitaksjalnych w zależności od stosunku strumieni: $III/N < 1$ – azotowe, $III/N \approx 1$, $III/N > 1$ – metaliczne. Struktury o najlepszej morfologii i gładkiej powierzchni otrzymuje się dla warunków metalicznych. Pomiar prędkości wzrostu może być wykonywany przy użyciu interferometrii laserowej lub dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów (*Reflection High Energy Electron Diffraction* – RHEED). Technika RHEED nie pozwala jednak na kontrolę wzrostu struktury w warunkach metalicznych, gdy na powierzchni znajduje się cienka warstwa metalu (np. galu) – nie widać charakterystycznych oscylacji amplitudy w początkowym okresie wzrostu. Prędkości wzrostu często wyrażane są w $\mu\text{m/h}$, ale mogą być

też przedstawiane w jednostkach: monowarstwy na sekundę (ML/s) lub liczba atomów na powierzchnię w czasie sekundy ($\frac{\text{atoms}}{\text{cm}^2\text{s}}$).



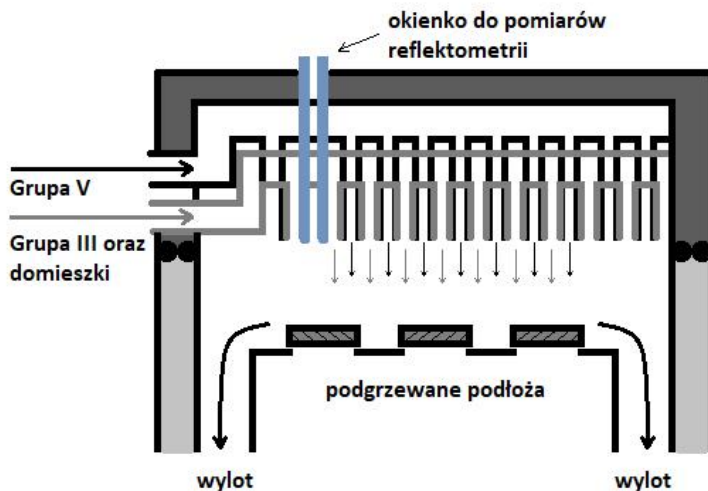
Rysunek 3.1-1 Zdjęcie urządzenia MBE (Scienta Omicron GmbH) połączonego z komorą analityczną oraz schemat komory wzrostu, zawierającej komórki efuzyjne, grzejnik podłoża, przesłony oraz głowicę monitorującą ciśnienie wiązki atomowej.

Przed rozpoczęciem procesu podłoże jest podgrzewane do temperatury 800°C w celu usunięcia zaadsorbowanych tlenków oraz innych zanieczyszczeń.

W Sieci Badawczej Łukasiewicz – PORT Polski Ośrodek Rozwoju Technologii, komora wzrostu MBE jest połączona z komorą analityczną, wyposażoną w mikroskop sił atomowych oraz rentgenowską spektrometrię fotoelektronów. Pozwala to na wykonywanie pomiarów powierzchniowych *in situ*, zachowując przez cały czas ultrawysoką próżnię.

3.2 EPITAKSJA Z FAZY GAZOWEJ ZWIĄZKÓW METALOORGANICZNYCH

Epitaksja z fazy gazowej związków metaloorganicznych (*Metalorganic Vapour Phase Epitaxy* – MOVPE) jest najczęściej stosowaną metodą otrzymywania struktur epitaksjalnych azotków grupy III ze względu na dużą szybkość wzrostu, powtarzalność oraz skalowalność procesów do wielopodłożowych reaktorów przemysłowych. Osadzane warstw zachodzi na krystalicznym podłożu, znajdującym się w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu 50-1000 mbar. Podobnie jak w technice MBE podłoże może być poddane ruchowi wirowemu, co poprawia jednorodność wzrastanej warstwy epitaksjalnej.



Rysunek 3.2-1 Schemat budowy reaktora typu shower-head w urządzeniu MOVPE wraz z ukazanym z prawej strony zdjęciem komory wzrostu firmy Aixtron.

Wpuszczone do reaktora związki metaloorganiczne oraz amoniak reagują chemicznie na powierzchni podłoża, tworząc warstwę o interesującym nas składzie. Pod tym względem ważne jest, aby zjawisko adsorpcji przeważało nad desorpcją, która zawsze jest obecna (szczególnie przy podgrzewaniu podłoża).

W przypadku wzrostu struktur półprzewodnikowych grupy III-N, prekursorem azotu jest amoniak NH_3 , natomiast galu, indu lub glinu – trójmetylki lub trójetylki tych pierwiastków. Warstwy mogą być domieszkowane na typ p, używając przy tym magnezu z prekursorem bis-cyclopentadienyl magnezu (Cp_2Mg). Natomiast, przewodnictwo typu n uzyskuje się przy domieszkowaniu warstwy krzemem, którego prekursorem jest silan (SiH_4). Prekursory znajdują się w stanie ciekłym w tzw. bubbler'ach, a następnie wprowadzane są do reaktora przy użyciu gazu nośnego – azotu N_2 lub wodoru H_2 . Szybkość przepływu gazu nośnego nasyconego parami cieczy jest monitorowana przez kontrolery przepływu masy (*Mass Flow Controller* – MFC).

Ważnymi parametrami wzrostu, które wpływają na jakość hodowanej warstwy są: temperatura podłoża, stosunek strumienia amoniaku do prekursorów grupy III, strumień dostarczanych domieszek, czas wzrostu, a także ciśnienie w reaktorze oraz rodzaj używanego gazu nośnego. Na prędkość wzrostu wpływa zarówno temperatura podłoża jak i strumień dostarczanych związków grupy III.

Technikami pozwalającymi na monitorowanie parametrów strukturalnych osadzanych heterostruktur i warunków epitaksjalnych w MOVPE jest reflektometria, pirometria oraz pomiar krzywizny podłoża. W przypadku reflektometrii, wartość mierzonego współczynnika odbicia jest dodatkowo modulowana w wyniku interferencji promieniowania odbitego od powierzchni wzrastanego kryształu i podłoża. Daje to możliwość monitorowania nie tylko szybkości wzrostu ale również składu osadzanego materiału. Układy pirometryczne kalibrowane na podstawie pomiarów reflektometrycznych pozwalają na dokładny pomiar temperatury podłoża, tzw. *true temperature*. Pomiar zmian krzywizny realizowane są wielopunktowo, na podstawie analizy obrazu położenia wiązek odbitych od podłoża. Taki pomiar pozwala monitorować stopień naprężenia kolejno osadzanych warstw, ich skład jak i grubość.

4 METODY CHARAKTERYZACJI WARSTW EPITAKSJALNYCH

4.1 RENTGENOWSKA SPEKTROSKOPIA FOTOLEKTRONOWA

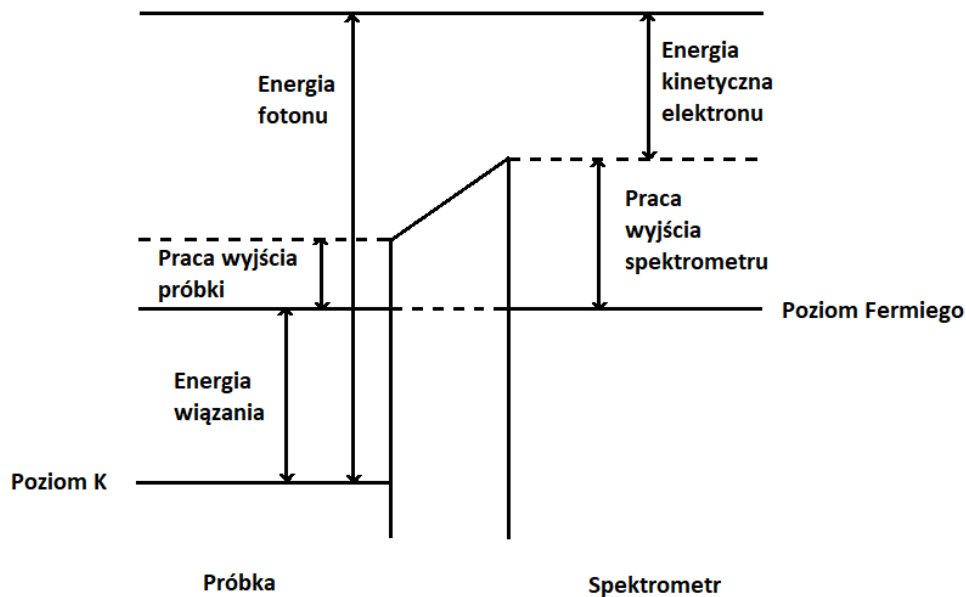
Rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy – XPS*) jest obecnie najczęściej stosowaną techniką analityczną czułą powierzchniowo. Powodem popularności techniki XPS jest możliwość analizy ilościowej pierwiastków i ich stanów chemicznych⁸⁹.

4.1.1 Podstawy teoretyczne

Powierzchnia próbki jest wzbudzana zogniskowaną wiązką promieniowania rentgenowskiego. Kiedy foton o energii $h\nu$ oddziałuje z elektronem, np. na poziomie K i energii wiązania E_B , to cała energia fotonu zostaje przekazana elektronowi, który w wyniku tego zostaje wyemitowany z powierzchni próbki z energią:

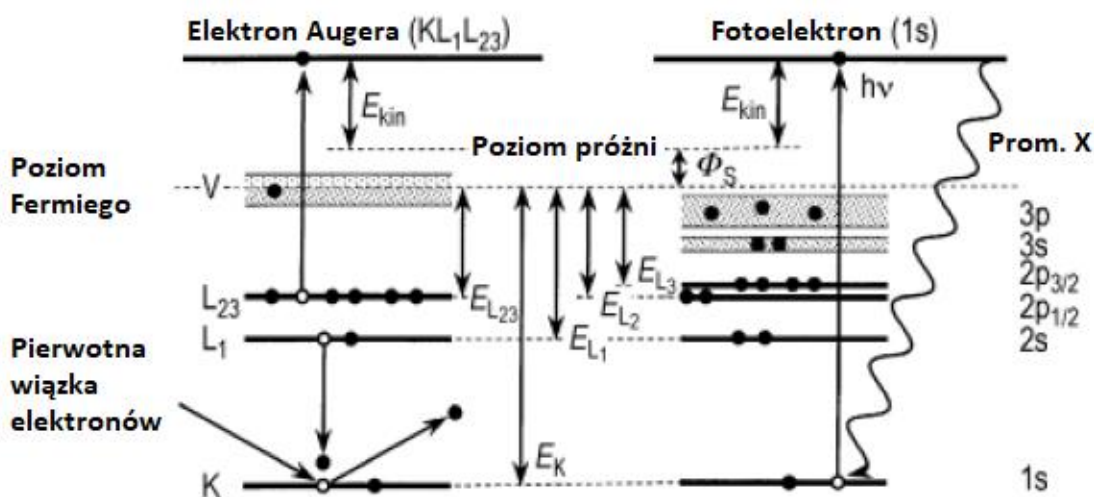
$$E_{kin}(h\nu, K) = h\nu - E_B - \Phi_S, \quad (4)$$

gdzie Φ_S to praca wyjścia z analizatora. Diagram położenia poziomów energetycznych dla próbki oraz spektrometru w trakcie eksperymentu XPS został przedstawiony na Rysunku 4.1-1.



Rysunek 4.1-1 Diagram położenia poziomów energetycznych dla próbki oraz spektrometru w trakcie eksperymentu XPS.

Wyemitowany elektron może pochodzić z poziomów podstawowych lub pasma walencyjnego próbki. Ponieważ nie ma dwóch pierwiastków o tych samych układach poziomów energetycznych, pomiar energii kinetycznej emitowanych fotoelektronów pozwala na określenie składu chemicznego. Dodatkowo, powyższe równanie wskazuje, że jakiegokolwiek zmiany w energii wiązania E_B związane z przesunięciem chemicznym, będą odzwierciedlały się w zmianach energii kinetycznej E_{kin} , co pozwala również na otrzymanie informacji o wiązaniach chemicznych pomiędzy atomami. Przesunięciem chemicznym nazywamy zmianę położenia piku energetycznego fotoelektronu w wyniku zmiany stanu chemicznego analizowanego pierwiastka. Kiedy atom tworzy wiązanie z innym atomem lub grupą atomów, prowadzi to do zmiany jego gęstości elektronowej. Zmiana może być dodatnia lub ujemna w zależności od tego czy ładunek został przyjęty lub oddany, powodując zmiany w potencjale elektrostatycznym, wpływającym na elektrony na niższych powłokach. XPS umożliwia analizę wszystkich pierwiastków w tablicy okresowej oprócz wodoru i helu.



Rysunek 4.1-2 Procesy związane z emisją elektronów z powierzchni materiału. Z lewej: proces Augera, z prawej: fotoemisja⁸⁹.

Pomimo tego, że XPS jest głównie związany z fotoelektronami i ich energią kinetyczną, podczas wyrzucania fotoelektronów z powierzchni mogą zachodzić również inne procesy fizyczne. Wyemitowany fotoelektron pozostawia po sobie dziurę na poziomie podstawowym atomu.

Kolejność możliwych następujących po sobie zdarzeń została pokazana na Rysunku 4.1-2. Przykładowo, jeśli dziura powstała na poziomie K, tworząc fotoelektron o energii kinetycznej E_K , zostaje ona zapełniona przez elektron z powłoki L_{23} . Energia $E_K - E_{L_{23}}$ związana z przejściem może zostać albo rozproszona w wyniku charakterystycznego promieniowania X lub przekazana elektronowi z tej samej powłoki lub wyższej. Druga z wymienionych opcji nazywana jest procesem Augera, a wyemitowany w takim procesie elektron nazywamy elektronem Augera, posiadającym energię kinetyczną:

$$E_{kin}(KL_1L_{23}) = E_K - E_{L_1} - E_{L_{23}} - E_{inter}(L_1L_{23}) + E_R - \Phi_S, \quad (5)$$

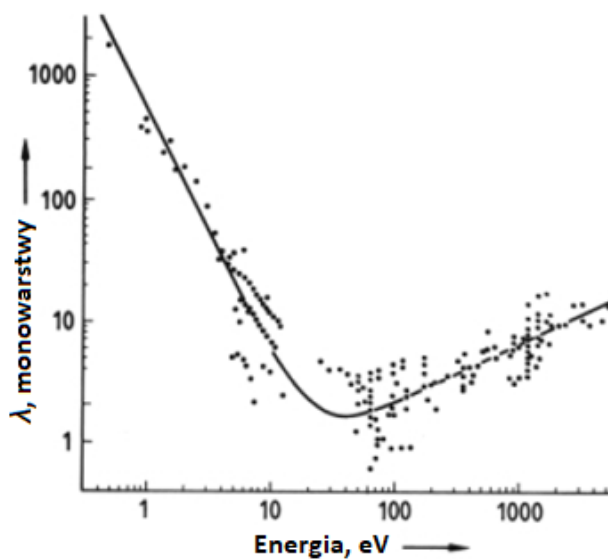
gdzie $E_{inter}(L_1L_{23})$ jest energią interakcji pomiędzy dziurami na poziomach L_1 i L_{23} , a E_R jest sumą energii relaksacji. Jak widać, procesy emisji fotoelektronów i Augera są procesami współistniejącymi, jednak proces fotoemisji Augera jest bardziej dominujący w przypadku udziału płytkich poziomów podstawowych. Dlatego w każdym widmie XPS pojawiają się piki składowe pochodzące zarówno od fotoemisji jak i procesów Augera. Wzory (4) i (5) wskazują, że położenie linii spektralnych w skali energii kinetycznej dla fotoelektronów będzie zmieniało się w zależności od energii użytego promieniowania rentgenowskiego, natomiast położenie linii spektralnych elektronów Augera nie zmienia się. Odwrotną sytuację będziemy obserwować w przypadku przedstawienia widma XPS w skali energii wiązania.

Bardzo ważnym aspektem jest nomenklatura używana przy określaniu poziomów energetycznych dla techniki XPS i spektroskopii Augera (*Auger Electron Spectroscopy* – AES). Oba zapisy są sobie równoważne i zostały przedstawione w Tabeli 4.1-1.

Jak zostało wcześniej wspomniane, technika XPS jest techniką czułą powierzchniowo. Elektron z energią kinetyczną E_K , poruszający się przez sieć krystaliczną M z pewnym prawdopodobieństwem jest w stanie pokonać określony dystans zanim straci całą lub część swojej energii w wyniku nieelastycznych oddziaływań (kolizji). Opierając się na tym prawdopodobieństwie, można określić średnią drogę pomiędzy takimi zderzeniami, którą nazywamy nieelastyczną średnią drogą swobodną λ_M (*Inelastic Mean Free Path* – Imfp). Imfp jest funkcją zależną tylko od M i E_K .

Tabela 4.1-1 Notacja spektroskopowa oraz rentgenowska stosowana odpowiednio w technice XPS i AES.

Liczby kwantowe			Stan (XPS)	Stan (AES)
n	l	j		
1	0	1/2	1s	K
2	0	1/2	2s	L ₁
2	1	1/2	2p _{1/2}	L ₂
2	1	3/2	2p _{3/2}	L ₃
3	0	1/2	3s	M ₁
3	1	1/2	3p _{1/2}	M ₂
3	1	3/2	3p _{3/2}	M ₃
3	2	3/2	3d _{3/2}	M ₄
3	2	5/2	3d _{5/2}	M ₅
itd.	itd.	itd.	itd.	itd.



Rysunek 4.1-3 Kompilacja pomiarów nieelastycznej średniej drogi swobodnej otrzymanych przez Seaha i Dencha w funkcji energii kinetycznej fotoelektronów⁹⁰.

Rysunek 4.1-3 ukazuje zmierzone λ przez Seaha i Dencha w funkcji energii kinetycznej⁹⁰. Obie przedstawione skale są logarytmiczne. Główny wniosek, który można wyciągnąć spoglądając na podany wykres i poprzez znajomość zakresu energii elektronów powstałych w wyniku fotoemisji jest to, że wartości λ są bardzo małe. W przypadku XPS zakres energii najczęściej wynosi od około 250-1500 eV, co odpowiada zakresowi λ od około czterech do ośmiu monowarstw. Stąd wynika, że ucieczka elektronu z próbki do próżni bez strat energetycznych i jego wykrycie przez analizator XPS, jest jedynie możliwe, gdy pochodzi on z warstwy przypowierzchniowej.

4.1.2 Wymagania aparaturowe

Wszelkie techniki spektroskopii elektronowej wymagają zachowania ultrawysokiej próżni w trakcie pomiarów. Ponieważ pomiar XPS pochodzi tylko z kilku pierwszych warstw atomowych i pozwala na analizę ilościową z czułością 0.1–1 at. %, jest on również bardzo wrażliwy na wszelkie zanieczyszczenia (głównie pochodzące z gazów resztkowych znajdujących się w systemie próżniowym). Według teorii kinetycznej gazów, aby możliwy był pomiar powierzchniowy materiału, zanim gaz resztkowy osiadnie i zwiąże się z atomami na powierzchni próbki, ciśnienie w komorze powinno być rzędu około 10^{-8} Tr lub niższe⁸⁹.

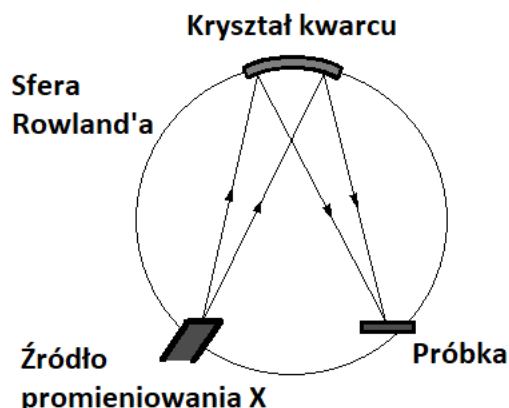
Najczęściej stosowanymi źródłami miękkiego promieniowania X w technice XPS są anody Mg K α i Al K α . Jednym z najważniejszych parametrów źródła promieniowania rentgenowskiego jest rozdzielczość energetyczna. Energia wyemitowanego fotoelektronu zależy od energii padającego fotonu oraz energii wiązania elektronu w atomie. Stąd wynika, że na szerokość linii spektralnej fotoelektronu będzie miała wpływ głównie szerokość linii padającego promieniowania X. W technice XPS bardzo dużą uwagę przykładana się do analizy wiązań chemicznych pomiędzy poszczególnymi atomami. Aby możliwe było obserwowanie zmian chemicznych na powierzchni próbki, rozdzielczość energetyczna powinna być na poziomie około 1 eV. Stąd szerokość linii spektralnej dla źródła promieniowania X powinna być dużo mniejsza niż 1 eV. Materiał anody powinien być również bardzo dobrym przewodnikiem, pozwalającym na szybkie odprowadzenie ciepła, powstałego w wyniku bombardowania elektronami. Mg K α i Al K α są najczęściej stosowanymi anodami, ze względu na energię emitowanego promieniowania X i szerokość linii spektralnej⁸⁹:

- Mg K α – energia 1253.6 eV, szerokość linii 0.70 eV,

- Al K α – energia 1486.6 eV, szerokość linii 0.85 eV.

Aby emisja promieniowania rentgenowskiego była efektywna, energia bombardujących anodę elektronów powinna być przynajmniej o rząd wyższa (zazwyczaj 15 kV) od energii emitowanych fotonów. W celu otrzymania dużego natężenia promieniowania, źródło powinno znaleźć się jak najbliżej próbki (w praktyce około 2 cm).

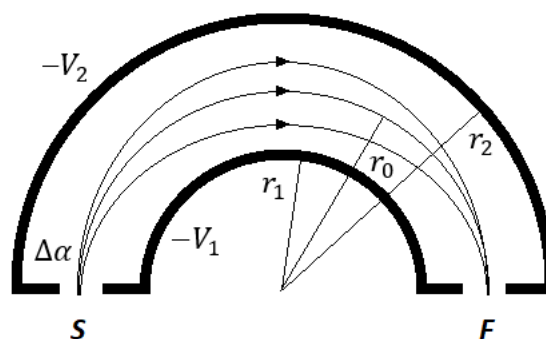
Promieniowanie X emitowane z anody magnezowej lub aluminiowej ma dość złożoną formę. W rzeczywistości, główne linie K α są niezwiązanym dubletem i powinny być prawidłowo zapisane jako K $\alpha_{1,2}$. Oprócz linii K $\alpha_{1,2}$ istnieją także inne linie, zwane satelitarnymi, o znacznie niższych intensywnościach ($\leq 10\%$ intensywności relatywnej względem K $\alpha_{1,2}$ ⁸⁹). W celu usunięcia linii satelitarnych, tzw. tła bremsstrahlung (promieniowanie hamowania) oraz rozdzielenia dubletu K $\alpha_{1,2}$, należy zastosować monochromator, składający się z tzw. sfery Rowlanda oraz kryształu kwarcowego. Przykładowy, uproszczony schemat monochromatora został przedstawiony na Rysunku 4.1-4. Kwarc jest idealnym medium dyfrakcyjnym dla Al K α , ponieważ odległość między jego płaszczyznami (10-10) wynosi dokładnie połowę długości fali promieniowania X. Jednak zastosowanie monochromatora powoduje, że strumień emitowanych fotonów w kierunku próbki będzie znacznie mniejszy niż w przypadku użycia niemonochromatycznego źródła o tej samej mocy. W tym celu ważne jest odpowiednie dostosowanie poziomu sygnału do tła poprzez regulację odległością próbki od źródła.



Rysunek 4.1-4 Przykładowy, uproszczony schemat monochromatora promieniowania rentgenowskiego.

Źródłem wiązki pierwotnej może być także promieniowanie synchrotronowe. W synchrotronach elektrony są przyspieszane w polu elektrycznym do prędkości bliskiej c , a następnie ich tor ruchu jest zakrzywiany w polu magnetycznym. Powoduje to emisję promieniowania o ciągłym spektrum i energii fotonów rzędu około 1 keV (idealna do pomiarów XPS). Dużą zaletą stosowania promieniowania synchrotronowego jako źródła wiązki pierwotnej jest możliwość dobierania długości fali wzbudzającej. Przy użyciu odpowiednich monochromatorów, energia emitowanych fotonów może być regulowana w sposób ciągły od kilku do kilku tysięcy elektronowoltów. To pozwala na analizę ilościową pierwiastków i ich stanów chemicznych z głębokości większych niż kilka monowarstw. Dodatkowo, bardzo niewielka średnica wiązki promieniowania synchrotronowego, pozwala na uzyskanie wysokiej rozdzielczości przestrzennej.

Jednym z najważniejszych elementów spektrometru jest analizator energii emitowanych z powierzchni fotoelektronów. Obecnie najczęściej stosowany jest tzw. koncentryczny analizator hemisferyczny (*Concentric Hemispherical Analyzer – CHA*).



Rysunek 4.1-5 Przekrój poprzeczny koncentrycznego analizatora hemisferycznego CHA.

Aby móc dokładnie omówić działanie analizatora, należy najpierw wyjaśnić pojęcie energetycznej zdolności rozdzielczej. Może być ona określona na dwa sposoby. Najczęściej używaną miarą zdolności rozdzielczej ΔE jest szerokość połówkowa piku (*Full Width at Half Maximum – FWHM*), czyli inaczej szerokość piku mierzona w połowie jego wysokości i wyrażona w jednostkach energii. Względna zdolność rozdzielcza jest definiowana jako stosunek ΔE do

energii E , odpowiadającej pozycji pików (czyli $R=\Delta E/E$). Zatem bezwzględna zdolność rozdzielcza nie zależy od pozycji pików, natomiast względna musi być podawana w odniesieniu do określonych energii pików. Przekrój poprzeczny analizatora CHA został pokazany na Rysunku 4.1-5. Dwie hemisfery o promieniach r_1 (wewnętrzny) i r_2 (zewnętrzny), posiadają potencjały odpowiednio $-V_1$ i $-V_2$ ($V_2 > V_1$). Wejście S i wyjście F znajdują się na tej samej linii, przechodzącej przez środek detektora, natomiast r_0 jest promieniem powierzchni ekwipotencjalnej pomiędzy hemisferami. Jeśli elektrony o energii $E = eV_0$ zostaną wpuszczone przez S do środka analizatora wzdłuż powierzchni ekwipotencjalnej, to zogniskują się one na punkcie F jeśli:

$$V_2 - V_1 = V_0(r_2/r_1 - r_1/r_2). \quad (6)$$

Jeśli fotoelektrony jednak nie zostaną wpuszczone do analizatora wzdłuż powierzchni ekwipotencjalnej, tylko pod pewnym kątem rozproszenia $\Delta\alpha$, to zdolność rozdzielczą detektora można opisać wzorem:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{w_S + w_F}{4r_0} + \Delta\alpha^2 = \frac{w}{2r_0} + \Delta\alpha^2, \quad (7)$$

gdzie w_S i w_F to szerokości otworów odpowiednio na wejściu i wyjściu analizatora, które zazwyczaj są sobie równe ($w_F = w_S = w$).

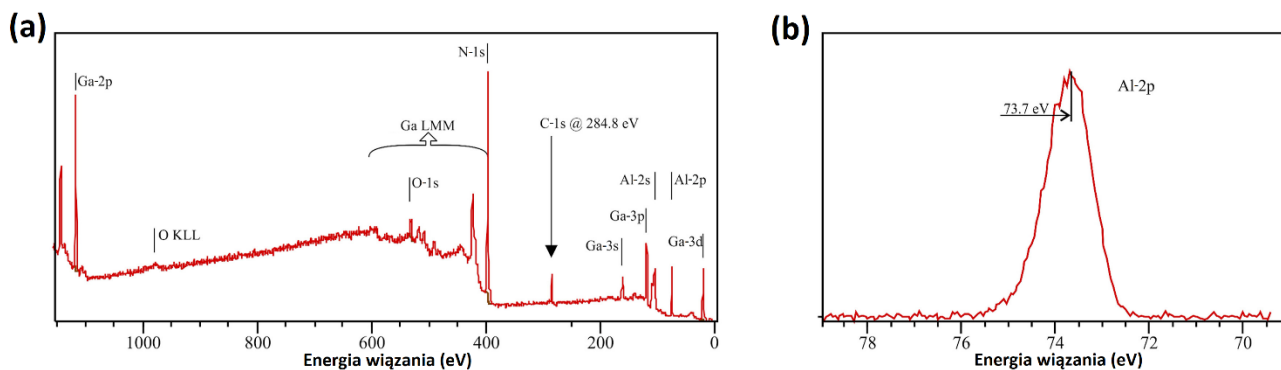
W przypadku techniki XPS fotoelektrony są spowalniane do stałej energii, nazywanej energią przejścia (*pass energy*), zanim dotrą do wejścia analizatora. Dostosowanie energii przejścia do zakresu 20-100 eV, pozwala na stosowanie analizatorów o promieniu 10-15 cm.

Jedną z wad techniki XPS jest słaba rozdzielczość przestrzenna, gdzie informacja pochodzi z powierzchni około kilku milimetrów kwadratowych i z tego względu otrzymane dane są pewnego rodzaju uśrednieniem chemicznej analizy tego obszaru. Dlatego ważna w tej technice jest jednorodność badanych próbek.

4.1.3 Analiza spektralna

Na Rysunku 4.1-6(a) pokazano przykładowe szerokie widmo XPS dla struktury $Al_{0.4}Ga_{0.6}N/AlN$ z warstwą kontaktową GaN o grubości 15 nm, wzrastanej przy użyciu techniki MOVPE. Przeprowadzone badanie miało na celu określić minimalną grubość warstwy GaN, przy której glin nie będzie wykrywalny w pomiarze XPS (K. Moszak *et al.*, "Strong influence of the

composition of the AlGaN underlayer on the GaN cap layer grow and its properties”, *Mater. Sci. Semicond. Process.* (2021) 136: 106125, **D5**). Wykres został przedstawiony w skali energii wiązania w zakresie 0-1200 eV. Próbkę była wzbudzana monochromatycznym promieniowaniem rentgenowskim ze źródła Al K α . Przedstawione widmo pozwala na określenie składu chemicznego próbki na podstawie położenia energetycznego widocznych pików. Pierwsze dwa wysokie piki odpowiadają poziomom galu 2p (Ga-2p_{1/2} - 1145 eV i Ga-2p_{3/2} - 1118 eV), rozdzielonych w wyniku oddziaływania spin-orbita. Następnie, na widmie widoczne są linie Augera dla tlenu (KLL), a w rejonie piku O-1s (~532 eV) oraz N-1s (~397 eV) pojawiają się linie Augera dla galu (LMM). Pik odpowiadający poziomowi węgla 1s zlokalizowany jest przy energii wiązania równej 284.8 eV. Poniżej energii wiązania równej 200 eV obecne są piki, pochodzące od poziomów galowych Ga-3s (~161 eV), Ga-3p (~105 eV), Ga-3d (~20 eV) oraz glinowych Al-2s (~119 eV) oraz Al-2p (~74 eV). Jeśli linie Augera i fotoelektronowe na siebie nachodzą, zawsze można je rozdzielić poprzez zmianę energii promieniowania wzbudzającego, np. poprzez zastosowanie źródła Al K α zamiast Mg K α lub na odwrót.



Rysunek 4.1-6 (a) Widmo XPS zarejestrowane dla szerokiego zakresu energii oraz (b) widmo dla poziomu Al-2p struktury (15 nm)GaN/Al_{0.4}Ga_{0.6}N/AlN⁹¹.

W celu otrzymania szczegółowych informacji, np. o wiązaniach występujących między pierwiastkami, należy zmierzyć wtedy wąskie widma XPS o ograniczonych zakresach energii i lepszej rozdzielczości energetycznej. Przykładowe wąskie widmo poziomu Al-2p dla struktury (15 nm)GaN/Al_{0.4}Ga_{0.6}N/AlN zostało przedstawione na Rysunku 4.1-6(b). Niepewność pomiarowa wyznaczenia pozycji energetycznej pików oraz ich szerokości połówkowej wynika z dokładności

dopasowania krzywej i może być wyznaczona przy użyciu metody Monte Carlo. W przypadku struktur analizowanych w niniejszej pracy jest ona zawsze mniejsza niż 0.1 eV.

Jeśli badany materiał jest izolatorem, wówczas emisja fotoelektronów będzie powodowała gromadzenie się ładunku dodatniego na powierzchni. Gdy do analizy XPS stosuje się źródło niemonochromatyczne, zwykle w obszarze próbki znajduje się wystarczająca liczba elektronów, aby ograniczyć efekt ładowania. Jednak w przypadku stosowania monochromatycznego źródła promieniowania X, za mała ilość elektronów błędzących powoduje, że wynikowy ładunek dodatni poważnie wpływa na spektrum XPS. Prowadzi to do przesuwania pików w widmie w kierunku wysokich energii wiązania i ich zniekształcenia. Z tego powodu konieczne jest zneutralizowanie ładunku na powierzchni poprzez uzupełnienie elektronów ze źródła zewnętrznego, np. za pomocą działa elektronowego (*flood gun*). Jego zastosowanie pozwala na stabilizację oraz redukcję kumulowanego ładunku.

4.1.4 Analiza ilościowa

Jeśli foton promieniowania rentgenowskiego o energii $h\nu$ jonizuje atom A, wybijając elektron z jego powłoki X, to powstający strumień fotoelektronowy I_A można opisać wzorem:

$$I_A(X) = K\sigma_A(h\nu, X)\beta_A(h\nu, X)N_A\lambda_M(E_A)\cos\theta, \quad (8)$$

gdzie $\sigma_A(h\nu, X)$ jest przekrojem czynnym na efekt fotojonizacji poziomu X fotonem o energii $h\nu$, $\beta_A(h\nu, X)$ jest parametrem asymetrii emisji, N_A to średnia gęstość atomowa uśredniona po głębokości analizy, $\lambda_M(E_A)$ jest nieelastyczną średnią drogą swobodną dla energii kinetycznej $E_A = h\nu - E_B$, θ to kąt emisji do wektora normalnego powierzchni. K jest stałą proporcjonalności, zawierającą takie parametry jak strumień promieniowania rentgenowskiego oraz transmisja i wydajność analizatora dla energii kinetycznej E_A , utrzymywane na stałym poziomie podczas dowolnej analizy.

Wartości przekrojów czynnych σ_A dla źródła Al K α , względem poziomu węgla C-1s, zostały wyliczone przez Scofielda⁹², a parametry asymetrii β_A przez Reilmana *et al*⁹³. Seah i Dench przeprowadzili wiele pomiarów nieelastycznej średniej drogi swobodnej dla różnych pierwiastków, otrzymując zależność:

$$\lambda_M(E) = 538E^{-2} + 0.41(d_m E)^{1/2} \text{ monowarstwy,} \quad (9)$$

gdzie d_m jest grubością monowarstwy w nanometrach⁹⁰.

Zatem jeśli chcemy określić koncentrację konkretnego pierwiastka na powierzchni próbki, możemy to wyliczyć bezpośrednio z intensywności odpowiadającego pików. W praktyce bardzo często stosuje się metodę współczynników wrażliwości względnej (*relative sensitivity factors*). Jeśli zostały zmierzone spektra dla próbek referencyjnych zawierających czyste pierwiastki A i B przy użyciu tych samych spektrometrów, a odpowiadające im intensywności pików oznaczymy jako I_A^∞ oraz I_B^∞ , to możemy zapisać:

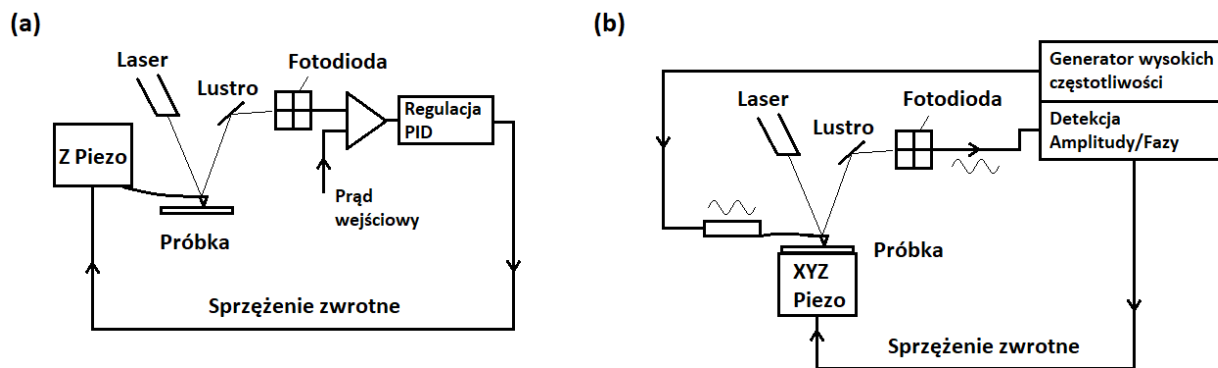
$$\frac{I_A/I_A^\infty}{I_B/I_B^\infty} = \frac{\lambda_M(E_A)\lambda_B(E_B)}{\lambda_M(E_B)\lambda_A(E_A)} \cdot \frac{R_B^\infty}{R_A^\infty} \cdot \frac{N_A N_B^\infty}{N_B N_A^\infty} \quad (10)$$

gdzie R_A^∞ i R_B^∞ to parametry próbek referencyjnych, zależące od chropowatości ich powierzchni, a N_A^∞ i N_B^∞ to ich średnie gęstości atomowe. Z powyższego równania można wyznaczyć stosunek $\frac{N_A}{N_B}$ przy znajomości stosunku intensywności $\frac{I_A}{I_B}$. Dokładność takiej analizy ilościowej zależy od dokładności parametrów wejściowych i wartości intensywności I_A oraz I_B , które są po prostu polami pod krzywymi pików po odjęciu tła. Są trzy metody określania tła przy pomiarze XPS: tło liniowe, metoda Shirleya oraz metoda Tougaard. W przypadku płtykch poziomów rdzenia, gdzie tło jest stosunkowo małe, to dla większości celów może wystarczyć odjęcie tła liniowego. Najczęściej jednak stosowana jest metoda Shirleya. Opiera się ona na założeniu, że intensywność nieelastycznych rozproszonych elektronów przy danej energii wiązania jest proporcjonalna do scałkowanej intensywności pików fotoemisji (minus tło) od strony pików o niskiej energii wiązania do danej energii wiązania.

4.2 MIKROSKOPIA SIŁ ATOMOWYCH

Mikroskopia sił atomowych (*Atomic Force Microscopy* – AFM) jest jedną z gałęzi techniki badawczej zwanej skaningową mikroskopią próbnikową⁹⁴ (*Scanning Probe Microscopy* – SPM). Technika SPM pozwala na obrazowanie powierzchni badanej próbki z rozdzielczością atomową, a także na manipulowanie pojedynczymi atomami. Opiera się ona na oddziaływaniu próbnika (ostrza o rozmiarach nanometrowych) z powierzchnią badanego materiału, a następnie

z przetworzeniem otrzymanego sygnału przy użyciu oprogramowania komputerowego na topografię próbki. Technikę SPM można podzielić na dwie metody: skaningowa mikroskopia tunelowa (*Scanning Tunneling Microscopy* – STM) oraz AFM. W przypadku techniki STM wykorzystane jest zjawisko tunelowania elektronów pomiędzy ostrzem a próbką. Jej wadą jest możliwość pomiaru tylko powierzchni przewodzących. Dodatkowo otrzymane obrazy są konwolucją topografii próbki i lokalnej gęstości stanów elektronowych, co w niektórych przypadkach może powodować duże problemy z interpretacją otrzymanych wyników. W przypadku techniki AFM mierzone są siły oddziaływania między atomami ostrza a próbki (elektrostatyczne lub magnetyczne). Technikę AFM można podzielić na tryb pracy w kontakcie (c-AFM), tryb bezkontaktowy (nc-AFM) i tryb z przerywanym kontaktem (z ang. *tapping mode*). Następnie, dla trybu bezkontaktowego można wyróżnić tryb modulacji amplitudy (AM-AFM) oraz modulacji częstotliwości (FM-AFM). Wymienione techniki mogą być stosowane w różnych środowiskach pomiarowych takich jak próżnia, ciecz, gazy i powietrze, a także w szerokim zakresie temperatur^{95–97}. W trybie bezkontaktowym mierzone są siły przyciągania o charakterze daleko zasięgowym, natomiast w trybie kontaktowym – siły odpychania. Pokrycie powierzchni ostrza warstwą ferromagnetyczną pozwala na otrzymanie informacji nie tylko o topografii, ale także o położeniu domen na powierzchni próbki (technika *Magnetic Force Microscopy* – MFM).



Rysunek 4.2-1 Uproszczony schemat działania mikroskopu AFM w trybie (a) kontaktowym i (b) bezkontaktowym.

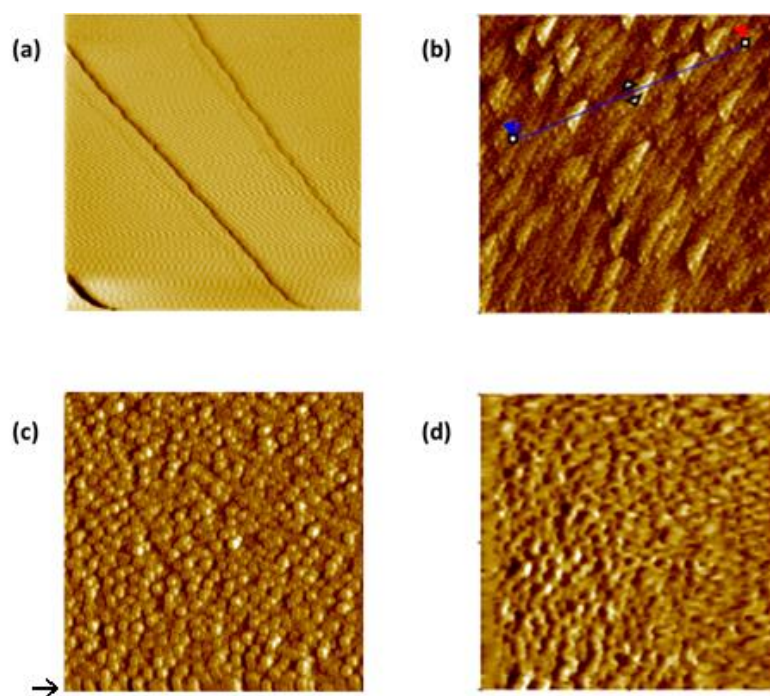
W trybie kontaktowym AFM ostrze próbnika bezpośrednio dotyka powierzchni badanego materiału (Rysunek 4.2-1(a)). Mierzone w tym trybie siły odpychania, wynikają z oddziaływań pomiędzy orbitalami elektronowymi atomów na powierzchni ostrza i próbki. Próbnik ma kształt belki o długości rzędu 400 μm , zakończonej ostrzem o kształcie stożka lub graniastostupa ostrego i promieniu krzywizny porównywalnym z odległościami międzyatomowymi. Podczas ruchu próbnika (sprężonego ze skanerem piezoelektrycznym) po powierzchni próbki, jego wychylenia są rejestrowane przy użyciu lasera, padającego na górną część belki, a następnie na układ czterech fotodiod. Różnica w intensywności padającego światła między sektorem górnym i dolnym układu fotodiod pozwala na wygenerowanie obrazu topograficznego lub obrazu zmiennej siły. W przypadku obrazów topograficznych pętla sprzężenia zwrotnego jest włączona i utrzymana jest stała siła nacisku ostrza na próbkę. Otrzymane obrazy są wyrażone w nm lub μm i pozwalają na wyznaczenie chropowatości próbki. W przypadku obrazów zmiennej siły, pętla sprzężenia zwrotnego jest wyłączona, a mierzony jest prąd (zmiany wychylenia belki). Takie obrazy charakteryzują się dużą rozdzielczością, jednak nie umożliwiają pomiaru chropowatości (jednostki nA lub nN). Pomiar odkształcenia dźwigni może być rejestrowany również przy użyciu innych technik takich jak pomiar prądu tunelowego lub poprzez metody interferometryczne. Obecnie próbki wykonuje się z krzemu lub Si_3N_4 metodą technik litograficznych. Typowe stałe sprężystości dla belek stosowanych do pomiarów c-AFM wynoszą 0.01-1 N/m. Siłę oddziaływania ostrze-próbka można wyznaczyć opierając się na prawie Hooke'a:

$$F = k(d - z), \quad (11)$$

gdzie k to stała sprężystości dźwigni, d to zmierzona odległość ostrze-próbka, a z jest odległością ostrze-próbka przy braku wychylenia belki. Technika c-AFM pozwala zatem na pomiar siły w zależności od odległości ostrze-próbka (tzw. spektroskopia sił). Zaletą trybu c-AFM jest wysoka rozdzielczość obrazu. Jednakże w tym trybie mogą pojawiać się artefakty, takie jak rozmazywanie elementów lub smugi w obszarach o ostrych rysach, ponieważ ostrze może przeciągać/ciągnąć materiał podczas skanowania (duże siły adhezyjne).

W trybie bezkontaktowym belka z ostrzem znajduje się w pewnej odległości nad powierzchnią próbki (1-10 nm) i wprawiana jest w drgania o częstotliwości drgań własnych (100-500 kHz). Poprzez kontrolę wielu parametrów takich jak częstotliwość, amplituda i przesunięcie

fazowe drgań oraz zastosowanie pętli sprzężenia zwrotnego możliwe jest obrazowanie topografii próbki (Rysunek 4.2-1(b)). Sondy stosowane w tym trybie są krótsze (100-200 μm) oraz mają większe stałe sprężystości (10-150 N/m) niż sondy c-AFM. Jak zostało wcześniej wspomniane, wyróżnia się dwa mody w trybie bezkontaktowym. W pierwszym z nich, czyli trybie modulacji amplitudy (AM-AFM), dźwignia jest wzbudzana do częstotliwości drgań własnych, natomiast amplituda jej drgań używana w układzie sprzężenia zwrotnego jest parametrem, pozwalającym na pomiar zmian odległości ostrze-próbka. W trybie modulacji częstotliwości (FM-AFM) belka jest wzbudzana do drgań o określonej amplitudzie (kilku lub kilkudziesięciu nanometrów) oraz do częstotliwości jej drgań własnych. Siła oddziaływania ostrze-próbka wpływa na częstotliwość rezonansową ostrza. Mierząc zmiany częstotliwości rezonansowej w wyniku zbliżania ostrza do próbki, tworzona jest mapa topograficzna badanego materiału. Tryb FM-AFM wymaga prowadzenia pomiarów w ultrawysokiej próżni, natomiast tryb AM-AFM może być stosowany w powietrzu.

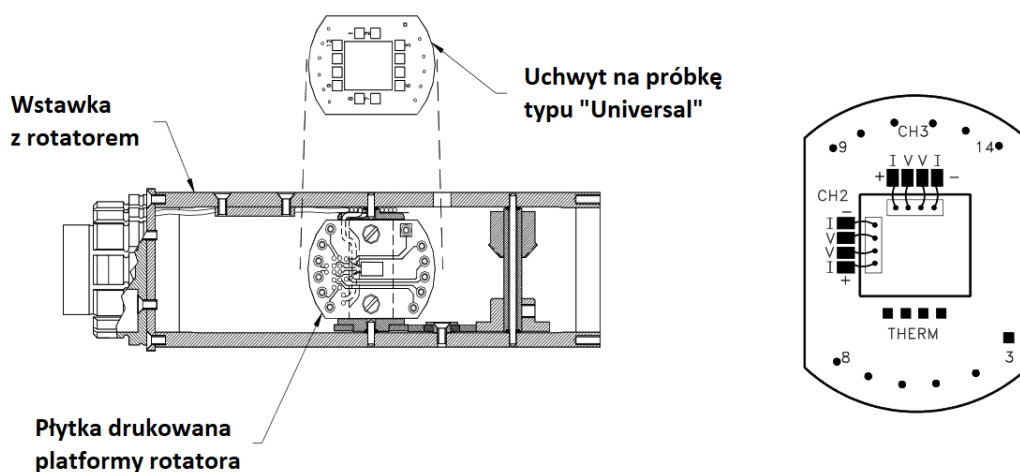


Rysunek 4.2-2 Przykładowe artefakty obserwowane w AFM: (a) szum elektroniczny, (b) uszkodzone ostrze, (c) dryf, (d) histereza i rozmywanie elementów.

Prawidłowa interpretacja uzyskanych obrazów AFM wymaga znajomości przyczyn powstawania zniekształceń rzeczywistego obrazu, czyli tzw. artefaktów. Jednymi z najczęściej spotykanych artefaktów są: szum elektroniczny (oscylacje o wysokiej częstotliwości, wynikające z braku odpowiedniego uziemienia układu), uszkodzone ostrze (zazwyczaj obiekty o trójkątnym kształcie), interferencja światła odbitego od próbki i ostrza (oscylacje o niskich częstotliwościach), zanieczyszczenia próbki (rozmywanie elementów lub smugi), histereza materiału piezoelektrycznego skanera (zwiększenie kontrastu na krawędziach) i dryf (deformacje kształtu badanych obiektów, często na początku skanu). Niektóre z wymienionych artefaktów zostały zobrazowane na Rysunku 4.2-2.

4.3 POMIARY TRANSPORTU ELEKTRYCZNEGO

Pomiary elektro-transportowe związków półprzewodnikowych pozwalają na wyznaczenie takich parametrów elektrycznych jak rodzaj, koncentracja i ruchliwość nośników ładunku, a także rezystancja próbki. W przypadku prowadzonych do pracy doktorskiej badań, pomiary te były wykonywane w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN na układzie Physical Property Measurement System (PPMS) firmy QuantumDesign, wyposażonym w opcję pomiaru transportowego AC z horyzontalnym rotatorem. Taki układ pozwala na pomiary AC dwóch próbek jednocześnie po podłączeniu ich do różnych kanałów oraz na obrót zamontowanych próbek w zewnętrznym polu magnetycznym w trakcie pomiaru.



Rysunek 4.3-1 Schemat montażu stolika pomiarowego typu Universal na platformie rotatora oraz badanych próbek na stoliku pomiarowym typu AC⁹⁸.

Rysunek 4.3-1 ukazuje sposób zamontowania stolika pomiarowego typu Universal na platformie rotatora oraz badanych próbek do pomiaru rezystancji na stoliku pomiarowym typu AC. Próbki były przyklejane bezpośrednio do stolika przy użyciu kleju BF lub smaru Apiezon N. Taki montaż pozwala na swobodne obracanie próbki w polu magnetycznym, a także zapewnia dobry kontakt termiczny z powierzchnią stolika pomiarowego i termometru, znajdującego się pod spodem stolika. Elektrody zostały wykonane z drucika srebrnego o średnicy 50 μm , przyłączonego do kontaktów Ni/Au przy użyciu pasty srebrnej DuPont.

Rezystancja próbki R wyznaczana jest metodą czterokontaktową, gdzie mierzone jest napięcie U między dwiema wewnętrznymi elektrodami, podczas gdy prąd elektryczny I z częstotliwością f przykłada się do dwóch zewnętrznych styków. Rezystancję można wtedy wyznaczyć z prawa Ohma:

$$U = R \cdot I \Rightarrow R = U/I. \quad (12)$$

Aby prawidłowo wyznaczyć spadek potencjału, należy umieścić kontakty prądowe możliwe jak najdalej od siebie, natomiast napięciowe jak najbliżej (powinny być również punktowe). Pozwala to na pomiar spadku napięcia w obszarze, w którym linie ekwipotencjalne są równoległe do siebie.

Rezystywność materiału ρ może być wyznaczona przy znajomości odległości między kontaktami napięciowymi l oraz przekroju poprzecznego próbki, co w przypadku próbek w kształcie prostopadłościanu wynosi $w \cdot d$, gdzie w to szerokość próbki, a d to jej wysokość, ze wzoru:

$$\rho = R \frac{d \cdot w}{l} = \frac{U d \cdot w}{I l}. \quad (13)$$

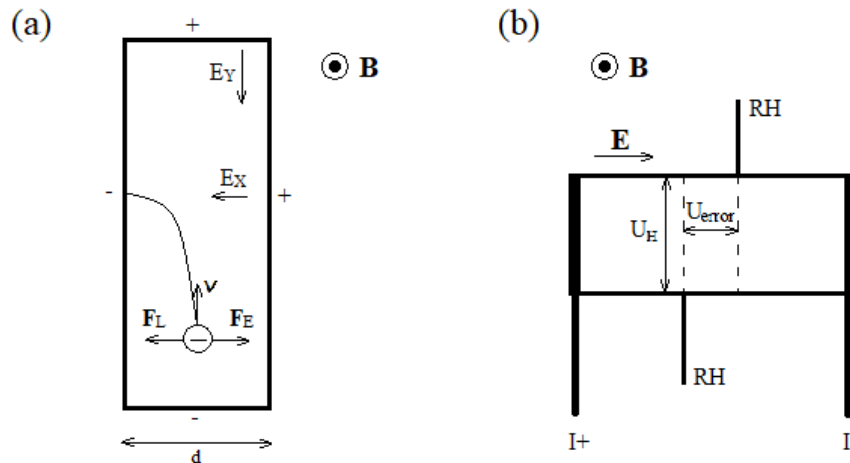
Kiedy próbka, przez którą przepływa prąd, zostanie umieszczona w poprzecznym, zewnętrznym polu magnetycznym \vec{B} , powstaje różnica potencjałów w poprzek próbki, zwana napięciem Halla U_H . Pojawia się ona w wyniku działania siły Lorentza \vec{F}_L na naładowane nośniki ładunku q , poruszające się z prędkością \vec{v} :

$$\vec{F}_L = q\vec{v} \times \vec{B}. \quad (14)$$

To zjawisko nazywane jest efektem Halla⁹⁹⁻¹⁰¹. Rozważmy przypadek pokazany na Rysunku 4.3-2(a).

W tym przypadku nośnikami prądu są elektrony o ładunku elementarnym e , poruszające się ze średnią prędkością v . Działa na nie siła Lorentza $F_L = -evB$, która zakrzywia ich tor ruchu tak, że na jednej ze ścianek będzie gromadził się ładunek ujemny, aż do chwili, gdy siła $F_e = -eE_x$ związana z polem elektrycznym E_x wytworzonym przez gromadzące się na ściankach ładunki zrównoważy siłę Lorentza F_L . Korzystając z warunku na równoważenie się sił, otrzymujemy:

$$E_x = vB, \quad (15)$$



Rysunek 4.3-2 (a) Uproszczony model klasycznego efektu Halla, (b) powstawanie dwóch komponentów napięcia poprzecznego.

a ponieważ wartość gęstości prądu wynosi $j_y = -nev$, gdzie n to koncentracja elektronów, otrzymujemy wzór:

$$E_x = -\frac{j_y B}{ne} = R_H j_y B. \quad (16)$$

Wielkość $R_H = -\frac{1}{ne}$ zwana jest współczynnikiem Halla i dla elektronów ma wartość ujemną. Oznaczając natężenie prądu płynącego przez próbkę jako I_y , odległość między ściankami jako d oraz l jako grubość próbki, otrzymujemy wzór na napięcie Halla U_H :

$$\frac{U_H}{d} = R_H \frac{I_y}{d \cdot l} B \Rightarrow U_H = R_H \frac{I_y}{l} B. \quad (17)$$

W powyższym wyprowadzeniu założono, że wszystkie elektrony w próbce poruszają się z pewną średnią prędkością v . W rzeczywistości, część elektronów będzie poruszała się z prędkością większą niż v , a część z mniejszą. Na elektrony o prędkości większej niż v będzie działało silniej pole magnetyczne, odchylające je w jednym kierunku płytki, natomiast elektrony o prędkości mniejszej od v będą pod wpływem pola elektrycznego dążyły do przeciwległego brzegu. Nagromadzone przy jednym brzegu płytki szybkie elektrony będą poprzez zderzenia z atomami sieci, ogrzewały ten brzeg. Przeciwny brzeg płytki z wolniejszymi elektronami będzie chłodniejszy. Tak więc równocześnie z napięciem Halla powstanie poprzeczny gradient temperatury. Zjawisko to nazywamy efektem Ettingshausena. Dany efekt wraz z efektem Halla są dwoma nierozłącznie występującymi poprzecznymi efektami galwanomagnetycznymi.

Jednak aby zmierzyć wyłącznie wartość napięcia Halla, przewody należałoby umieścić w jednej linii, odpowiadającej linii ekwipotencjalnej potencjału elektrycznego (Rysunek 4.3-2(b)). W przeciwnym razie zmierzone napięcie na stykach składa się z dwóch komponentów: napięcia Halla U_H i U_{error} (zależnego od wielkości pola elektrycznego i rezystancji próbki). Aby usunąć błąd spowodowany pomiarem U_{error} , można zastosować kilka technik. Jedną z nich jest metoda kompensacji, zwana również techniką 5-przewodową. Na początku mierzone jest napięcie między górnymi i dolnymi stykami RH bez pola magnetycznego. Zmierzone napięcie wynosi U_{error} i zostaje kompensowane potencjometrem, aż napięcie na stykach RH wyniesie zero. Jednak nawet jeśli kompensacja jest udana, takie pomiary mogą nadal być obciążone pewnym błędem, ponieważ U_{error} zmienia się wraz z rezystancją próbki (zależną od temperatury).

Inną stosowaną metodą wyznaczania napięcia Halla jest metoda "odejmowania". w równaniu na współczynnik Halla łatwo zauważyć, że wartość napięcia Halla jest stała dla tych samych wartości indukcji magnetycznej, jednak jej znak zmienia się, przy zmianie kierunku pola magnetycznego. Z drugiej strony, U_{error} nie zależy od kierunku pola magnetycznego. Dlatego

jedną z możliwości jest pomiar poprzecznego napięcia (między stykami RH) w polach o przeciwnych kierunkach, a następnie odjęcie jednej wartości od drugiej i podzielenie na pół. w naszym przypadku, zamiast zmiany kierunku pola magnetycznego próbka została obrócona o kąt 180° za pomocą rotatora horyzontalnego. Dla takich pomiarów U_H można obliczyć z równania:

$$U_H = \frac{U_{H,180^\circ} - U_{H,0^\circ}}{2} = \frac{(U_H - U_{error}) - (-U_H + U_{error})}{2}, \quad (18)$$

gdzie $U_{H,180^\circ}$ i $U_{H,0^\circ}$ to napięcia mierzone na stykach RH dla próbki obróconej odpowiednio o kąt 180° i 0° w zewnętrznym polu magnetycznym.

5 WYNIKI BADAŃ

5.1 BADANIA WARSTW EPITAKSJALNYCH O MOŻLIWYM ZASTOSOWANIU W OPTYMALIZACJI STRUKTUR DUV LED

5.1.1 Wpływ zanieczyszczeń O i C na położenie maksimum pasma walencyjnego p-GaN

Otrzymane w niniejszym podrozdziale wyniki zostały przedstawione w pracy D. Majchrzak, *et al.*, "The influence of native contaminants on the valence band of p-GaN(0001)", *Acta Phys. Pol. A* (2019) 136(4), **D7** i ukazują wpływ różnych metod oczyszczania powierzchni na właściwości fizykochemiczne p-GaN.

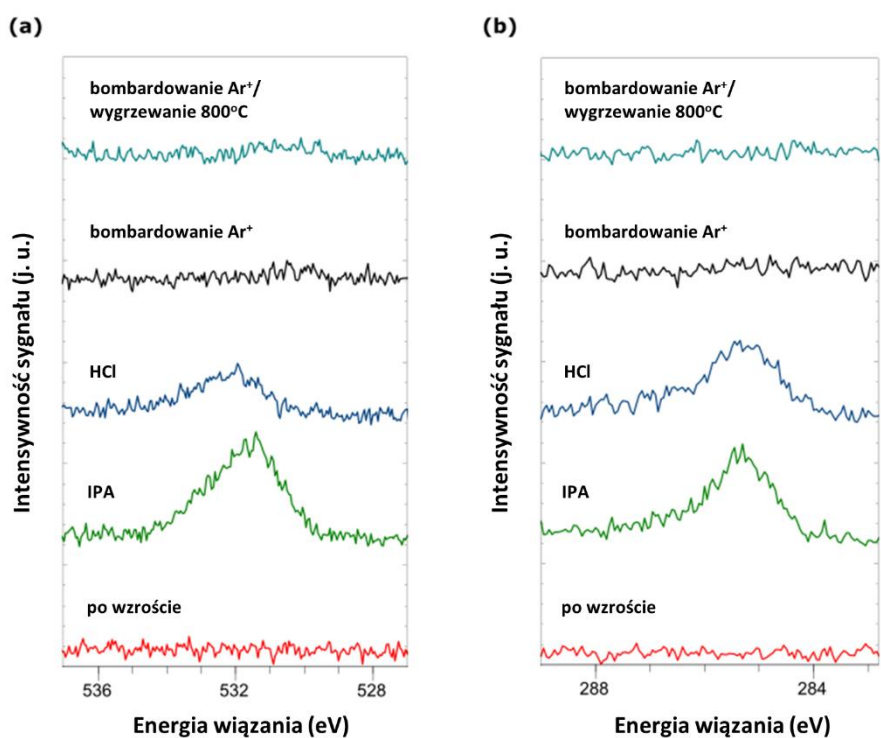
Warstwa p-GaN jest najczęściej stosowaną warstwą kontaktową w urządzeniach DUV LED. Właściwości elektroniczne GaN zależą od jakości powierzchni, stąd stan materiałów wyjściowych w procesie produkcyjnym ma wpływ na ostateczną wydajność takich urządzeń. Warstwa tlenku utworzona na powierzchni po ekspozycji na powietrze wpływa na właściwości międzypowierzchni metal/GaN¹⁰². Obecnie są stosowane różne techniki oczyszczania powierzchni półprzewodników w tym trawienie w kwasach (np. HCl, HF) lub zasadach (np. KOH)¹⁰³, wyżarzanie w próżni oraz bombardowanie jonami^{104,105}. Ze względu na to, że techniki mokrego wytrawiania nie usuwają całkowicie zanieczyszczeń związanych z tlenem i węglem, wprowadzane są metody takie jak wyżarzanie w ultrawysokiej próżni (*Ultra-high vacuum* – UHV) lub bombardowanie jonami. Jednak należy mieć na uwadze, że bombardowanie jonami Ar⁺ lub Xe⁺ wprowadza defekty i prowadzi do preferencyjnego usuwania atomów azotu¹⁰⁶. Aby zapobiec zubożeniu wytwarzanych warstw w azot należy zastosować po bombardowaniu jonowym krótkie wygrzewanie próbki w wysokiej temperaturze¹⁰⁷.

Wpływ wszystkich wymienionych technik oczyszczania powierzchni półprzewodników na właściwości powierzchniowe warstw epitaksjalnych p-GaN były badane już wcześniej^{103–105}. Jednak w poprzednich badaniach nie przeprowadzono bezpośredniej analizy położenia maksimum pasma walencyjnego (*Valence Band Maximum* – VBM). Ponadto, nie zaprezentowano w nich analizy porównawczej z próbką nie poddaną ekspozycji na powietrze. W literaturze

pojawiają się sprzeczne informacje takie jak różne przesunięcia VBM i pików Ga-3d po czyszczeniu HCl^{108,109}.

Próbkę GaN:Mg wyhodowano przy użyciu techniki MBE wspomaganej plazmą na podłożu MOVPE GaN/Al₂O₃. Po wzroście próbka została przeniesiona, znajdując się wciąż w ultrawysokiej próżni ($\sim 5 \times 10^{-11}$ mbar) do komory analitycznej i poddano ją badaniu XPS. Następnie próbkę zapowietrzono i podzielono na kawałki, które były poddawane procedurom czyszczenia: (1) izopropanol (IPA), (2) HCl i (3) czyszczenie *in situ* bombardowaniem jonami Ar⁺ z lub bez wyżarzania do 800°C (2 min). Przed umieszczeniem w komorze analitycznej, próbki przepłukano wodą dejonizowaną i wysuszono N₂. Następnie odgazowano je w UHV przez wyżarzanie do 500°C przez 10 min. Stan fizykochemiczny próbek przed i po obróbce powierzchni analizowano za pomocą XPS z monochromatycznym źródłem promieniowania Al K α (1486.7 eV). Fotelektrony zostały zebrane przy użyciu koncentrycznego analizatora hemisferycznego (Argus CU). Wartości energii wiązania zostały odniesione do poziomu Fermiego, którego pozycja została skalibrowana za pomocą oczyszczonej próbki Ag. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej przy kącie 60° w stosunku do powierzchni próbki. Opisane parametry pomiaru XPS były stosowane we wszystkich badaniach przedstawionych w niniejszej pracy doktorskiej.

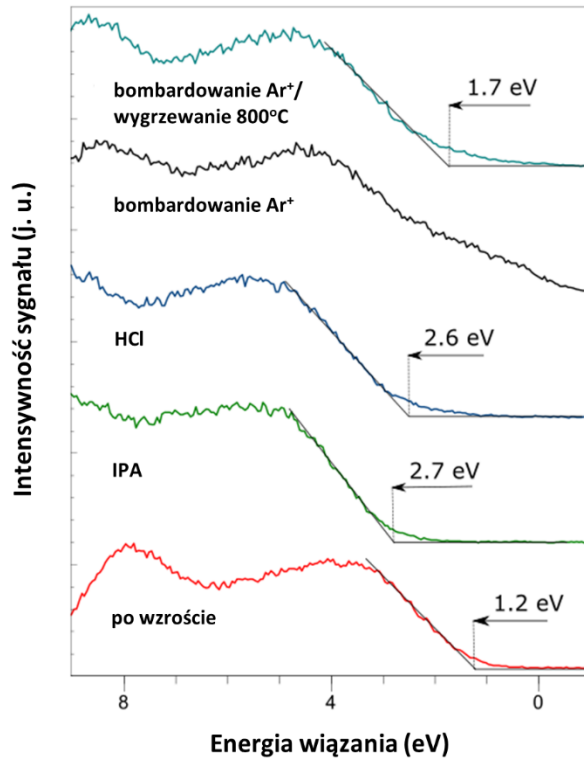
Pomiary XPS (Rysunek 5.1-1) pokazują, że wyhodowany i zbadany zaraz po procesie p-GaN nie zawiera zanieczyszczeń tlenowych i węglowych w przeciwieństwie do próbek wystawionych na działanie powietrza. Eksperyment wykazał, że oczyszczenie powierzchni p-GaN izopropanolem nie zmienia pozycji VBM oraz nie wpływa znacząco na ilość zanieczyszczeń w porównaniu z próbkami tylko zapowietrzonymi, stąd zaprezentowano tutaj tylko widma dla próbki po IPA. Jak pokazano na Rysunku 5.1-1(a), największą intensywność pików O-1s o energii wiązania 531.9 eV zaobserwowano dla p-GaN zapowietrzonego (IPA). Jego pozycja przesunęła się do wartości 532.1 eV, a ilość tlenu wyraźnie spadła dla próbki poddanej procedurze czyszczenia HCl. Śladowe ilości tlenu całkowicie znikają dla próbek oczyszczonych poprzez bombardowanie jonami Ar⁺ w komorze UHV. Rysunek 5.1-1(b) pokazuje, że procedura czyszczenia HCl nie wpływa znacząco na redukcję węgla, ponieważ podobną intensywność pików C-1s o energii wiązania 285.2 eV stwierdzono dla próbek, które oczyszczono przy użyciu IPA i HCl. Bombardowanie jonami Ar⁺ całkowicie usuwa zanieczyszczenia węglowe.



Rysunek 5.1-1 Widma XPS pików (a) O-1s i (b) C-1s dla próbki p-GaN (0001) po zastosowaniu różnych technik czyszczenia powierzchniowego¹¹⁰.

Przesunięcia pasma walencyjnego dla p-GaN (0001) po zastosowaniu różnych technik czyszczenia powierzchniowego przedstawiono na Rysunku 5.1-2. Wyniki pokazują, że VBM próbki po wzroście znajduje się 1.2 eV poniżej poziomu Fermiego (E_F) i jest przesunięte o około 1.5 eV w kierunku wyższych energii wiązania dla próbki zapowietrzonej. Jego pozycja wynosi 2.7 eV dla próbki po czyszczeniu IPA i jest przesunięta tylko o 0.1 eV dla warstwy p-GaN po procedurze czyszczenia HCl. Jak pokazano na Rysunku 5.1-2, bombardowanie jonami Ar^+ znacząco wpływa na pasmo walencyjne. Wynika to z faktu, że jony Ar^+ preferencyjnie wybijają atomy azotu, co prowadzi do wzbogacenia powierzchni w gal¹⁰⁶. W celu skompensowania utraty atomów azotu, wprowadzono krótkie wyżarzanie próbki do 800°C, co pozwoliło na desorpcję nadmiaru Ga i doprowadziło do przesunięcia VBM do pozycji 1.7 eV. Przesunięcie VBM od wartości około 2.7 eV do 1.7 eV wynika ze zmniejszenia zanieczyszczeń tlenowych i węglowych na powierzchni. Należy zauważyć, że wynik uzyskany dla próbki po bombardowaniu jonami z wyżarzaniem jest najbliższy

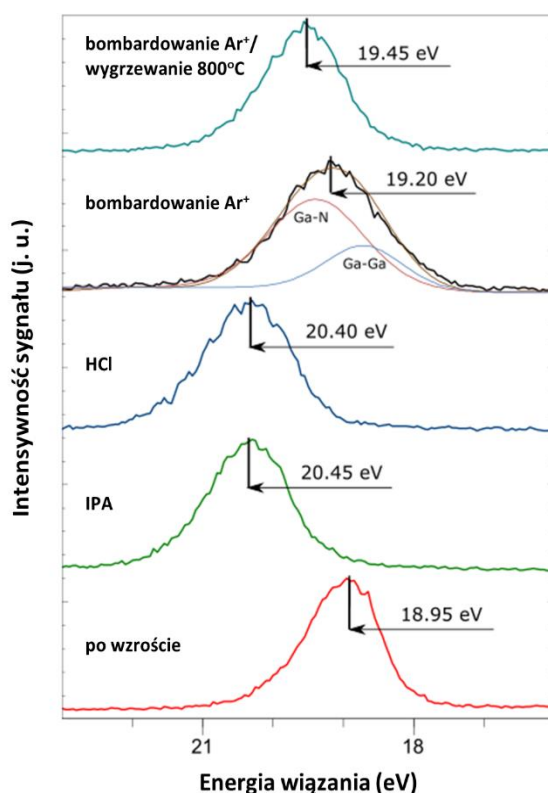
wynikowi uzyskanemu dla próbki po wzroście, jednak wartość VBM po zastosowaniu tej techniki czyszczenia jest wciąż wyższa o 0.5 eV.



Rysunek 5.1-2 Przesunięcia pasma walencyjnego dla p-GaN (0001) po zastosowaniu różnych technik czyszczenia powierzchniowego¹¹⁰.

Na Rysunku 5.1-3 pokazano widma pików Ga-3d po zastosowaniu różnych technik czyszczenia powierzchniowego. Widać, że linia Ga-3d przesuwają się podobnie jak VBM. Pozycja energetyczna pików Ga-3d dla p-GaN po wzroście wynosi 18.95 eV, a po ekspozycji na działanie powietrza przesuwają się o około 1.5 eV w kierunku wyższych energii wiązania. Następnie po bombardowaniu jonowym pozycja pików Ga-3d wynosi 19.2 eV, a 19.45 eV po dodatkowym wygrzewaniu. Odległość energetyczna między pikiem Ga-3d a VBM dla wszystkich próbek oscyluje wokół wartości 17.75 eV, co jest zgodne z poprzednio uzyskanymi wynikami^{111,112} i potwierdza, że analizowane przesunięcia widm XPS wynikają z ładunku elektrostatycznego utworzonego na powierzchni po zastosowaniu różnych technik czyszczenia.

Teoretyczne obliczenia przeprowadzone przez Segeva i Van de Walle'a wykazują, że na powierzchni GaN (0001) mogą pojawić się dwa stany w powierzchniowej gęstości stanów (*Surface density of states* – SDOS)^{113,114}. Górny stan znajduje się 2.8 eV, a dolny 1.7 eV nad VBM. Według obliczeń, w przypadku niedomieszkowanego GaN wyższe stany są puste, podczas gdy niższe stany są zajęte, a ich zajęcie zależy od typu przewodnictwa i stężenia domieszkowania^{113–115}.



Rysunek 5.1-3 Widma XPS stanu Ga-3d dla próbki p-GaN (0001) po zastosowaniu różnych technik czyszczenia powierzchniowego¹¹⁰.

Zakotwiczenie poziomu Fermiego na tych stanach było eksperymentalnie obserwowane przez Janickiego *et al.*¹¹⁶. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że obecność atomów tlenu zaadsorbowanych na powierzchni p-GaN zmienia jego właściwości elektroniczne, która prowadzi do przypięcia poziomu E_F w górnym, pustym stanie i w konsekwencji prowadzi do powstania warstwy inwersyjnej. Wartość VBM równa 1.2 eV dla próbki po wzroście jest niższa od

wyznaczonej przez Segeva oraz Van de Walle'a¹¹⁴, a także Janickiego *et al.*¹¹⁶. Może to wynikać z faktu, że niższy stan nie jest w pełni zajęty i/lub różnica ta może wynikać z pojawienia się powierzchniowego efektu fotowoltaicznego podczas pomiarów XPS¹¹⁵. VBM dla próbek zapowietrzonych, a później poddanych bombardowaniu jonowemu wynosi 1.7 eV, co jest zgodne z obliczeniami DFT i pomiarami Janickiego *et al.*¹¹⁶. Może to wynikać z faktu, że na bombardowanej jonami powierzchni efekt fotowoltaiczny może być słabszy lub nie występować w ogóle.

Wnioski:

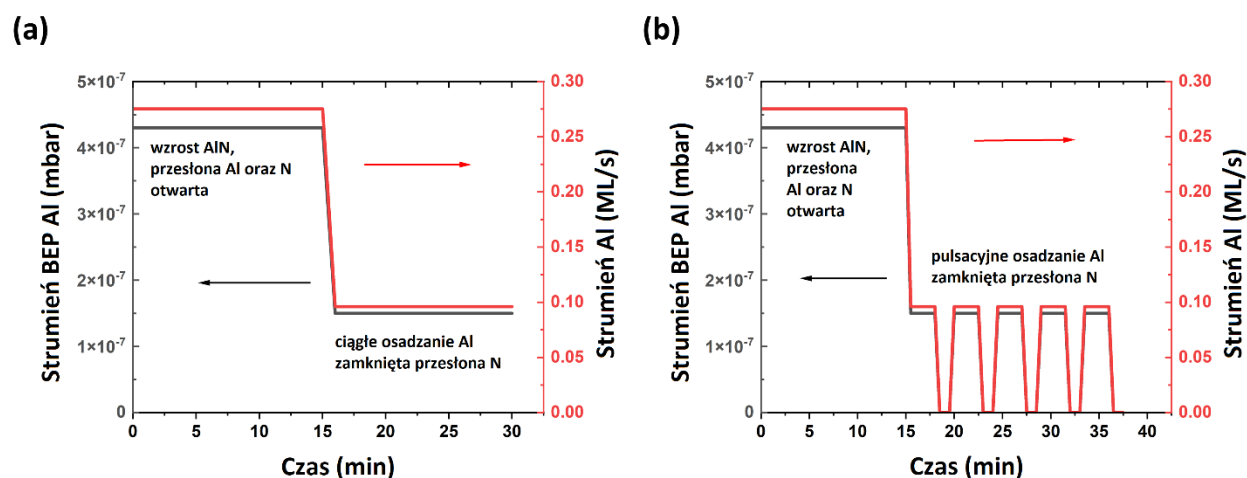
1. Przy użyciu techniki XPS zbadano właściwości fizykochemiczne p-GaN (0001) zaraz po wzroście MBE i ekspozycji na zanieczyszczenia powietrza, a następnie po zastosowaniu różnych technik czyszczących (IPA, HCl, bombardowanie jonami Ar⁺ i wygrzewanie UHV).
2. Pozycja maksimum pasma walencyjnego VBM w stosunku do poziomu Fermiego wynosi 1.2 eV dla próbki po wzroście i około 2.7 eV dla próbek wystawionych na działanie powietrza. Dla p-GaN wyczyszczonym *in situ* poprzez bombardowanie Ar⁺, a następnie wygrzewanie VBM wynosi 1.7 eV.
3. Uzyskana wartość VBM dla oczyszczonego p-GaN jest zgodna z obliczeniami teoretycznymi.
4. Obecność zanieczyszczeń tlenu i węgla na powierzchni p-GaN (0001) zmienia w konsekwencji ładunek elektrostatyczny powierzchni próbki prowadząc do pojawienia się warstwy inwersyjnej.

5.1.2 Wpływ pulsacyjnego osadzania Al na jakość strukturalną Al(Ga)N wzrastanych przy użyciu techniki MBE

Otrzymane w niniejszym podrozdziale wyniki zostały przedstawione w pracy D. Majchrzak, *et al.*, "Influence of pulsed Al deposition on quality of Al-rich Al(Ga)N structures grown by molecular beam epitaxy", *Surf. Interfaces* (2021) 27: 101560, **D3**. Jednym z problemów obniżających wydajność emisji DUV LED jest duża gęstość dyslokacji¹¹⁷⁻¹¹⁹ w warstwach AlGaN rzędu 10^9 - 10^{10} cm⁻². Wzrost AlGaN o wysokiej zawartości Al i wysokiej jakości strukturalnej jest sporym wyzwaniem ze względu na niską migrację powierzchniową glinu¹²⁰. Zwiększanie migracji Al po zastosowaniu różnych metod pulsacyjnego wzrostu potwierdzono do tej pory jedynie badaniami strukturalnymi *ex situ*, takimi jak AFM, skaningowa (*Scanning Electron Microscopy – SEM*) i transmisyjna mikroskopia elektronowa (*Transmission Electron Microscopy – TEM*)^{117,120-122}. W pracy Majchrzak *et al.*¹²³ po raz pierwszy zbadano mechanizm zwiększonej migracji Al na powierzchni poprzez połączenie *in situ* analizy AFM i XPS. Ponadto zaproponowano inne podejście do poprawy jakości powierzchni warstwy buforowej AlN, które polega na osadzaniu niskiego strumienia Al w trybie ciągłym lub pulsacyjnym pod koniec procesu MBE.

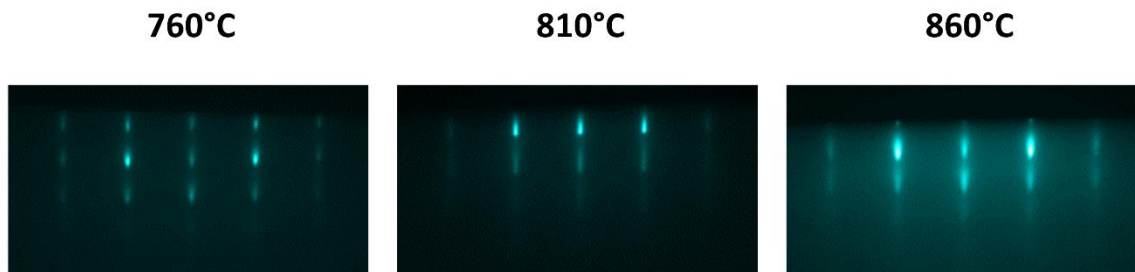
Wszystkie warstwy AlN w tym badaniu wyhodowano w warunkach bliskich do stechiometrycznych przy użyciu MBE wspomaganą plazmą na podłożach MOVPE AlN/Al₂O₃. Pierwszy zestaw warstw buforowych AlN o grubości 50 nm wzrastano w temperaturach w zakresie od 760°C do 860°C (mierzone za pomocą pirometru). Ponieważ nie zaobserwowano różnicy w jakości między warstwami AlN hodowanymi w różnych temperaturach, kolejny zestaw struktur zdecydowano się wzrastać w 760°C. Niższa temperatura wzrostu zwiększa prawdopodobieństwo inkorporacji atomów Ga oraz domieszki typu p^{124,125}. Aby polepszyć jakość powierzchniową warstw AlN, wprowadzono osadzanie niskiego strumienia Al w trybie ciągłym lub pulsacyjnym pod koniec wzrostu (nadal z ciśnieniem tła azotu równym 1.4×10^{-4} mbar, ale z zamkniętą przesłoną plazmy azotowej). W związku z tym nowy zestaw próbek otrzymano w następujących warunkach: (i) AlN hodowany w 760°C (ciśnienie równoważne wiązki Al (*Beam equivalent pressure – BEP*) równe 4.3×10^{-7} mbar), (ii) AlN hodowany w 760°C z dodatkowym ciągłym osadzaniem Al na końcu procesu (przesłona Al otwarta przez 15 min, BEP Al równe 1.5×10^{-7} mbar) oraz (iii) z dodatkowym pulsacyjnym osadzaniem Al (5 cykli otwarcie/zamknięcie przesłony Al - 3 min/1.5 min). To ostatnie podejście jest podobne do epitaksji z modulowaną

wiązką metaliczną (*Metal Modulated Epitaxy* – MME), jednak tutaj przesłona od azotu jest zamknięta podczas pulsacyjnego osadzania Al, co prowadzi do warunków bogatych w Al z resztkowym strumieniem N w komorze. Powszechnie znanym zjawiskiem w MBE wspomaganym plazmą jest to, że pomimo zamknięcia przesłony źródła N nadal istnieje niewielki strumień aktywnego azotu, który może dotrzeć do podłoża i wpłynąć na wzrost^{126,127}. Diagramy wzrostowe dla próbek AlN z wprowadzonym dodatkowym osadzaniem Al przedstawiono na Rysunku 5.1-4.



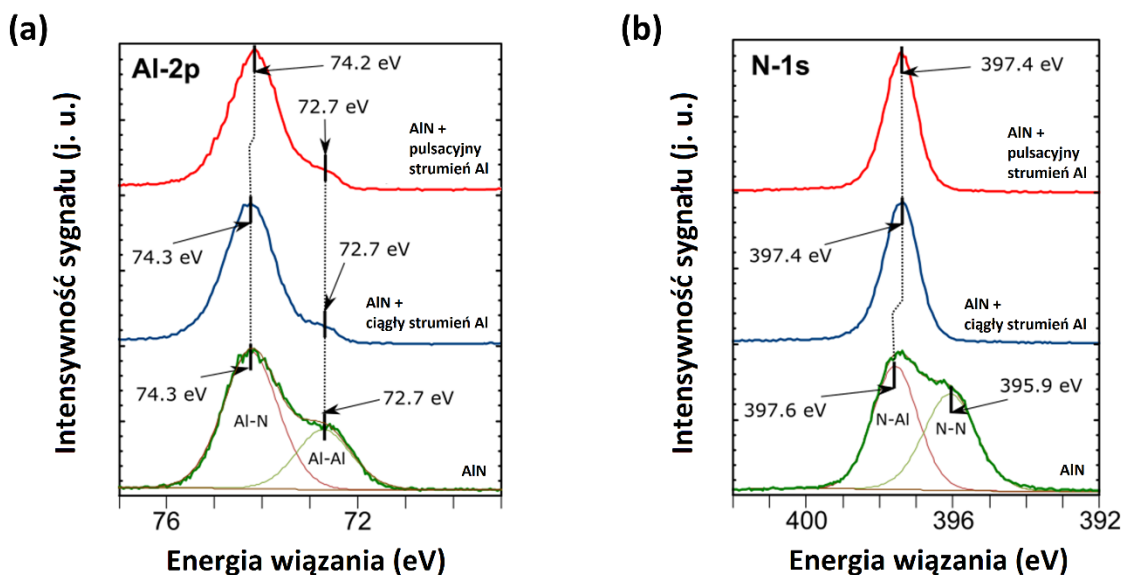
Rysunek 5.1-4 Diagramy wzrostowe dla (a) warstwy AlN hodowanej w temperaturze 760°C z dodatkowym ciągłym osadzaniem Al pod koniec procesu oraz (b) z dodatkowym pulsacyjnym osadzaniem Al. Warstwę buforową AlN wyhodowano w warunkach bliskich do stechiometrycznych, a następnie wprowadzono warunki bogate w Al z resztkowym strumieniem N w komorze¹²³.

Jakość powierzchni warstw badano *in situ* przy użyciu technik RHEED, AFM w trybie kontaktowym i XPS z monochromatycznym źródłem promieniowania Al K α (1486.7 eV). Analiza RHEED (Rysunek 5.1-5) przeprowadzona dla warstw buforowych AlN hodowanych przy użyciu MBE w temperaturach 760°C, 810°C i 860°C wykazała kropkowane wzory dla każdej struktury. Uzyskane wyniki wskazują na trójwymiarowy wzrost wyhodowanych warstw. Można stwierdzić, że w przypadku tego zestawu struktur temperatury wzrostu nie są wystarczająco wysokie, aby zapewnić znaczącą migrację powierzchniową Al.



Rysunek 5.1-5 Wzory RHEED otrzymanych warstw buforowych AlN hodowanych w różnych temperaturach (760°C, 810°C i 860°C)¹²³.

Ponadto badania XPS wykazały obecność wiązań Al-Al, Al-N i N-N na powierzchni tych struktur. Analiza XPS dla AlN wyhodowanego w 760°C (Rysunek 5.1-6(a)) pokazuje, że linia poziomu Al-2p o szerokości połówkowej 1.8 eV zawiera dwa komponenty zlokalizowane przy energiach 74.3 eV i 72.7 eV, co odpowiada odpowiednio wiązaniom Al-N i Al-Al¹²⁸⁻¹³⁰. Linia N-1s (Rysunek 5.1-6(b)) o FWHM 2.7 eV również składa się z dwóch komponentów: główna linia pochodzi z wiązań N-Al zlokalizowanych przy energii 397.6 eV, a druga z wiązań N-N położona przy energii 395.9 eV^{128,130-132}. Uzyskane wyniki są zgodne z wartościami podanymi w poprzednich pracach¹²⁸⁻¹³². Pojawienie się wiązań Al-Al i N-N na powierzchni AlN świadczy o niskiej migracji powierzchniowej glinu, który zamiast tworzenia wiązań Al-N tworzy fazę metaliczną. Glin ma wysoki współczynnik przywierania, dlatego przy zastosowaniu konwencjonalnych warunków wzrostu migracja atomów Al na powierzchni jest niewielka, co prowadzi do trójwymiarowego trybu wzrostu¹¹⁸. Aby poprawić tę niekorzystną jakość powierzchni wyhodowanych warstw buforowych AlN, wprowadzono osadzanie niskiego strumienia Al w trybie ciągłym lub pulsacyjnym (z resztkowym strumieniem N w komorze). Efekt poprawy jakości powierzchni można zaobserwować na widmach XPS (Rysunek 5.1-6), z których wynika, że w obu przypadkach (ciągłe i pulsacyjne osadzanie Al) zostało wyeliminowane niekorzystne wzbogacenie powierzchni w glin i azot.



Rysunek 5.1-6 Widma XPS linii (a) Al-2p i (b) N-1s dla otrzymanych warstw buforowych AIN (AIN hodowany w 760°C, AIN z ciągłym osadzaniem Al, AIN z pulsacyjnym osadzaniem Al pod koniec procesu)¹²³.

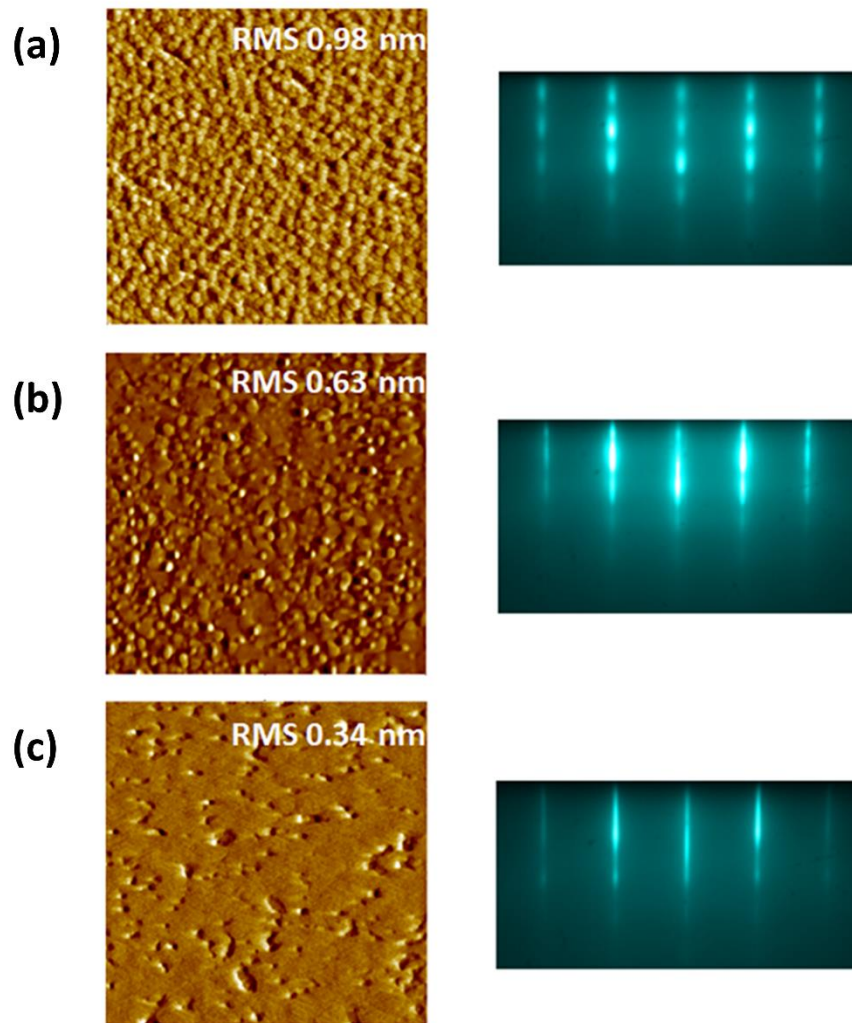
Tabela 5.1-1 Wyniki analizy stanów Al-2p i N-1s: wartości FWHM i energie wiązania podane dla warstw buforowych AIN (AIN hodowany w 760°C, AIN z ciągłym osadzaniem Al, AIN z pulsacyjnym osadzaniem Al pod koniec procesu).

Próbka	Al-2p		N-1s	
	FWHM (eV)	Energia wiązania (eV)	FWHM (eV)	Energia wiązania (eV)
AIN	1.80	72.7 (Al-Al), 74.3 (Al-N)	2.70	395.9 (N-N), 397.6 (N-Al)
AIN + ciągły strumień Al	1.20	72.7 (Al-Al), 74.3 (Al-N)	1.10	397.4 (N-Al)
AIN + pulsacyjny strumień Al	1.15	72.7 (Al-Al), 74.2 (Al-N)	1.00	397.4 (N-Al)

Ponadto badania XPS wskazują na niewielkie przesunięcie pików wiązań Al-N dla linii poziomu rdzenia Al-2p i N-1s w kierunku niższych energii wiązania, a także zmniejszenie wartości FWHM po wprowadzeniu ciągłego i pulsacyjnego osadzania Al. Wspomniane zmniejszenie FWHM może wynikać ze zmian chemii powierzchni, takich jak redukcja zerwanych wiązań, defektów czy

mieszanie się atomów. Więcej szczegółów na temat stanów Al-2p i N-1s można znaleźć w Tabeli 5.1-1. Wprowadzenie ciągłego lub pulsacyjnego osadzania Al zwiększyło migrację powierzchniową atomów Al, jednak pik z wiązania Al-Al nie został całkowicie wyeliminowany ze względu na pojawienie się kropli Al o gęstości mniejszej niż 10^4 cm^{-2} i stopniowo malejącej wraz z dodatnim gradientem temperatury na powierzchni podłoża.

Efekt poprawy jakości powierzchni po wprowadzeniu ciągłego oraz pulsacyjnego osadzania glinu pod koniec wzrostu można również zaobserwować na obrazach AFM i wzorach RHEED (Rysunek 5.1-7). Jak można zauważyć na Rysunku 5.1-7(a), AlN hodowany w trybie ciągłym w 760°C wykazuje chropowatą strukturę z dużą ilością ziaren, co zaobserwowano również w przypadku struktur AlN hodowanych w wyższych temperaturach. Jest to zgodne z wynikami XPS, wskazującymi na pojawienie się wiązań N-N na powierzchni tej próbki, które zazwyczaj zlokalizowane są na granicach ziaren^{133,134}. Po wprowadzeniu ciągłego, jak i pulsacyjnego osadzania Al gęstość ziaren maleje, a wzory RHEED zmieniają się z kropkowanych na smugowe (Rysunek 5.1-7(b),(c)). Ponadto analiza AFM pokazuje, że ciągłe osadzanie Al zmniejszyło średni kwadratowy parametr chropowatości powierzchni (*Root mean square* – RMS) z 0.98 nm do 0.63 nm, podczas gdy pulsacyjne osadzanie Al zmniejszyło RMS nawet do 0.34 nm. Uzyskane wyniki wskazują, że osadzanie Al po wzroście zwiększa średni czas przebywania adatomów Al na powierzchni, prowadząc do zrywania istniejących wiązań Al-Al i do powstania wiązań Al-N dla atomów znajdujących się przy granicach ziaren. Zanik wiązań N-N w widmach XPS oraz spadek chropowatości powierzchni świadczą o powstawaniu gładkiej warstwy AlN po wprowadzeniu osadzania Al. Powstawanie nowej warstwy AlN podczas naparowywania Al prawdopodobnie wynika z istnienia w komorze atomów azotu i metastabilnych wzbudzonych cząsteczek N_2 , które mogą penetrować podłoże nawet przy zamkniętej przesłonie plazmy azotowej. Pomimo faktu, że poprawa morfologii była prawie podobna w obu przypadkach, obrazy AFM pokazują, że pulsacyjne osadzanie Al jest bardziej skuteczne w zwiększaniu powierzchniowej migracji adatomów. Wynika to prawdopodobnie z dłuższego czasu osadzania, a tym samym większej migracji atomów Al na powierzchni i ich interakcji z resztkowym strumieniem N w komorze.

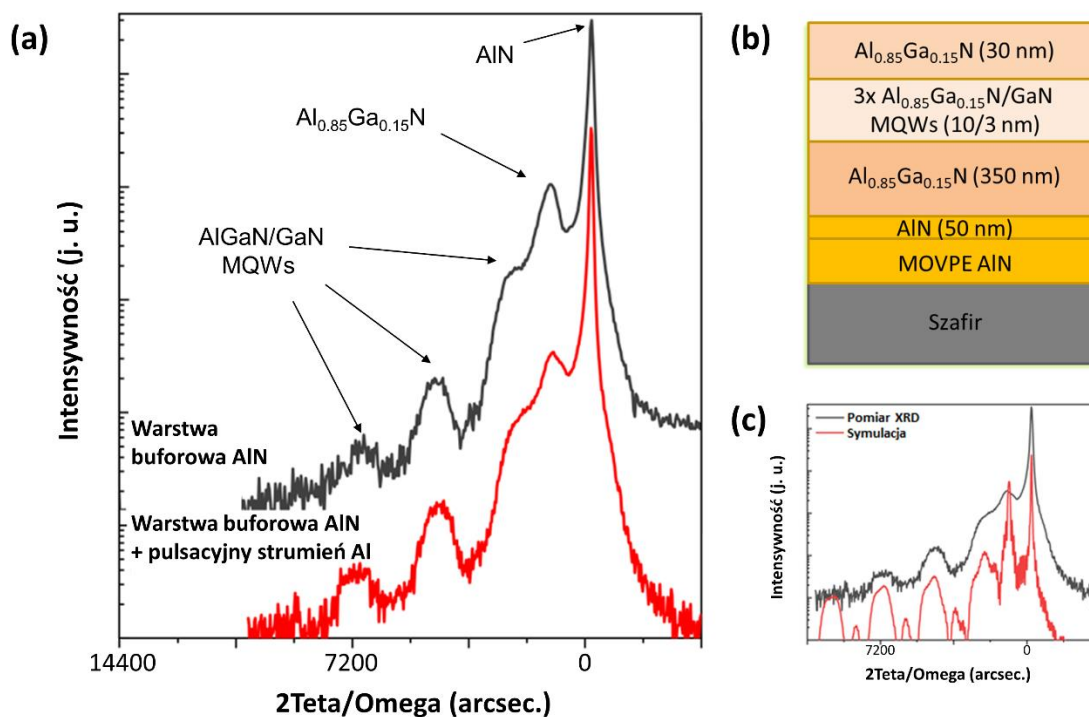


Rysunek 5.1-7 Obrazy AFM z podanymi parametrami chropowatości RMS i wzorami RHEED otrzymanych warstw buforowych: (a) AlN hodowany w 760°C (b) AlN z ciągłym osadzaniem Al, (c) AlN z pulsacyjnym osadzaniem Al pod koniec procesu. Obszar skanowania to $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ ¹²³.

Następnie na otrzymanych warstwach buforowych AlN z największym i najmniejszym parametrem RMS wyhodowano wielokrotne studnie kwantowe $\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{N}/\text{GaN}$ (*Multi-quantum wells* – MQW) w celu zbadania wpływu jakości warstw buforowych na właściwości całej struktury. Podczas gdy warstwy AlN otrzymano w warunkach stechiometrycznych, wzrost struktur MQW przeprowadzono w warunkach bogatych w Ga. Warstwy i bariery AlGaIn wyhodowano z BEP Al równym 3.6×10^{-7} mbar i BEP Ga równym 2.6×10^{-7} mbar, podczas gdy studnie GaN hodowano z BEP Ga równym 6.2×10^{-7} mbar. Struktury MQW uzyskano

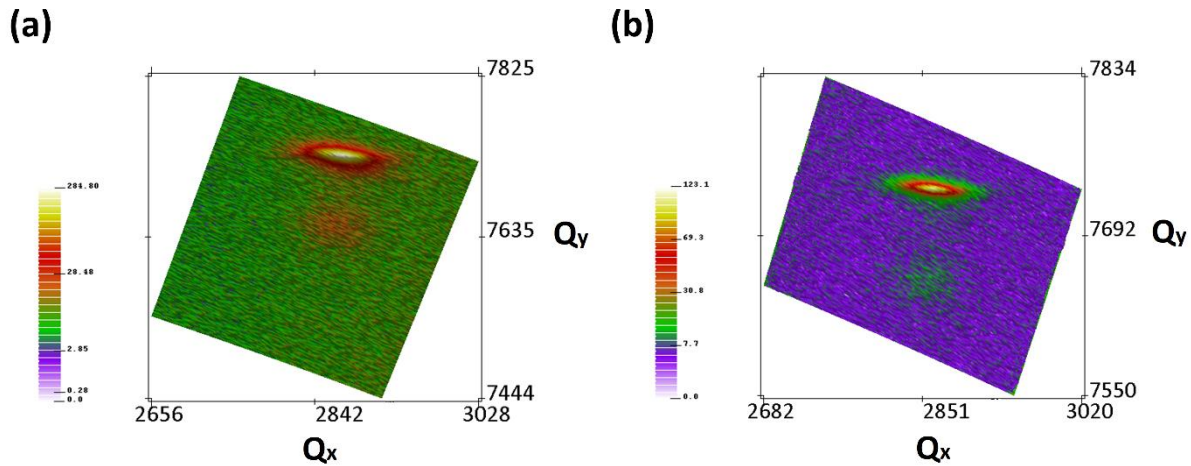
w temperaturze 760°C i przy przepływie azotu równym 5 sccm (500 W). Ich właściwości strukturalne i optyczne zbadano odpowiednio za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (*X-ray Diffraction* – XRD) i fotoluminescencji (*Photoluminescence* – PL). Krzywe dyfrakcyjne i mapy sieci odwrotnej uzyskano za pomocą dyfraktometru Panalytical Empyrean wspomaganego przy użyciu detektora Pixcel3D i goniometru planarnego ze źródłem promieniowania Cu $K\alpha_1$ (1.540597 Å). Pomiar PL wykonano w temperaturze pokojowej przy użyciu lasera impulsowego 213 nm jako źródła wzbudzenia. Sygnał został wykryty za pomocą spektrometru Avantes CCD chłodzonego modułem Peltiera.

Rysunek 5.1-8 przedstawia krzywą dyfrakcyjną dla refleksu pochodzącego od płaszczyzny (00.2) dla MQW hodowanych na (i) standardowym AlN oraz (iii) AlN z pulsacyjnym osadzaniem Al na końcu procesu wzrostu.



Rysunek 5.1-8 (a) Krzywe dyfrakcyjne dla refleksu od (00.2) dla MQW $Al_{0.85}Ga_{0.15}N$ /GaN hodowanych na standardowym AlN oraz AlN z pulsacyjnym osadzaniem Al pod koniec procesu. (b) Schemat otrzymanych struktur MQW oraz (c) symulacja uzyskanych danych¹²³.

W przypadku obu struktur można zauważyć oprócz piku od podłoża AlN, wyraźnie oddzielone piki satelitarne, pochodzące od studni GaN i barier $\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{N}$. Świadczy to o dobrej jakości międzypowierzchni pomiędzy kolejnymi warstwami. Również analiza map sieci odwrotnej (01.5) potwierdza, że obie badane struktury są w pełni naprężone (Rysunek 5.1-9).

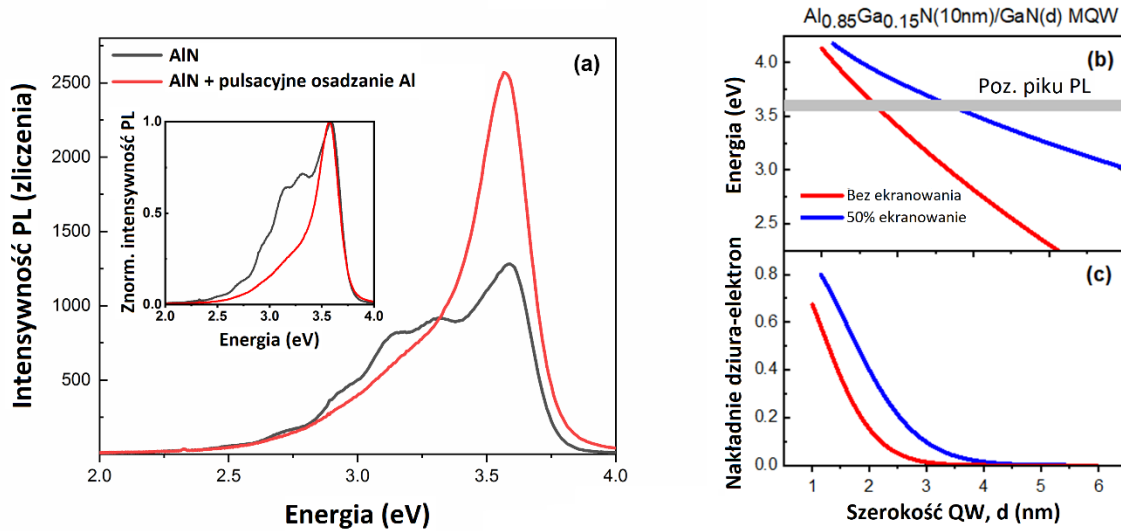


Rysunek 5.1-9 Mapa sieci odwrotnej (01.5) dla MQW $\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{N}/\text{GaN}$ hodowanych na (a) standardowym AlN oraz (b) AlN z pulsacyjnym osadzaniem Al pod koniec procesu¹²³.

TDD w wyhodowanych strukturach obliczono na podstawie pomiarów dyfraktometrii rentgenowskiej, wykonanych dla powierzchni i krawędzi próbki¹³⁵. Całkowita TDD wynosi $(2.7 \pm 0.3) \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ dla struktury wyhodowanej na standardowym AlN i $(1.9 \pm 0.3) \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ dla wyhodowanej na AlN z pulsacyjnym osadzaniem Al. Wyniki te wskazują, że pulsacyjne osadzanie Al wpływa głównie na jakość powierzchni, a tym samym na międzypowierzchnię. Widoczny jest również niewielki pozytywny wpływ na ogólną jakość strukturalną w postaci obniżenia TDD. Należy jednak zauważyć, że analiza TDD nie daje żadnych informacji o defektach punktowych, które mogą również wpływać na właściwości emisyjne ze studni kwantowych.

Rysunek 5.1-10(a) przedstawia widma fotoluminescencji MQW $\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{N}/\text{GaN}$, w temperaturze pokojowej, wyhodowanych na obu rodzajach AlN. Widma te składają się z piku zlokalizowanego przy energii około 3.6 eV, przypisywanej emisji ze studni kwantowej.

W przypadku obu struktur piki przejścia w studni QW znajdują się w tej samej pozycji energetycznej, co wskazuje na taką samą grubość studni w badanych strukturach MQW.



Rysunek 5.1-10 (a) Widma fotoluminescencji dla $Al_{0.85}Ga_{0.15}N/GaN$ MQW, w temperaturze pokojowej, wyhodowanych na standardowym AlN oraz AlN z pulsacyjnym osadzaniem Al pod koniec procesu (wstawka: widma znormalizowane do największej intensywności piku). (b) Energie oraz (c) prawdopodobieństwo nakładania się elektronowo-dziurowego obliczone dla przejścia podstawowego w $Al_{0.85}Ga_{0.15}N/GaN$ MQW o różnej szerokości bez ekranowania (czerwone linie) i z 50% ekranowaniem (niebieskie linie) wbudowanego pola, które wynika z efektów polaryzacyjnych¹²³.

Zgodnie z obliczeniami teoretycznymi¹³⁶ wykonanymi dla MQW $Al_{0.85}Ga_{0.15}N/GaN$ o różnych szerokościach studni, przedstawionymi na Rysunku 5.1-10(b), położenie piku PL odpowiada szerokości studni kwantowej około 3-4 nm. Ewentualne wahania szerokości studni kwantowej są odpowiedzialne za niejednorodne poszerzenie piku PL. Nawet emisja przy energii około 3.0 eV może pochodzić od studni kwantowej, ale nakładanie się dziurowo-elektronowe w takich przejściach jest bardzo mało prawdopodobne (Rysunek 5.1-10(c)). Dlatego w tym przypadku nie można wykluczyć emisji związanej z defektami punktowymi¹³⁷. Należy zauważyć, że przy wzbudzeniu laserem o długości fali 213 nm (5.82 eV), bariery $Al_{0.85}Ga_{0.15}N$ mogą być wzbudzone, ale na ich emisję nakłada się linia lasera. Jak widać na Rysunku 5.1-10(a), większą intensywność emisji obserwuje się dla struktury MQW wyhodowanej na AlN z pulsacyjnym

osadzaniem Al. Ponadto w przypadku tych struktur można zauważyć inny kształt emisji niskoenergetycznej. Wyraźnie widać, że dla struktury wyhodowanej na AlN z pulsacyjnym osadzaniem Al zmniejsza się ogólna intensywność emisji niskoenergetycznej (wstawka na Rysunku 5.1-10(a)). Może to świadczyć o jednorodności szerokości studni kwantowych i mniejszej gęstości defektów punktowych dla tej struktury. Pokazuje to również, że zastosowanie pulsacyjnego osadzania Al ma korzystny wpływ na jakość struktury MQW $\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{N}/\text{GaN}$, co objawia się poprawą jej jakości optycznej.

Wnioski:

1. Przeprowadzone badania wykazały istotną zmianę właściwości powierzchniowych materiałów AlN w wyniku oddziaływania atomów Al z resztkowym strumieniem azotu.
2. Analiza *in situ* XPS wykazała obecność wiązań Al-Al i N-N na powierzchni warstw AlN wyhodowanych przy użyciu MBE w zakresie temperatur 760-860°C. Ponadto, wszystkie struktury posiadały chropowatą powierzchnię z dużą ilością ziaren, co potwierdziły badania *in situ* RHEED oraz AFM.
3. W celu poprawienia tej niekorzystnej jakości powierzchni, wprowadzono osadzanie niskiego strumienia Al w trybie ciągłym lub pulsacyjnym pod koniec procesu, co pozwoliło zmniejszyć jej chropowatość, a także wyeliminować niekorzystne wzbogacenie w Al i N, nawet przy niskich temperaturach wzrostu. Najlepsze wyniki uzyskano dla struktur z pulsacyjnym osadzaniem Al.
4. Następnie na otrzymanych warstwach AlN wyhodowano MQW $\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{N}/\text{GaN}$. Badania XRD wskazują, że wprowadzenie pulsacyjnego osadzania Al ma niewielki pozytywny wpływ na TDD w strukturze MQW. Niemniej jednak badania PL wskazują na lepszą jakość optyczną MQW hodowanych na AlN z pulsacyjnym osadzaniem Al w porównaniu z tymi hodowanymi na standardowym AlN.
5. Badanie wykazało, że stosowanie pulsacyjnego osadzania niskiego strumienia Al ma pozytywny wpływ na jakość interfejsów między materiałami AlGaIn o różnej zawartości Al i może znaleźć zastosowanie we wzroście wysokiej jakości emiterów DUV.

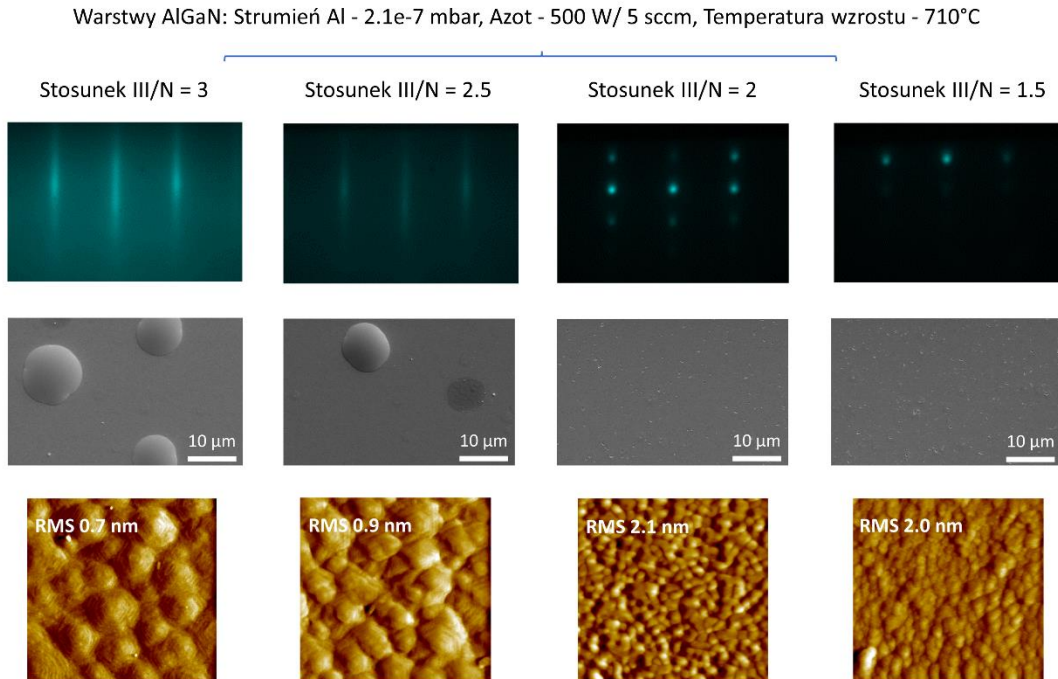
5.1.3 Zmniejszenie prawdopodobieństwa inkorporacji Al w warstwach AlGa_N wzrastanych metodą MBE w reżimie kropli galowych

Otrzymane w niniejszym podrozdziale wyniki zostały przedstawione w pracy D. Majchrzak, *et al.*, “Detailed surface studies on the reduction of Al incorporation into AlGa_N grown by molecular beam epitaxy in the Ga-droplet regime”, *Vacuum* (2022) 27: 101560, **D2**. Kinetykę wzrostu związków AlGa_N otrzymywanych przy użyciu metod MBE oraz MOVPE badało już wiele grup^{119,125,138–141}. Jednak do tej pory nie wykazano żadnych znaczących zmian w prawdopodobieństwie wbudowywania Al dla próbek hodowanych za pomocą MBE wspomaganą plazmą w warunkach silnie bogatych w Ga na podłożach (Al)Ga_N (0001)^{142,143}.

Badane warstwy AlGa_N wyhodowano przy użyciu metody MBE wspomaganą plazmą (*plasma-assisted MBE* – PA-MBE) na podłożach MOVPE Al_{0.6}Ga_{0.4}N/AlN/Al₂O₃ (0001). Pierwszy zestaw próbek wzrastano w temperaturze 710°C (mierzonej za pomocą pirometru), zmieniając ciśnienie równoważne wiązki Ga (BEP) od 4×10⁻⁷ do 1×10⁻⁶ mbar, utrzymując stały strumień Al 2.1×10⁻⁷ mbar. To samo doświadczenie przeprowadzono dla drugiego zestawu próbek hodowanych przy stałym strumieniu Al wynoszącym 3.2×10⁻⁷ mbar. Aby zbadać wpływ temperatury na kinetykę wzrostu, kolejny zestaw próbek hodowano w tych samych warunkach (strumień Al 2.1×10⁻⁷ mbar), zwiększając jedynie temperaturę podłoża do 760°C. Przepływ azotu oraz moc plazmy wynosiły odpowiednio 5 sccm oraz 500 W. Strumień aktywnego N oszacowano na podstawie stechiometrycznych warunków wzrostu AlN w temperaturze 710°C.

Jakość powierzchni warstw zbadano *in situ* przy użyciu technik RHEED oraz AFM w trybie kontaktowym, natomiast koncentracje Al wyznaczono przy użyciu XPS z monochromatycznym źródłem promieniowania Al K α (1486.7 eV). Analizę XPS wykonano dwukrotnie dla próbek hodowanych w reżimie kropli Ga: przed ekspozycją na powietrze (zaraz po wzroście) oraz po procedurze czyszczenia HCl (zanurzanie w 35-38% roztworze HCl przez 2 min w temperaturze pokojowej, następnie spłukanie dejonizowaną wodą i wysuszenie N₂). Pozwoliło to na porównanie wyników koncentracji Al oszacowanych na podstawie komponentów Ga-N i Al-N przed oraz po zastosowaniu procedury HCl i uznanie ich za zgodne. Przed czyszczeniem chemicznym wszystkie próbki były również badane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Skład warstw AlGa_N określono także na podstawie wysoko rozdzielczych

pomiarów XRD, natomiast właściwości optyczne zbadano za pomocą technik fotoluminescencji (PL) i katodoluminescencji (*Cathodoluminescence* – CL).



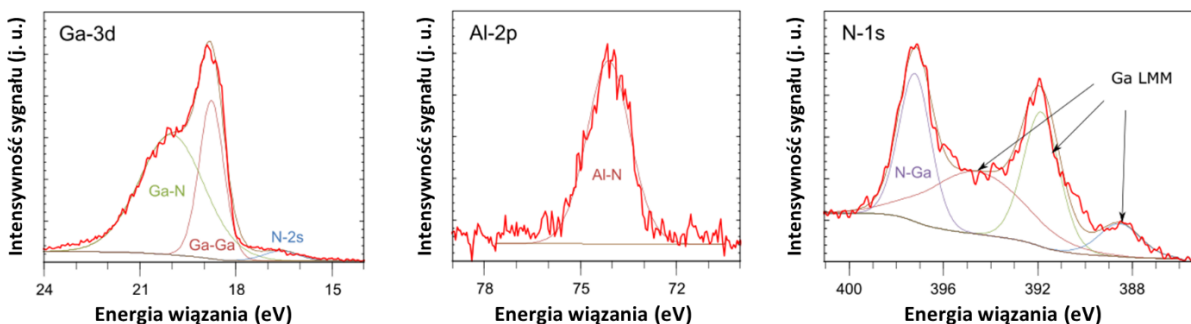
Rysunek 5.1-11 Wzory RHEED oraz obrazy SEM i AFM wraz z odpowiednim parametrem chropowatości warstw AlGaIn hodowanych przy różnych stosunkach III/N. Skala na obrazach SEM wynosi 10 μm, podczas gdy obszar skanowania AFM to 2 μm x 2 μm¹⁴⁴.

Wyniki analiz RHEED, SEM oraz AFM przeprowadzonych dla pierwszego zestawu próbek przedstawiono na Rysunku 5.1-11. W przypadku tego zestawu próbek hodowanych w 710°C strumień Ga zmieniano od 4×10^{-7} do 1×10^{-6} mbar, podczas gdy strumień Al był utrzymywany na stałym poziomie (2.3×10^{-7} mbar). Stosunek III/N zmieniano zatem odpowiednio od 1.5 do 3. Przedstawione wyniki pokazują, że wzrost stosunku III/N z 2 do 2.5 prowadzi do gwałtownej zmiany właściwości AlGaIn. Po pierwsze, na powierzchni próbki pojawiają się krople Ga, a reżim wzrostu zmienił się z 3D na wzrost warstwa po warstwie (zmiana wzoru RHEED z kropkowanego na smugowy). Analiza AFM pokazuje, że parametr chropowatości RMS został obniżony z około 2 nm (stosunek III/N < 2) do poniżej 0.9 nm (stosunek III/N > 2.5).

Tabela 5.1-2 Koncentracja Al wyznaczona za pomocą XPS i HR-XRD w próbkach AlGaN przedstawionych na Rysunku 5.1-11 (hodowanych przy różnych stosunkach III/N).

Technika	Koncentracja Al (at. %)			
	Stosunek III/N = 3	Stosunek III/N = 2.5	Stosunek III/N = 2	Stosunek III/N = 1.5
XPS	14.0±0.8	14.2±0.9	39.5±0.8	38.4±0.8
HR-XRD	40.3±0.1	40.8±0.1	44.0±0.1	44.4±0.1

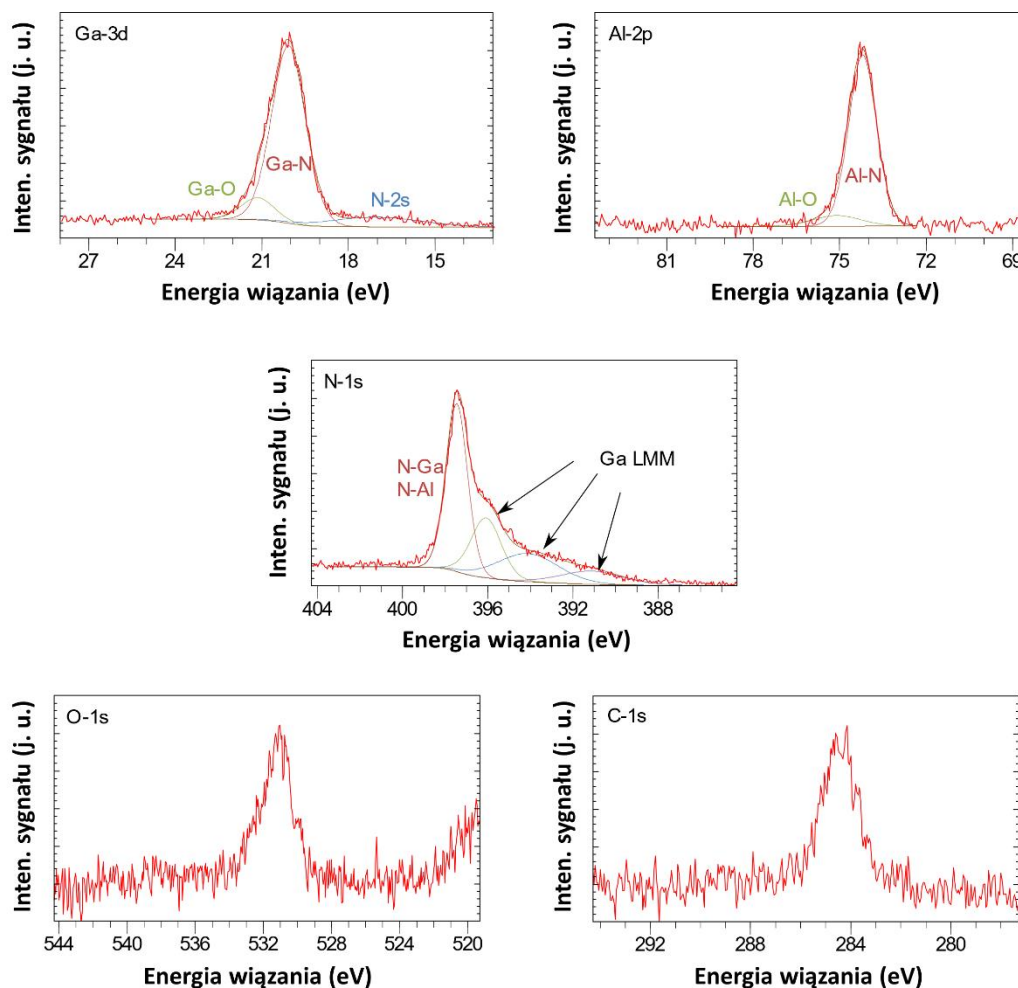
Ponadto przedstawione w Tabeli 5.1-2 wyniki badań XPS i HR-XRD pokazują, że inkorporacja Al maleje. Warto zauważyć, że XPS jest metodą czułą powierzchniowo, stąd wyniki XPS reprezentują koncentrację Al na powierzchni, podczas gdy wyniki XRD w objętości. Analiza XPS wskazuje, że próbki wyhodowane ze stosunkiem III/N niższym niż 2.5 mają około 39 at. % Al, podczas gdy HR-XRD wykazuje około 44 at. %. Dla wyższego stosunku III/N koncentracja Al spada do około 14 at. % na powierzchni i 40 at. % w objętości. Jak można zauważyć, zmniejszenie inkorporacji Al jest bardziej znaczące na powierzchni.



Rysunek 5.1-12 Widma XPS dla linii poziomiu Ga-3d, Al-2p oraz N-1s dla próbki AlGaN hodowanej w reżimie kropli Ga (stosunek III/N = 3)¹⁴⁴.

Linie poziomiu Ga-3d, Al-2p i N-1s dla warstwy AlGaN wyhodowanej ze stosunkiem III/N = 3 pokazano na Rysunku 5.1-12. Widma te uzyskano tuż po wzroście (bez ekspozycji na powietrze i czyszczenie HCl). Na próbce nie znaleziono śladów tlenu i węgla. Pozycje pików dla wiązań Ga-N oraz Al-N wynoszą odpowiednio 20.1 eV oraz 74.2 eV. Pik składowy wiązań Ga-Ga widoczny jest w pozycji 18.8 eV, co wskazuje na pojawienie się na powierzchni metalicznej fazy galu,

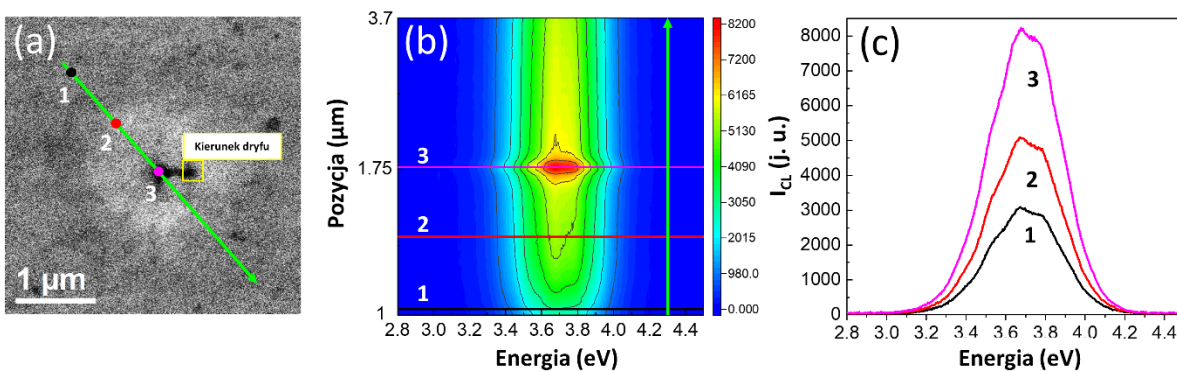
najprawdopodobniej w postaci kropeł Ga. Faza Ga-Ga nie jest brana pod uwagę przy obliczaniu koncentracji pierwiastków w warstwach AlGa_N. Linia poziomu N-1s składa się z czterech komponentów. Pik pochodzący z wiązań N-Ga i N-Al znajduje się przy energii wiązania 397.3 eV. Pozostałe trzy składniki pochodzą od elektronów Augera Ga LMM, a ich względna intensywność i wysokie FWHM wskazują na pojawienie się metalicznej fazy Ga.



Rysunek 5.1-13 Widma XPS dla linii poziomu Ga-3d, Al-2p, N-1s, O-1s oraz C-1s dla próbki AlGa_N hodowanej w reżymie kropli Ga (stosunek III/N = 3) po zapowietrzeniu i czyszczeniu HCl¹⁴⁴.

Rysunek 5.1-13 przedstawia widma XPS linii poziomu Ga-3d, Al-2p, N-1s, O-1s i C-1s dla próbki AlGa_N, hodowanej w reżymie kropli Ga (stosunek III/N = 3), ale po czyszczeniu HCl. Pozycje pików dla wiązań Ga-N oraz Ga-O wynoszą odpowiednio 20.1 eV oraz 21.2 eV. Pik składowy dla

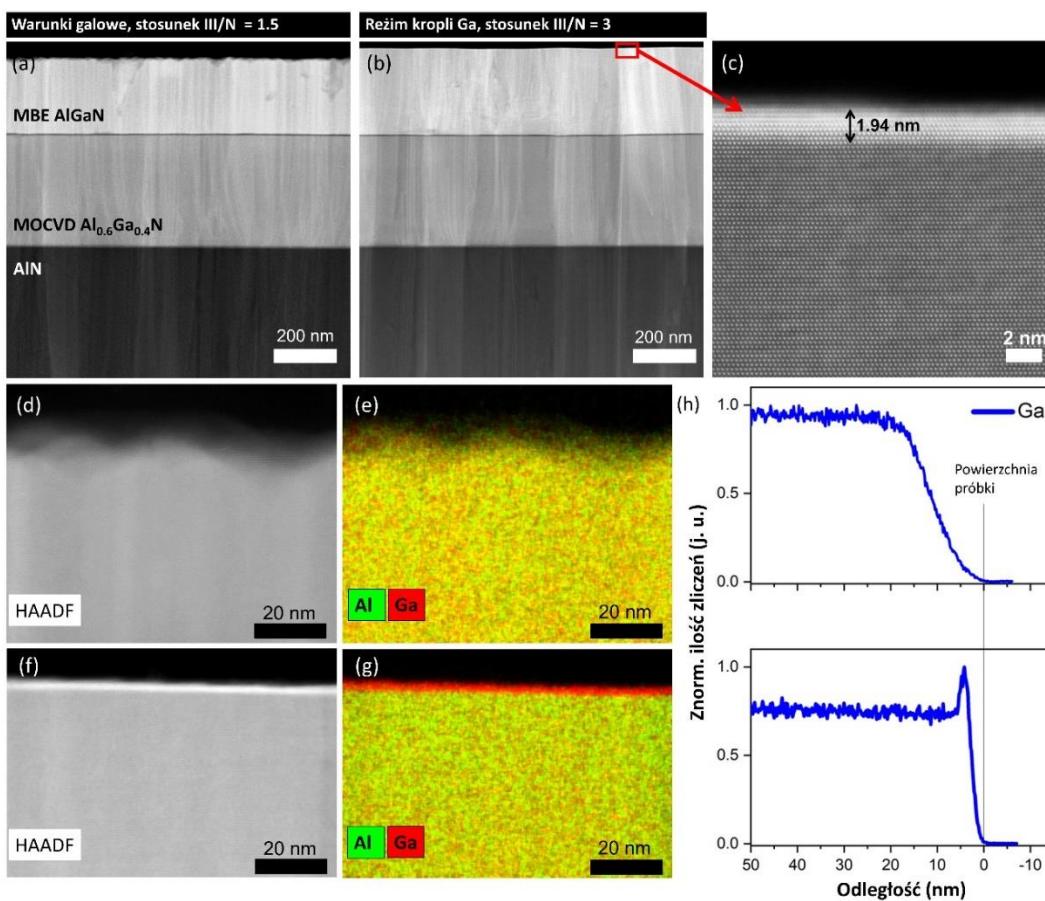
wiązań Al-N jest widoczny przy 74.2 eV, natomiast dla wiązań Al-O przy 75.1 eV. Linia poziomu rdzenia N-1s składa się z głównego pikę pochodzącego od wiązań N-Ga i N-Al, zlokalizowanych przy energii wiązania 397.4 eV, a także trzech pozostałych składników pochodzących od elektronów Augera Ga LMM. Pozycje linii O-1s i C-1s wynoszą odpowiednio 531.2 eV i 284.4 eV. Na uwagę zasługuje redukcja pikę FWHM składników Ga-N, Al-N, N-1s po czyszczeniu HCl. FWHM komponentu Ga-N spadł z 2.4 eV do 1.5 eV, natomiast dla składnika Al-N z 1.7 eV do 1.1 eV. W przypadku pikę N-1s FWHM obniżył się z 1.6 eV do 1.2 eV. Wysokie FWHM składnika Ga-N dla próbki tuż po wzroście pochodzi od stechiometrycznego GaN i innych niejednorodnie stechiometrycznych związków Ga_xN_y utworzonych z atomów metalicznego galu wystawionych na działanie plazmy azotowej. Dotyczy to również pikę Al-2p i N-1s. Spadek FWHM po wprowadzeniu czyszczenia HCl może być również spowodowany zmianami w chemii powierzchni, takimi jak redukcja zerwanych wiązań i mieszanie się atomów.



Rysunek 5.1-14 (a) Obraz SEM obszaru kropli Ga badanego przez CL, w którym zaznaczony punkt 1, 2 i 3 odpowiada odpowiednio obszarowi poza kroplą Ga, na jej obwodzie i w centrum, (b) skanowanie linii CL prowadzone wzdłuż zielonej strzałki zaznaczonej na zdjęciu SEM i (c) trzy pojedyncze widma z tego skanu. Przedstawioną analizę CL przeprowadzono dla próbki AlGaN hodowanej w reżimie kropli Ga (stosunek III/N = 3)¹⁴⁴.

Smith *et al.* zasugerowali, że krople Ga na powierzchni mogą zmniejszać względną lokalną inkorporację Al podczas wzrostu [19]. W celu zbadania, czy obniżona koncentracja Al na powierzchni może być związana z niższą zawartością Al bezpośrednio pod kroplami Ga, wykonano pomiary CL dla próbki wyhodowanej ze stosunkiem III/N = 3. Rysunek 5.1-14(b) przedstawia skan liniowy CL przeprowadzony wzdłuż zielonej strzałki zaznaczonej na zdjęciu SEM (Rysunek 5.1-

14(a) - obszar kropli Ga). Wiązka elektronów była przesuwana co 74.5 nm wzdłuż strzałki i dla każdego punktu wykonywano pomiar. Obserwowana pozycja pików pozostała niezmienna (około 3.71 eV) podczas przesuwania wiązki elektronów. Widać to również na Rysunku 5.1-14(c), pokazującym trzy pojedyncze widma zmierzone dla obszaru poza kroplą Ga (oznaczony jako „1”), na jej obrzeżu („2”) oraz w centrum („3”). Wynik ten wskazuje, że obserwowana redukcja inkorporacji Al występuje nie tylko lokalnie (w obszarze kropelek Ga), ale na całej powierzchni próbki pokrytej kroplami Ga i warstwą zwilżającą Ga.

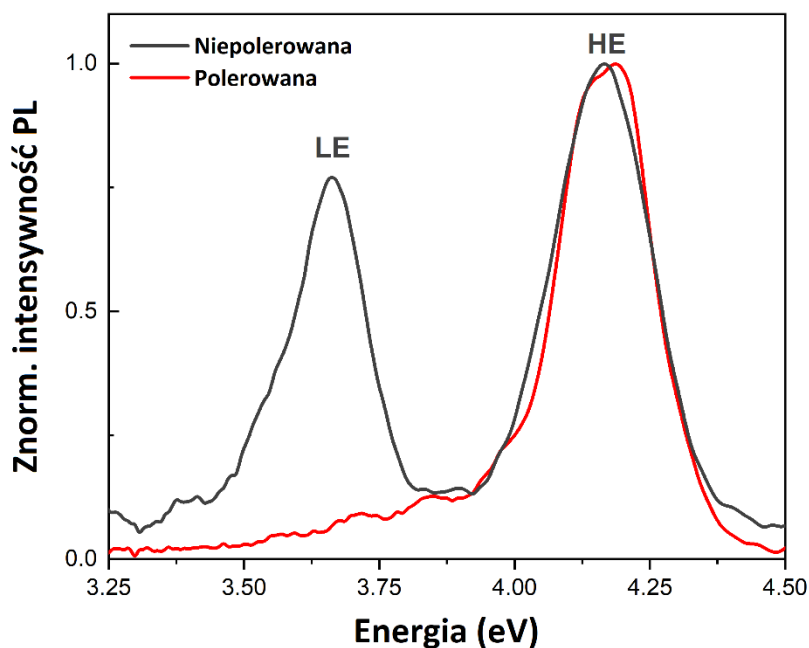


Rysunek 5.1-15 Charakterystyka STEM próbek w przekroju. Obraz STEM-HAADF warstwy MBE AlGaIn hodowanej (a) w warunkach bogatych w Ga (stosunek III/N = 1.5) i (b) w reżimie kropli Ga (stosunek III/N = 3). (c) Obraz HRSTEM-HAADF zaznaczonego regionu na obrazie (b), pokazujący region o wyższym składzie Ga (jaśniejszy region) na górze warstwy AlGaIn. Obraz STEM-HAADF i odpowiadająca mu połączona mapa pierwiastkowa EDS rentgenowska pierwiastków Al, Ga (d, e) próbki wyhodowanej w warunkach bogatych w Ga i (f, g) próbki wyhodowanej w reżimie kropli Ga. (h) Wykresy porównawcze profilu sygnału EDS dla Ga wzdłuż kierunku przekroju (od próbki do powierzchni), oparte na danych map EDS pokazanych odpowiednio na rysunkach (e) i (g)¹⁴⁴.

Aby zrozumieć obserwowaną różnicę w składzie Al określonym na podstawie pomiarów XPS a tym wyznaczonym z HR-XRD, przekroje próbek zbadano przy użyciu skaningowo-transmisyjnej mikroskopii elektronowej z korekcją aberracji (*Scanning transmission electron microscopy* – STEM) oraz spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energetyczną (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* – EDS). Wyniki przedstawiono na Rysunku 5.1-15. Zdjęcia przeglądowe STEM próbki wyhodowanej przy stosunku III/N = 1.5 (warunki bogate w Ga, Rysunek 5.1-15(a)) oraz III/N = 3 (reżim kropli Ga, Rysunek 5.1-15(b)), pokazują, że w obu przypadkach warstwa epitaksjalna miała jednolity kontrast. Wskazuje to na brak widocznych różnic w składzie w obrębie poszczególnych warstw epitaksjalnych AlGa_{0.86}N, hodowanych w obu reżimach wzrostu. Jednak przy dalszym badaniu powierzchni warstwy epitaksjalnej, przy użyciu wysokiej rozdzielczości HRSTEM-HAADF (*High Angle Annular Dark Field* – HAADF), zaobserwowano, że w przypadku warstw AlGa_{0.86}N wzrastanych w reżimie kropli Ga, na powierzchni występuje stosunkowo jasny obszar, co pokazano na Rysunku 5.1-15(c). To wyraźnie wskazuje, na podstawie kontrastu obrazu, że na powierzchni próbki występuje warstwa o wyższym stężeniu Ga. Grubość tej warstwy oszacowano na około 2 nm. W przypadku próbki wyhodowanej przy stosunku III/N = 1.5 nie zaobserwowano takiej różnicy kontrastu na powierzchni. Efekt ten jest również dobrze widoczny na obrazie STEM-HAADF i odpowiadającej mu rentgenowskiej mapie pierwiastkowej EDS Al, Ga próbki wyhodowanej w warunkach bogatych w Ga (Rysunki 5.1-15(d), (e)) i próbki wyhodowanej w reżimie kropli Ga (Rysunki 5.1-15(f), (g)). Rysunek 5.1-15(h) przedstawia wykresy porównawcze profilu sygnału EDS dla Ga wzdłuż kierunku przekroju (od próbki do powierzchni). Wyniki te pokazują, że wzrost sygnału EDS dla Ga na powierzchni występuje tylko w przypadku próbki hodowanej w reżimie kropli Ga.

Rysunek 5.1-16 przedstawia widma PL otrzymane w temperaturze pokojowej dla warstwy AlGa_{0.86}N wyhodowanej w reżimie kropli Ga (stosunek III/N = 3) przed i po spolerowaniu górnej warstwy bogatej w Ga. Jak można zauważyć, widma PL dla próbki niespolerowanej składają się z nisko- (3.66 eV, *Low Energy* – LE) oraz wysoko-energetycznego piku (4.16 eV, *High Energy* – HE). Przypisuje się je odpowiednio emisji z warstw o niższej i wyższej zawartości Al. Cienka górna warstwa AlGa_{0.86}N działa tutaj jako powierzchniowa studnia kwantowa, dlatego pik LE może być przesunięty energetycznie w porównaniu do Al_{0.14}Ga_{0.86}N w wyniku działania efektu Starka^{145,146}.

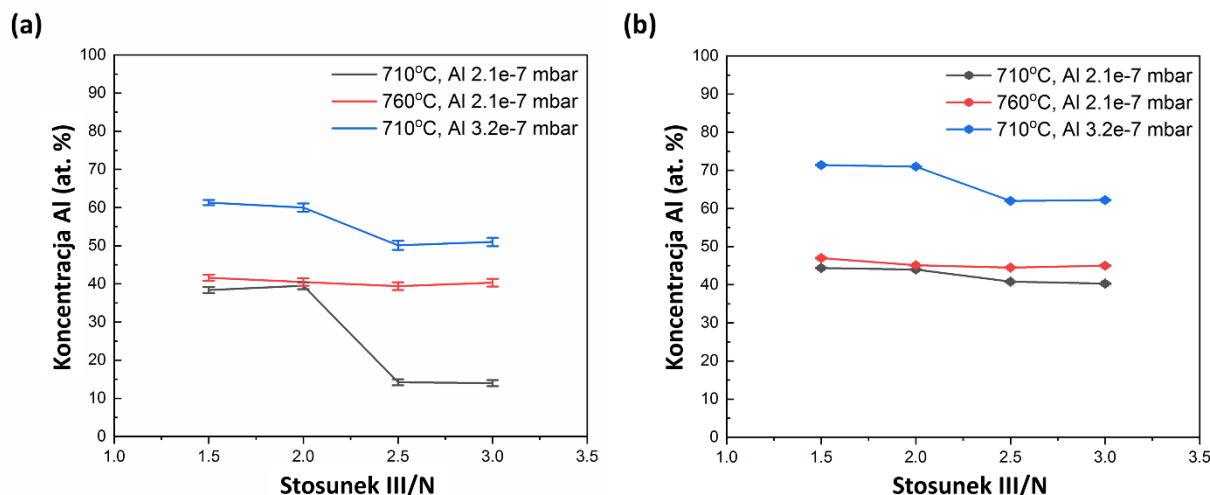
Jak widać na Rysunku 5.1-16, dla polerowanej próbki w widmie obecny jest tylko pik HE, co wskazuje, że rzeczywiście istnienie pików LE było powiązane z górną warstwą bogatą w Ga, usuniętą przez polerowanie. Widmowa pozycja pików widocznych dla polerowanej próbki jest zgodna z spektralną pozycją pików HE dla próbki niepolerowanej.



Rysunek 5.1-16 Widma PL otrzymane w temperaturze pokojowej dla warstwy AlGaN wyhodowanej w reżimie kropli Ga (stosunek III/N = 3) przed i po spolerowaniu górnej warstwy bogatej w Ga¹⁴⁴.

Rysunek 5.1-17(a) oraz 5.1-17(b) przedstawia zmianę inkorporacji Al odpowiednio na powierzchni oraz w objętości, dla trzech zestawów wyhodowanych warstw AlGaN. Pierwszy zestaw próbek hodowano w 710°C przy strumieniu Al równym 2.1×10^{-7} mbar (struktury przedstawione na Rysunku 5.1-11). Drugi zestaw próbek wzrastano z tym samym strumieniem Al, ale w wyższej temperaturze (760°C), w której desorpcja kropli Ga jest bardziej znacząca. Trzeci zestaw próbek hodowano w 710°C przy strumieniu Al 3.2×10^{-7} mbar. Dla pierwszego zestawu próbek spadek zawartości Al na powierzchni jest znaczący. Koncentracja Al spada ponad dwukrotnie. W przypadku próbek hodowanych w wyższej temperaturze, w której desorpcja Ga jest zauważalna, nie obserwuje się zmiany koncentracji Al, a także pojawiania się kropelek Ga na

powierzchni. Dla trzeciego zestawu próbek o wyższej koncentracji Al, przejście w reżim kropli Ga zmienia inkorporację Al na powierzchni tylko o około 10 at. % (od 62 at. % do 52 at. %). Jednak wyniki HR-XRD przedstawione na Rysunku 5.1-17(b) pokazują, że warstwy AlGa_N wyhodowane poniżej stosunku III/N = 2.5 mają około 71 at. % glinu, podczas gdy te hodowane w reżimie kropli Ga mają około 62 at. %. Różnica ta jest bardziej znacząca niż w przypadku próbek hodowanych przy strumieniu Al 2.1×10⁻⁷ mbar (tylko 3-4 at. %). Można stwierdzić, że zmniejszenie koncentracji Al jest efektem nieproporcjonalnym i związanym z pojawieniem się kropli Ga. Co więcej, otrzymane wyniki XPS i HR-XRD pokazują, że powierzchnia wszystkich próbek jest wzbogacona w Ga, ale większe wzbogacenie obserwuje się dla próbek hodowanych powyżej stosunku III/N = 2.5.



Rysunek 5.1-17 Koncentracja Al określona przy użyciu (a) XPS oraz (b) HR-XRD dla trzech zestawów próbek AlGa_N hodowanych przy różnych stosunkach III/N. W przypadku warstw AlGa_N hodowanych w 710°C ze stosunkiem III/N większym niż 2, na powierzchni pojawiają się krople Ga¹⁴⁴.

Dobrze znanym zjawiskiem jest korzystniejsze wbudowywanie atomów Al w warstwy AlGa_N w porównaniu z Ga, ze względu na dużą różnicę energii kohezji wiązania Al-N (2.88 eV) i Ga-N (2.20 eV)¹⁴⁷. Ponadto gal ma energię desorpcji 2.8 eV, czyli o 0.6 eV niższą niż glin^{148,149}. Oznacza to, że większość docierających do powierzchni atomów Ga desorbują, zanim zostaną włączone do struktury AlGa_N. W prezentowanym badaniu pokazano, że reżim kropli Ga prowadzi do zmniejszenia inkorporacji Al (innego w objętości i na powierzchni). Zakładamy, że można to

przypisać wzrostowi energii desorpcji Ga, gdy na powierzchni próbki znajduje się nadmiar Ga (reżim kropli Ga). He *et al.* wykazali, że desorpcja atomów Ga z powierzchni GaN zależy od stosunku III/V¹⁵⁰. Stąd energie desorpcji równą 2.76 eV zaobserwowano dla reżimu kropli Ga, podczas gdy tylko 0.82-0.94 eV dla GaN w warunkach wzrostu stechiometrycznego¹⁵⁰. Wskazuje to na fakt, że desorpcja Al z powierzchni pod koniec procesu MBE jest bardziej znacząca niż w przypadku Ga, gdy warstwy AlGaN są wzrastane w warunkach bogatych w Ga, zwłaszcza w reżimie kropli Ga. Ponadto pojawienie się warstwy AlGaN bogatej w Ga może wynikać z oddziaływania pozostałych atomów Al i warstwy zwilżającej Ga z resztkowym strumieniem azotu w komorze. Wpływ obniżonej koncentracji Al w warstwach AlGaN można również wytłumaczyć faktem, że inkorporacja Ga jest zwiększona na etapie wzrostu 3D i wzdłuż krawędzi stopni atomowych¹⁴², podczas gdy w naszym badaniu próbki AlGaN hodowane ze stosunkiem III/N mniejszym niż 2 charakteryzują się wzrostem 3D. Ponadto efekt zwiększonej inkorporacji Ga może być związany z niewystarczającą migracją powierzchniową glinu w niskich temperaturach¹²³.

Przedstawione wyniki obniżonej inkorporacji Al są ważne dla lepszego zrozumienia kinetyki wzrostu AlGaN, natomiast uzyskanie powierzchni wzbogaconej w Ga może mieć pozytywny wpływ na tworzenie kontaktów elektrycznych do takich warstw (w szczególności typu p). Ponadto badanie kinetyki wzrostu warstw AlGaN hodowanych w reżimie kropli Ga jest niezbędne, ponieważ może znaleźć zastosowanie w indukowanym arsenem wzroście mikrosłupków AlGaN¹⁵¹ oraz innych struktur AlGaN/GaN.

Wnioski:

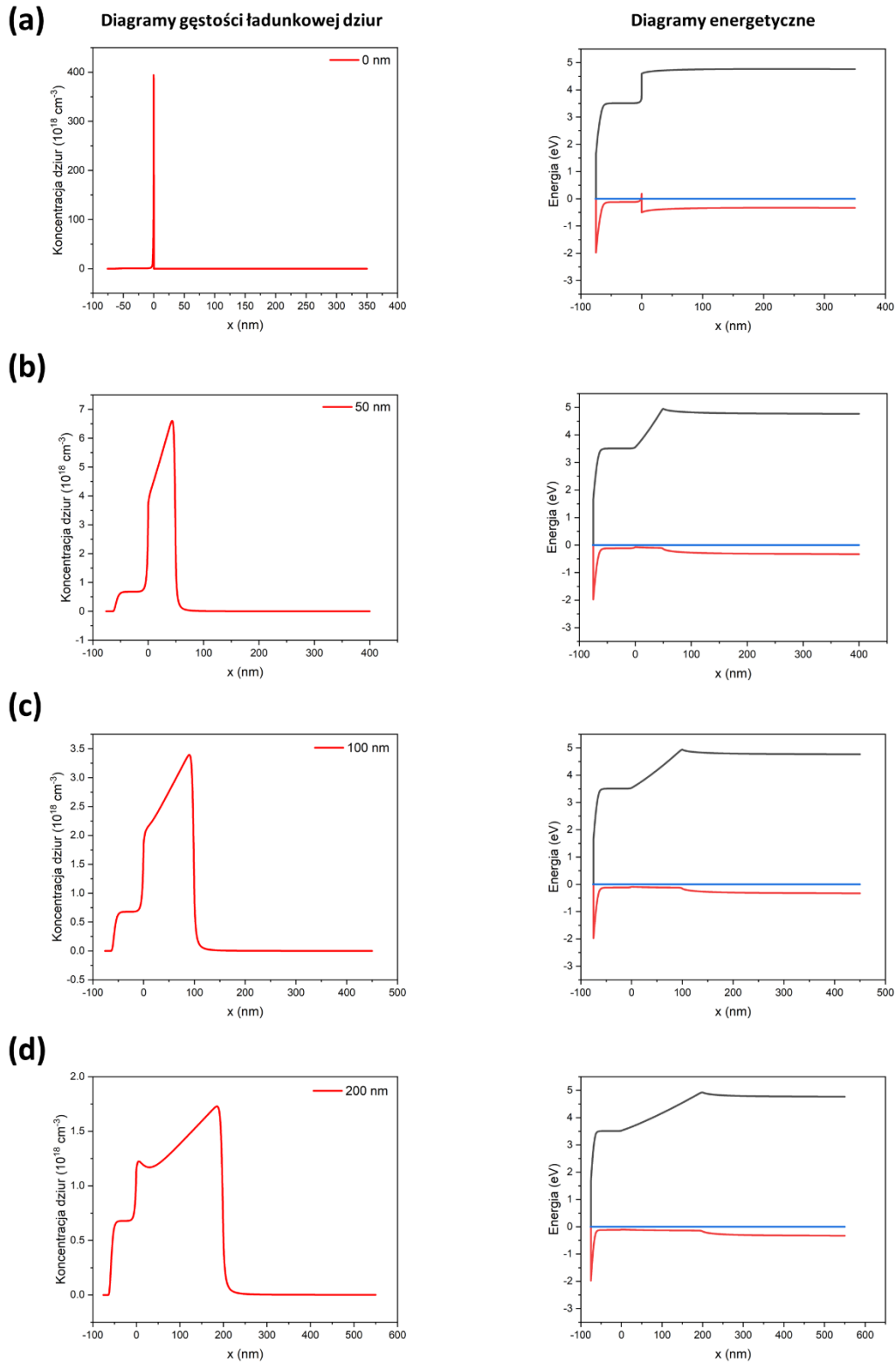
1. Zbadano kinetykę wzrostu AlGaN hodowanego przy użyciu MBE wspomaganego plazmą w warunkach bogatych w Ga oraz w reżimie kropli Ga.
2. Badania pokazują, że wzrost strumienia Ga wpływa na prawdopodobieństwo inkorporacji Al tylko wtedy, gdy wchodzimy w reżim kropli Ga. Prowadzi to do zmniejszenia koncentracji Al w warstwach AlGaN, ale w różnym stopniu w objętości i na powierzchni.
3. Warstwy AlGaN hodowane w reżimie kropli Ga wykazują lepszą jakość strukturalną.

4. Uzyskane wyniki XPS i HR-XRD wskazują, że powierzchnia wszystkich próbek jest wzbogacona w Ga, ale wyższe wzbogacenie obserwuje się dla próbek hodowanych w reżimie kropli Ga.
5. Pomiary CL pokazują, że obserwowana obniżona inkorporacja Al zachodzi na całej powierzchni próbki pokrytej kroplami Ga i warstwą zwilżającą Ga.
6. Przeprowadzone badania PL pokazują, że warstwa AlGa_N wzbogacona w Ga może działać jako powierzchniowa studnia kwantowa.

5.1.4 Zastosowanie gradientowej warstwy kontaktowej AlGaN w celu uzyskania omowego kontaktu o niskiej rezystywności w emiterach głębokiego UV

Otrzymane w niniejszym podrozdziale wyniki były realizowane w ramach, prowadzonego przez doktorantkę, projektu PRELUDIUM 19 pod tytułem „Zastosowanie gradientowej warstwy kontaktowej AlGaN w celu uzyskania omowego kontaktu o niskiej rezystywności w emiterach głębokiego UV” (2020/37/N/ST3/02248, okres trwania projektu: 17.05.2021-16.05.2024). Celem projektu jest poprawa właściwości elektrycznych warstwy p-AlGaN o wysokiej zawartości Al za pomocą specjalnie zaprojektowanej gradientowej warstwy kontaktowej AlGaN:Mg. Poprawa właściwości elektrycznych, takich jak koncentracja dziur i oporność próbki, będzie realizowana poprzez optymalizację grubości warstwy gradientowej AlGaN:Mg, a także właściwości strukturalnych całej wyhodowanej struktury. W ramach tego projektu próbki mają być hodowane za pomocą dwóch różnych metod epitaksjalnych: MOVPE oraz MBE.

Grubość warstwy gradientowej może mieć wpływ na kilka parametrów struktur kontaktowych p-AlGaN takich jak np. jakość strukturalna (defekty), relaksacja, koncentracja dziur czy opór właściwy kontaktu. Koncentrację nośników typu p w zależności od grubości warstwy gradientowej można wyznaczyć teoretycznie. Przedstawione w niniejszym rozdziale obliczenia zostały wykonane w programie NextNano na podstawie samouzgodnionych rozwiązań równania Schrödingera-Poissona. Inaczej mówiąc, potencjał użyty w równaniu Schrödingera dla elektronów/dziur i rozkład ładunku oparty na stanach własnych energii z tego równania Schrödingera musiały spełniać równanie Poissona. Dokładny opis matematyczny tej metody można znaleźć przykładowo w pracy Tan *et al.*¹⁵². Rysunek 5.1-18 pokazuje diagramy rozkładu gęstości ładunkowej dziur oraz odpowiadające im diagramy energetyczne dla struktur kontaktowych z warstwą gradientową o grubości odpowiednio 0, 50, 100 oraz 200 nm. Warstwa p-GaN na przedstawionych diagramach jest zawsze zlokalizowana w przedziale x od -75 nm do 0 nm. Poniżej warstwy gradientowej znajdują się 300 nm p-Al_{0,6}Ga_{0,4}N, a następnie 50 nm niedomieszkowanego Al_{0,6}Ga_{0,4}N. W przypadku wysokości bariery Schottky’ego przyjęto wartość 1.65 eV, natomiast dla koncentracji domieszki akceptora wartość $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Otrzymane wyniki wskazują, że koncentracja nośników typu p na międzypowierzchni p-GaN/gradient p-AlGaN maleje wraz ze zwiększaniem grubości warstwy gradientowej.



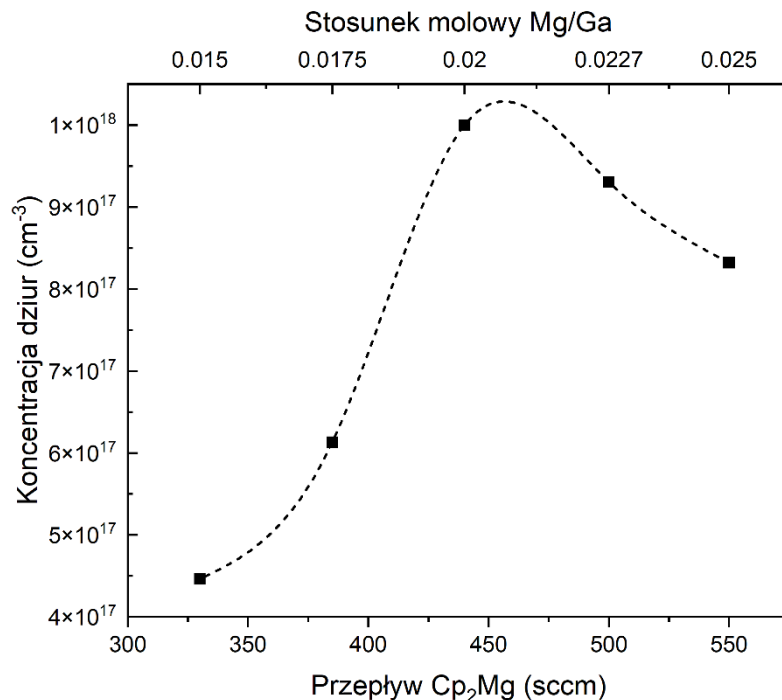
Rysunek 5.1-18 Diagramy rozkładu gęstości ładunkowej dziur oraz odpowiadające im diagramy energetyczne dla struktur kontaktowych z warstwą gradientową o grubości odpowiednio (a) 0, (b) 50, (c) 100 oraz (d) 200 nm.

Jednak dla braku warstwy gradientowej koncentracja wytworzonego ładunku polaryzacyjnego jest większa niż stężenie domieszki akceptora ($1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), co powinno w tym przypadku prowadzić do powstania obszaru zubożenia i zwiększenia rezystywności kontaktowej. Dla wszystkich struktur scałkowana po grubości koncentracja dziurowa jest niezmienna i wynosi $3.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, natomiast grubość warstwy kontaktowej głównie wpływa na rozkład nośników typu p w strukturze. Można stąd wywnioskować, że w przypadku DUV LED w których przepływ prądu jest wertykalny, korzystniejsze jest zatem wzrastanie struktur kontaktowych z warstwą gradientową p-AlGaIn.

Przedstawione obliczenia zakładają, że wszystkie analizowane struktury są pseudomorficzne i jednakowo naprężone. Jednak trzeba mieć na uwadze, że na wytworzony ładunek ma również wpływ relaksacja warstw. Im bardziej naprężona struktura tym większa koncentracja wytworzonego ładunku polaryzacyjnego. Wzrastanie warstw heteroepitaksjalnych o większej grubości prowadzi do ich relaksacji, co może również się objawiać pojawianiem dyslokacji i pęknięć. Otrzymane wyniki symulacji oraz uwzględnienie wpływu relaksacji na koncentrację nośników wskazuje na korzystniejsze wzrastanie warstw kontaktowych z jak najmniejszą grubością warstwy gradientowej. Tu trzeba mieć jednak na uwadze ograniczenia sprzętowe, takie jak realny czas potrzebny na uzyskanie szybkiej zmiany koncentracji Al.

W niniejszym podrozdziale skupiono uwagę na strukturach gradientowych wyhodowanych przy użyciu techniki MOVPE. Na początku przeprowadzono doświadczenie na zestawie warstw GaN:Mg wzrastanych z różnym natężeniem przepływu Cp_2Mg w celu wyznaczenia maksimum możliwej do uzyskania koncentracji dziur. Rysunek 5.1-19 przedstawia zależność przepływu Cp_2Mg , a także stosunku molowego Mg/Ga od koncentracji dziur wyznaczonych na podstawie pomiarów Halla dla próbek GaN:Mg. Pomiarzy były przeprowadzone w temperaturze pokojowej. Wyniki pokazują, że początkowo wraz ze wzrostem przepływu Cp_2Mg rośnie również koncentracja nośników typu p. Maksimum wynoszące $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ uzyskano dla przepływu równego 440 sccm, a stosunku molowego Mg/Ga wynoszącego 0.02. Dalsze zwiększanie natężenia przepływu prowadziło do spadku koncentracji dziur. Uzyskane wyniki są zgodne z założeniami teoretycznymi, gdzie początkowo koncentracja powinna rosnać wraz ze wzrostem poziomu domieszki Mg, aż do pewnego momentu w którym niektóre atomy domieszki,

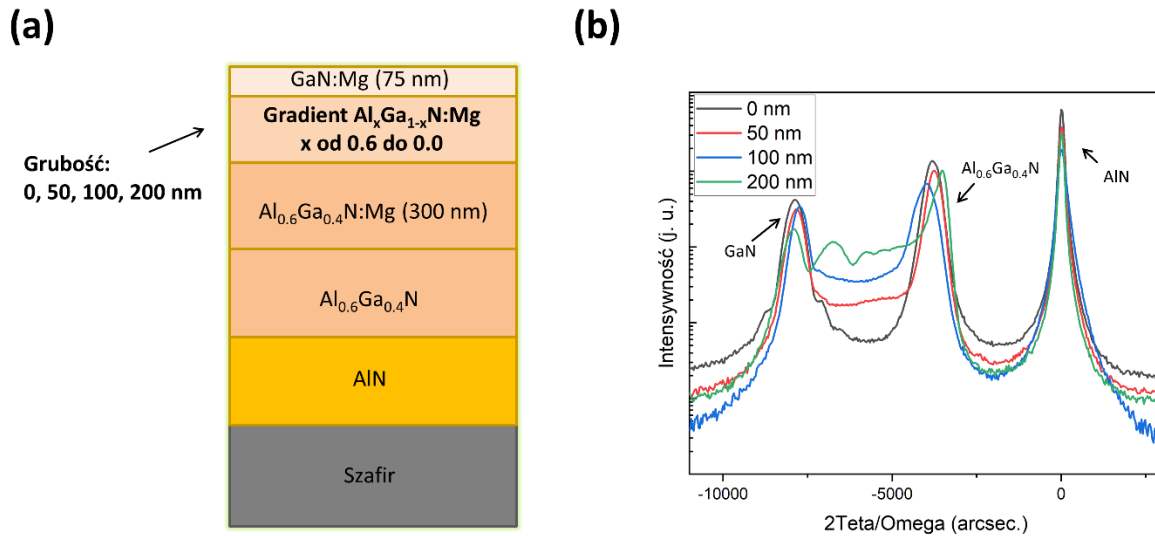
zaczynają działać głównie jako defekty rozpraszające nośniki ładunku. Dalsze analizy zostały przeprowadzone dla struktur gradientowych hodowanych przy przepływie Cp_2Mg równym 440 sccm.



Rysunek 5.1-19 Zależność przepływu Cp_2Mg , a także stosunku molowego Mg/Ga od koncentracji dziur wyznaczonych na podstawie pomiarów Halla dla próbek GaN:Mg.

Na Rysunku 5.1-20 przedstawiono schemat budowy warstw kontaktowych p-AlGaN wzrastanych z różną grubością warstwy gradientowej oraz odpowiadające im krzywe dyfrakcyjne dla refleksu pochodzącego od płaszczyzny (00.2). W przypadku wszystkich struktur można zauważyć oprócz pików od podłoża AlN, wyraźnie oddzielone piki, pochodzące od warstw $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N:Mg}$ oraz GaN:Mg. Istnienie warstwy gradientowej objawia się asymetrią pików od warstw $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N:Mg}$ oraz GaN:Mg. W przypadku struktur z warstwą gradientową o grubości 200 nm zaobserwowano pojawienie się pików, pochodzących od warstwy AlGaN z koncentracją Al w przybliżeniu równą 14 at. %. Warstwa o wyższym składzie Al może być wynikiem szybszego zakończenia wzrostu warstwy gradientowej z natężeniem przepływu TMAI, który pozwala na wbudowywanie się Al w strukturę. Podobne wyniki zaobserwowano dla innych struktur

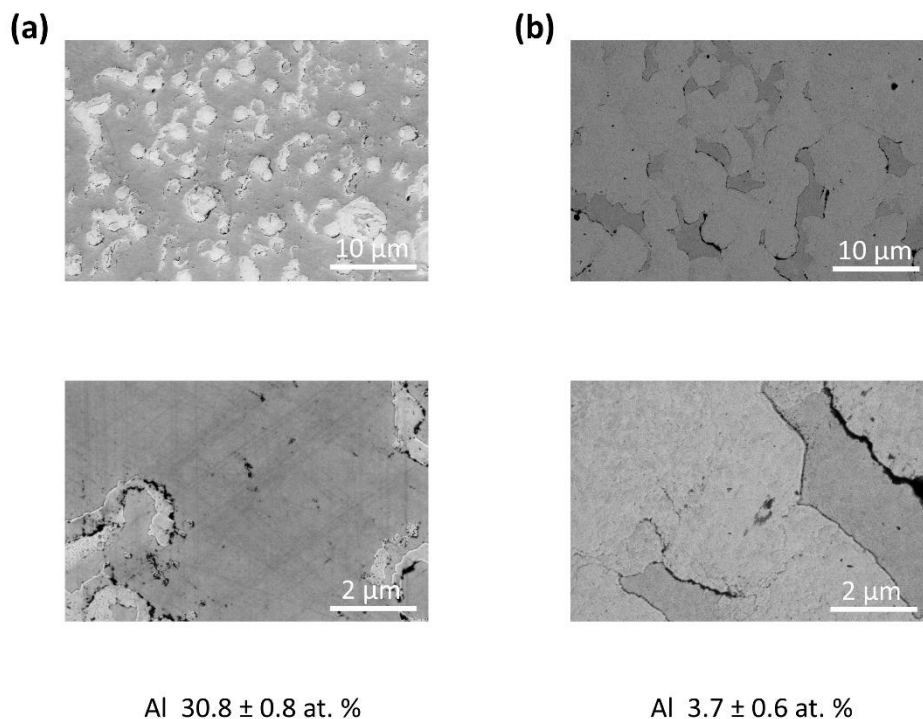
hodowanych przy użyciu techniki MOVPE z warstwami gradientowymi o grubości większej niż 200 nm. Optymalizacja procesu wzrostu takich struktur kontaktowych przy użyciu techniki MOVPE nie jest przedmiotem niniejszych badań, jednak jest dalej kontynuowana w naszej grupie badawczej.



Rysunek 5.1-20 (a) Schemat budowy warstw kontaktowych p-AlGaN wzrastanych z różną grubością warstwy gradientowej oraz (b) odpowiadające im krzywe dyfrakcyjne dla refleksu pochodzącego od płaszczyzny (00.2).

Jednym z problemów pojawiających się przy hodowaniu struktur za pomocą metody MOVPE jest desorpcja Ga pod koniec procesu, co utrudnia otrzymanie odpowiedniej grubości wierzchniej warstwy kontaktowej p-GaN. Początkowo wyhodowano zestaw struktur gradientowych z warstwą p-GaN o założonej grubości 25 nm, która została oszacowana na podstawie tempa wzrostu. Jednak badania XPS oraz SEM wykazały, że warstwa p-GaN w znaczącym stopniu uległa dekompozycji. Rysunek 5.1-21 przedstawia wyniki analizy XPS oraz SEM dla dwóch struktur z grubością warstwy gradientowej wynoszącą 200 nm oraz z założoną grubością p-GaN równą odpowiednio 25 oraz 75 nm. Badania XPS wykazały, że koncentracja Al na powierzchni w pierwszym przypadku wynosi 30.8 at. %. Zwiększenie grubości wierzchniej warstwy p-GaN do 75 nm pozwoliło na zmniejszenie koncentracji Al na powierzchni do 3.7 at. %,

poprzez obniżenie ilości obszarów z desorbowanym materiałem p-GaN. Dalszą charakteryzację elektryczną przeprowadzono dla struktur gradientowych hodowanych z założoną grubością p-GaN równą 75 nm.



Rysunek 5.1-21 Zdjęcia SEM oraz wyznaczona koncentracja powierzchniowa Al przy użyciu techniki XPS dla dwóch struktur z grubością warstwy gradientowej wynoszącą 200 nm oraz z założoną grubością p-GaN równą odpowiednio (a) 25 oraz (b) 75 nm.

Dla zestawu struktur kontaktowych z różnymi grubościami warstwy gradientowej wykonano pomiary elektro-transportowe w celu wyznaczenia ich rezystancji, a także ruchliwości oraz koncentracji nośników typu p. Rezystancję próbki R wyznaczono metodą czterokontaktową, co pozwoliło na obliczenie wartości oporu właściwego ρ ze wzoru (13) str. 46, przy znajomości geometrii próbki. Napięcie Halla U_H określono na podstawie metody "odejmowania" ze wzoru (18) str. 49, zmieniając kierunek pola magnetycznego B poprzez obrót próbki. Koncentrację dziur n_h wyznaczono na podstawie wzoru (17) str. 48 z podstawieniem zależności na współczynnik Halla:

$$n_h = \frac{I_y}{U_{H\text{el}}} B. \quad (19)$$

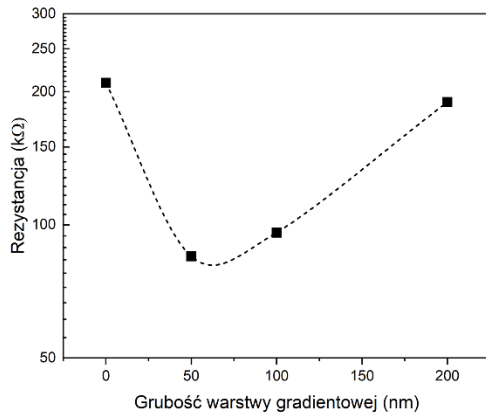
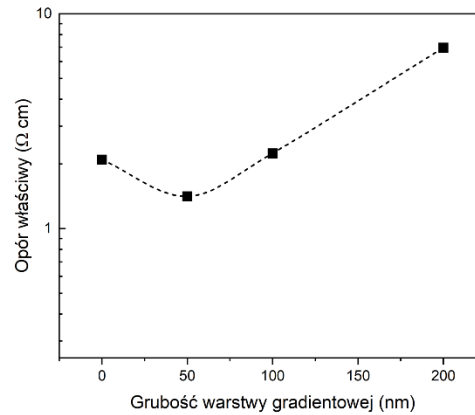
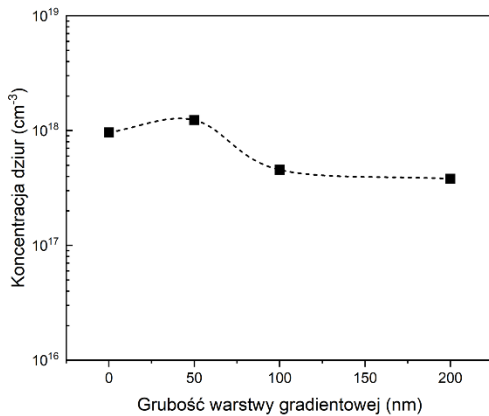
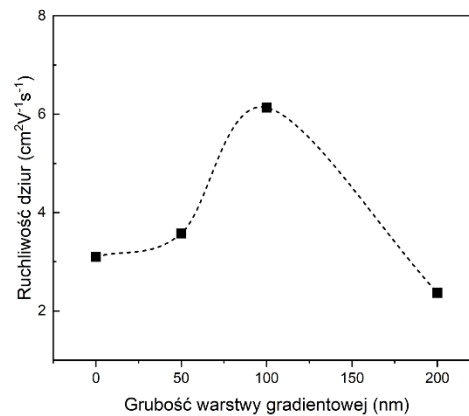
W powyższych obliczeniach jako grubość warstwy przewodzącej l przyjęto wartość 75, 125, 175 oraz 275 nm dla struktur o grubości warstwy gradientowej odpowiednio 0, 50, 100 oraz 200 nm. W tym przypadku założono, że transport zachodzi głównie w warstwie p-GaN oraz gradientowej p-AlGaIn, co wywnioskowano na podstawie obliczeń NextNano (Rysunek 5.1-18). Te same grubości również założono w przypadku wyznaczania oporu właściwego próbek. Ruchliwość nośników typu p wyznaczono na podstawie wzoru:

$$\mu_h = \frac{|R_H|}{\rho} = \frac{1}{n_h e \rho}. \quad (20)$$

Otrzymane wyniki rezystancji, oporu właściwego a także ruchliwości oraz koncentracji nośników typu p dla struktur gradientowych przedstawiono w Tabeli 5.1-3 oraz na Rysunku 5.1-22. Jak można zauważyć zastosowanie warstwy gradientowej o grubości 50 nm pozwala na obniżenie rezystancji próbki od 209.4 k Ω do 84.9 k Ω , oporu właściwego od 2.1 Ω cm do 1.4 Ω cm, a także na zwiększenie koncentracji dziur od 9.6 $\times 10^{17}$ cm $^{-3}$ do 1.2 $\times 10^{18}$ cm $^{-3}$. Dalsze zwiększenie grubości warstwy gradientowej do 100 nm doprowadziło do wzrostu rezystancji o około 12 k Ω , oporu właściwego o około 0.8 Ω cm oraz zmniejszenia koncentracji nośników typu p do wartości 4.6 $\times 10^{17}$ cm $^{-3}$.

Tabela 5.1-3 Rezystancja, opór właściwy, a także ruchliwość oraz koncentracja nośników typu p wyznaczone dla struktur kontaktowych z różną grubością warstwy gradientowej.

Grubość warstwy gradientowej (nm)	Rezystancja R (kΩ)	Opór właściwy ρ (Ω cm)	Koncentracja dziur n_h (cm$^{-3}$)	Ruchliwość dziur μ_h (cm2 V$^{-1}$ s$^{-1}$)
0	209.4	2.1	9.6 $\times 10^{17}$	3.1
50	84.9	1.4	1.2 $\times 10^{18}$	3.6
100	96.0	2.2	4.6 $\times 10^{17}$	6.1
200	189.6	7.0	3.8 $\times 10^{17}$	2.4

(a)**(b)****(c)****(d)**

Rysunek 5.1-22 (a) Rezystancja, (b) opór właściwy, (c) koncentracja oraz (d) ruchliwość nośników typu p wyznaczone dla struktur kontaktowych z różną grubością warstwy gradientowej.

W przypadku struktury z grubością warstwy gradientowej 200 nm zaobserwowano wzrost rezystancji oraz oporu właściwego odpowiednio do 189.6 kΩ oraz 7.0 Ω cm, natomiast spadek koncentracji dziur do $3.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. W przypadku tej struktury trzeba mieć na względzie możliwy wpływ na otrzymany wynik istnienia warstwy AlGaN wzbogaconej w Al przed warstwą kontaktową p-GaN. Powstanie międzypowierzchni pomiędzy tymi warstwami prowadzi do zwiększenia rezystancji takiej struktury oraz pojawienia się dwuwymiarowego gazu dziurowego na styku, co może mieć przyczynek do zwiększenia koncentracji obserwowanych nośników typu p.

Ruchliwość dziur w badanych strukturach zmieniała się od minimalnej wartości $2.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ do maksymalnej wartości równej $6.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ otrzymanej dla struktury z grubością warstwy gradientowej wynoszącej odpowiednio 200 oraz 100 nm.

Otrzymane wyniki są zgodne z założeniem, że najwyższą koncentrację dziur można otrzymać dla struktur z grubością warstwy gradientowej równej 50 nm przy równoczesnym zachowaniu niskiej rezystancji próbki. Zaprezentowane w niniejszym rozdziale analizy są wynikami wstępnymi. Planowana jest w ramach projektu optymalizacja wzrostu takich struktur przy użyciu technik MOVPE oraz MBE, a także ich wzrost na w pełni zrelaksowanych podłożach $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}/\text{AlN}/\text{szafir}$ oraz AlN/szafir o obniżonej gęstości dyslokacji. Jednym z celów będzie również zbadanie wpływu relaksacji struktur gradientowych na ich własności elektryczne i strukturalne.

Wnioski:

1. Wykonano obliczenia teoretyczne koncentracji dziur oraz diagramów energetycznych dla struktur kontaktowych z różnymi grubościami warstwy gradientowej p-AlGaN. Otrzymane wyniki wskazują, że koncentracja nośników typu p na międzypowierzchni p-GaN/gradient p-AlGaN maleje wraz ze zwiększaniem grubości warstwy gradientowej.
2. Optymalizacja procesu wzrostu warstw p-GaN pozwoliła na uzyskanie maksymalnej wartości koncentracji nośników typu p wynoszącej $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ i otrzymanej dla przepływu równego 440 sccm, a stosunku molowego Mg/Ga wynoszącego 0.02.
3. Wskazano na znaczący wpływ desorpcji Ga pod koniec procesu MOVPE na jakość warstwy kontaktowej p-GaN.
4. Wykonano pomiary elektro-transportowe w celu wyznaczenia rezystancji, oporu właściwego, a także ruchliwości oraz koncentracji nośników typu p dla zestawu struktur kontaktowych z różnymi grubościami warstwy gradientowej. Najwyższą koncentrację dziur wynoszącą $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ otrzymano dla struktury z grubością warstwy gradientowej równej 50 nm przy równoczesnym zachowaniu niskiej rezystancji próbki (84.9 k Ω) oraz oporu właściwego (1.4 $\Omega \text{ cm}$).

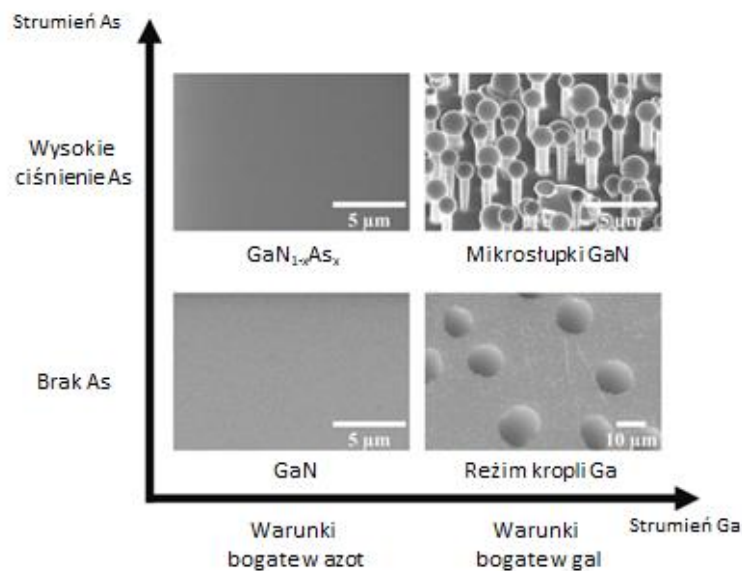
5.2 MATERIAŁY GaNAs I AlGaNAs

5.2.1 Zastosowanie własności antysurfaktantowych As przy wzroście VLS dwunastościennych mikrośłupków GaN

Otrzymane w niniejszym podrozdziale wyniki zostały przedstawione w pracach P. Ciechanowicz, S. Gorantła, P. Michałowski, E. Zdanowicz, J.-G. Rousset, D. Hlushchenko, K. Adamczyk, D. Majchrzak, R. Kudrawiec, D. Hommel, "As-induced Growth of Dodecagonal GaN Microrods with Stable a-plane Walls", *Adv. Opt. Mater.* (2020) 2001348, **D6** oraz E. Gacka, P. Kunicki, P. Łysik, K. Gajewski, P. Ciechanowicz, D. Pucicki, D. Majchrzak, T. Gotszalk, T. Piasecki, T. Busani, I.W. Rangelow, D. Hommel, "Novel type of whisker-tip cantilever based on GaN microrods for atomic force microscopy", **D1**. Wkładem doktorantki w te prace było opracowanie techniki czyszczenia powierzchni warstw na bazie azotku galu rozrzedzanych arsenem, co pozwoliło na prawidłowe badanie własności fizykochemicznych związków GaNAs, a przeprowadzone analizy XPS próbek przed i po ekspozycji na powietrze wskazały na własności antysurfaktantowe As przy wzroście mikrośłupków GaN. Dodatkowo, pomiary AFM w trybie kontaktowym próbek GaNAs hodowanych przy wysokich strumieniach As i Ga nie były możliwe do wykonania. Dopiero zastosowanie trybu z przerywanym kontaktem umożliwiło zaobserwowanie wyhodowanych w tych warunkach mikrokolumn.

Proces otrzymywania struktur planarnych GaNAs oraz mikrokolumn GaN został przedstawiony na Rysunku 5.2-1. Struktury wyhodowano w temperaturze 800°C (odczyt termopary) przy użyciu metody MBE wspomaganej plazmą. Dokładny opis warunków wzrostowych można znaleźć w pracy Ciechanowicz *et al.*¹⁵¹ Gdy As nie jest dostarczany podczas wzrostu w warunkach azotowych na podłożu rośnie tylko gładka warstwa GaN, natomiast przy wysokich ciśnieniach galu na powierzchni próbki widoczne są krople Ga o średnicy do 15 μm. W przypadku dostarczania As podczas wzrostu próbki w warunkach bogatych w azot powstaje gładka warstwa GaN_{1-x}As_x. W warunkach bogatych w Ga zaobserwowano nowe zjawisko tworzenia się mikrośłupków o regularnym, dwunastokątnym kształcie z kroplami Ga na górze. Wyraźnie widać, że tworzenie się mikrośłupków jest indukowane obecnością As w komorze MBE. Mikrośłupki otrzymane w zoptymalizowanych warunkach wzrostu przy największych zagęszczeniach powierzchniowych posiadały średnią wysokość i średnicę odpowiednio 3 μm

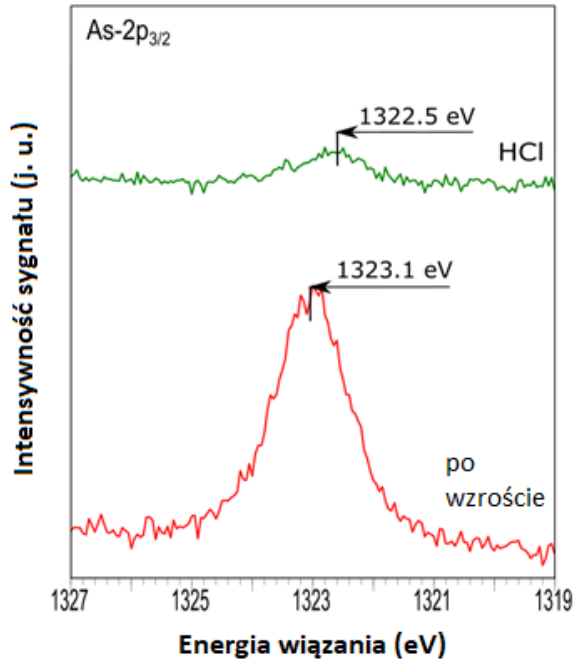
i 0.7 μm . Wyniki charakteryzacji strukturalnej zostały przedstawione dla mikrokolumn uzyskanych w zoptymalizowanych warunkach wzrostu w dalszej części pracy.



Rysunek 5.2-1 Obrazy SEM próbek wyhodowanych z różnymi strumieniami arsenu i galu¹⁵¹.

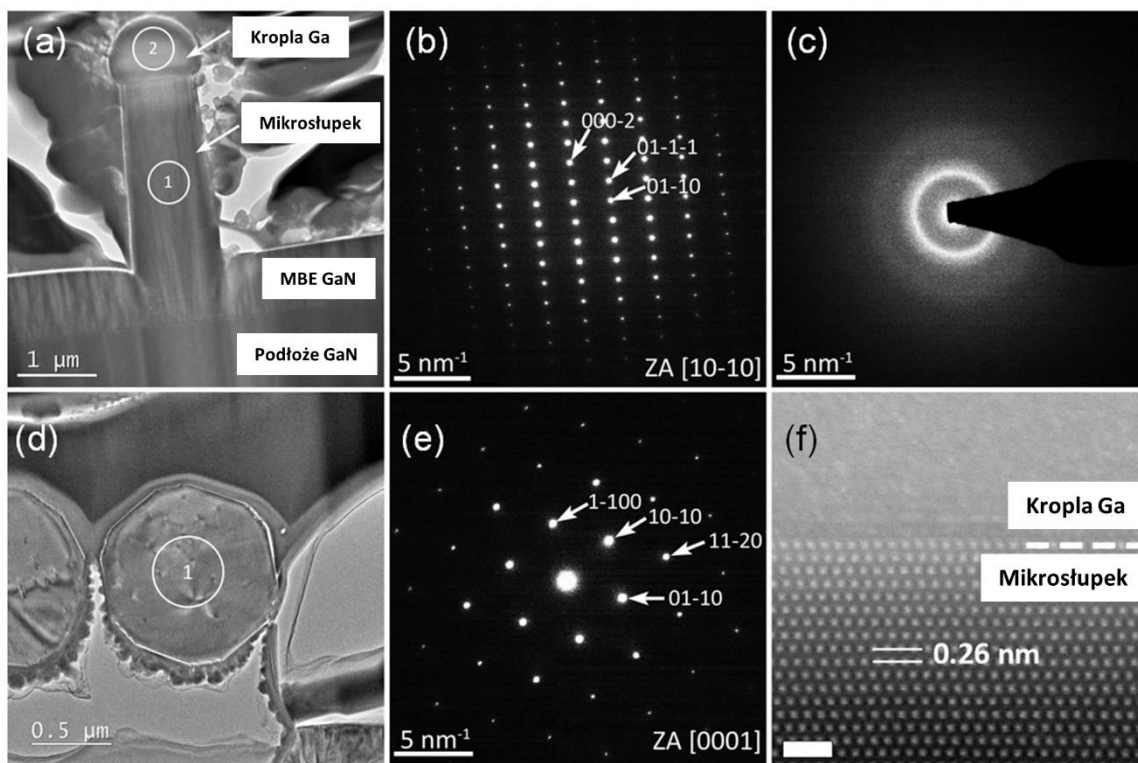
W celu prawidłowego wyznaczenia koncentracji As w próbkach GaNAs przy użyciu techniki XPS, opracowano trzyetapową procedurę oczyszczania powierzchni warstw, co pozwoliło na uzyskanie wyników koncentracji As zgodnych z tymi wyznaczonymi przy użyciu techniki XRD. Wprowadzenie wspomnianej procedury czyszczenia pozwoliło również na zaobserwowanie podczas analizy XPS własności antysurfaktantowych As przy wzroście mikrostłupków GaN. Na Rysunku 5.2-2 przedstawiono widmo XPS dla linii As-2p_{3/2} przed ekspozycją na powietrze próbki z mikrokolumnami GaN oraz zapowietrzonej i poddanej czyszczeniu chemicznemu HCl przez 1 min. Przed umieszczeniem w komorze analitycznej, próbki przepłukano wodą dejonizowaną i wysuszono w strumieniu N₂. Jak widać na przedstawionym wykresie, pozycja pików As-2p_{3/2} przesuwają się od wartości 1323.1 eV dla próbki niezapowietrzanej do energii 1322.5 eV dla próbki po czyszczeniu HCl. Dodatkowo, koncentracja arsenu w stosunku do azotu zmniejsza się od około 5.5±0.3 at. % dla próbki nie poddanej ekspozycji na powietrze do 0.6±0.1 at. % dla próbki po czyszczeniu HCl. Przesunięcie linii As-2p_{3/2} w kierunku wyższych energii wiązania i zmniejszenie koncentracji As w wyniku zastosowania procedury czyszczenia HCl wskazuje na istnienie cienkiej

warstwy metalicznego As na powierzchni wyhodowanych próbek, która następnie po utlenieniu została usunięta poprzez HCl, zostawiając głównie atomy As związane z Ga na powierzchni.



Rysunek 5.2-2 Widmo XPS dla linii As-2p_{3/2} przed ekspozycją próbki z mikrośtupkami na powietrze i po zapowietrzeniu oraz czyszczeniu chemicznym HCl.

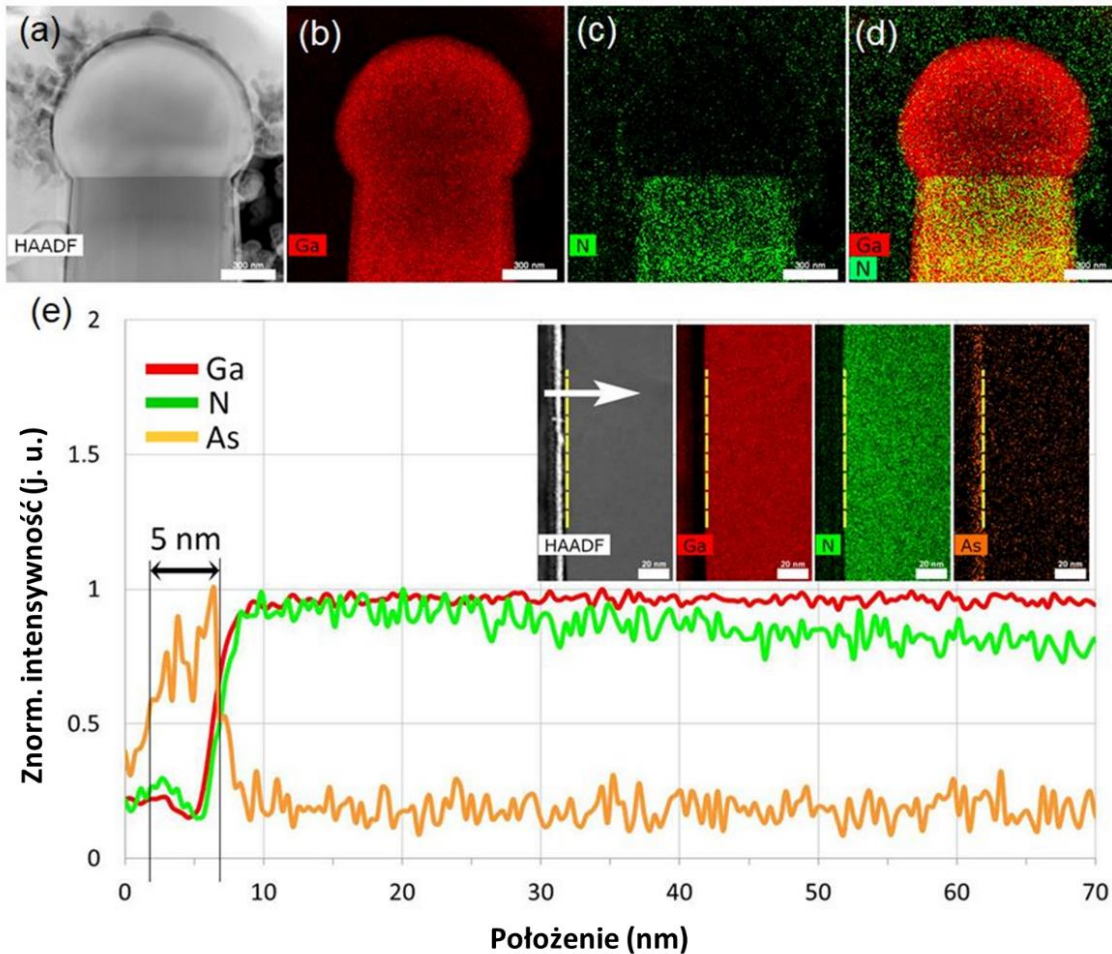
Właściwości strukturalne mikrośtupków zbadano za pomocą skaningowo-transmisyjnej mikroskopii elektronowej z korekcją aberracji. Rysunek 5.2-3(a) przedstawia obraz TEM pionowego przekroju poprzecznego całego pojedynczego mikrośtupka wyhodowanego na podłożu GaN. Zaznaczone obszary 1 i 2 reprezentują regiony, z których uzyskano wzory dyfrakcyjne (*Selected area electron diffraction* – SAED). Wzór SAED ze środka mikrośtupka (Rysunek 5.2-3(b)), pasuje do wzoru dyfrakcyjnego dla kierunku [10-10] struktury wurcytowej GaN, co wskazuje na pionowy kierunek wzrostu mikrokolumn wzdłuż kierunku [0001]. Wzór SAED z obszaru kropli Ga na mikrośtupku (Rysunek 5.2-3(c)), przedstawia rozproszony wzór pierścieniowy, który jest typowy dla amorficznej mikrostruktury. Rysunek 5.2-3(d) przedstawia obraz TEM poziomego przekroju poprzecznego pojedynczej mikrokolumny, na którym wyraźnie widać 12 krawędzi.



Rysunek 5.2-3 (a) Obraz TEM pionowego przekroju mikrośtupka, (b) dyfrakcyjny wzór SAED z zaznaczonego obszaru 1 w (a), (c) wzór SAED z zaznaczonego regionu 2 w (a). (d) Obraz TEM poziomego przekroju poprzecznego mikrośtupka, (e) wzór SAED z zaznaczonego obszaru 1 w (d). (f) Obraz wysokiej rozdzielczości STEM HAADF granicy między mikrośtupkiem a nasadą pokazujący bezpostaciową strukturę regionu nasady (kropli Ga) i strukturę krystaliczną mikrośtupka. Pasek skali w (f) ma długość 1 nm¹⁵¹.

Wzór SAED z zaznaczonego obszaru 1 (Rysunek 5.2-3(e)) można dopasować do wzoru dyfrakcyjnego dla kierunku [0001] struktury wurcytowej GaN. To dodatkowo potwierdza wcześniejszą obserwację, że pionowy kierunek wzrostu mikrośtupków przebiega wzdłuż osi *c*. Wzór SAED na Rysunku 5.2-3(e) w porównaniu z odpowiednią orientacją krawędzi mikrośtupka na Rysunku 5.2-6(d), wskazuje na to, że krótkie szorstkie krawędzie mikrośtupka są równoległe do *m*-płaszczyzn GaN, tj. (1-100) płaszczyzn. Długie gładkie krawędzie mikrokolumny są równoległe do płaszczyzn *a*, tj. (11-20) płaszczyzn GaN. Rysunek 5.2-3(f) przedstawia wysokiej rozdzielczości obraz STEM-HAADF międzypowierzchni obszaru nasady (kropli Ga) i mikrośtupka w przekroju poprzecznym pionowym. Ciemniejszy kontrast obszaru kropli wskazuje na amorficzną

mikrostrukturę. W obszarze mikrośtupka można zaobserwować jasne kropki, które reprezentują kolumny atomowe Ga i potwierdzają krystaliczną strukturę mikrośtupka. Zmierzona odległość 0.26 nm między sąsiednimi płaszczyznami atomów jest w dobrej zgodności z odległością płaszczyzn atomowych (0002) struktury wurcytowej GaN (baza danych ICSD nr 157398).

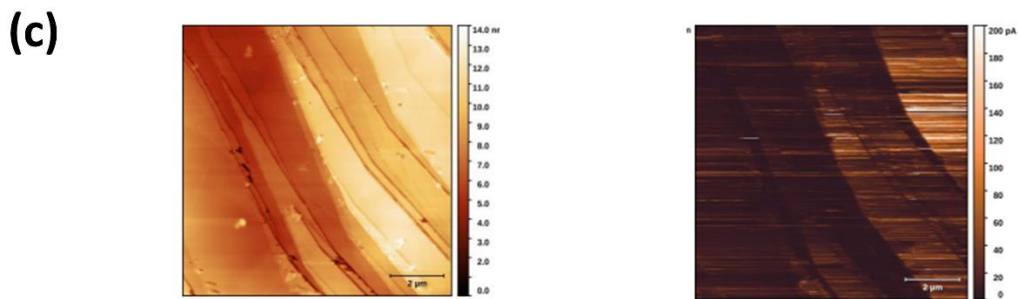
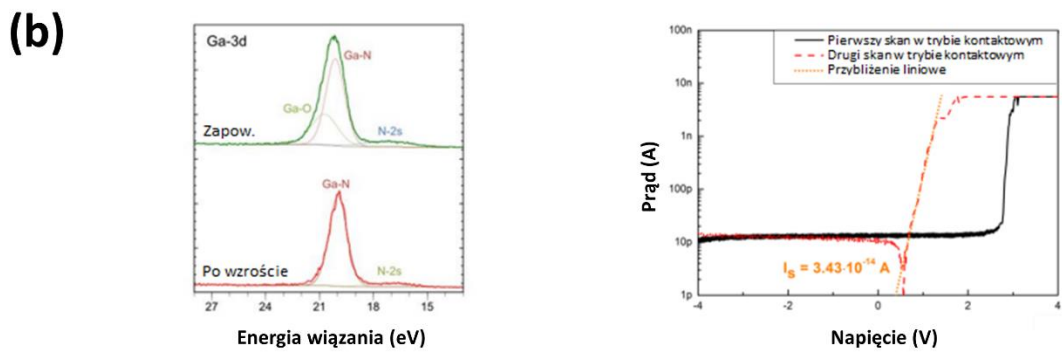
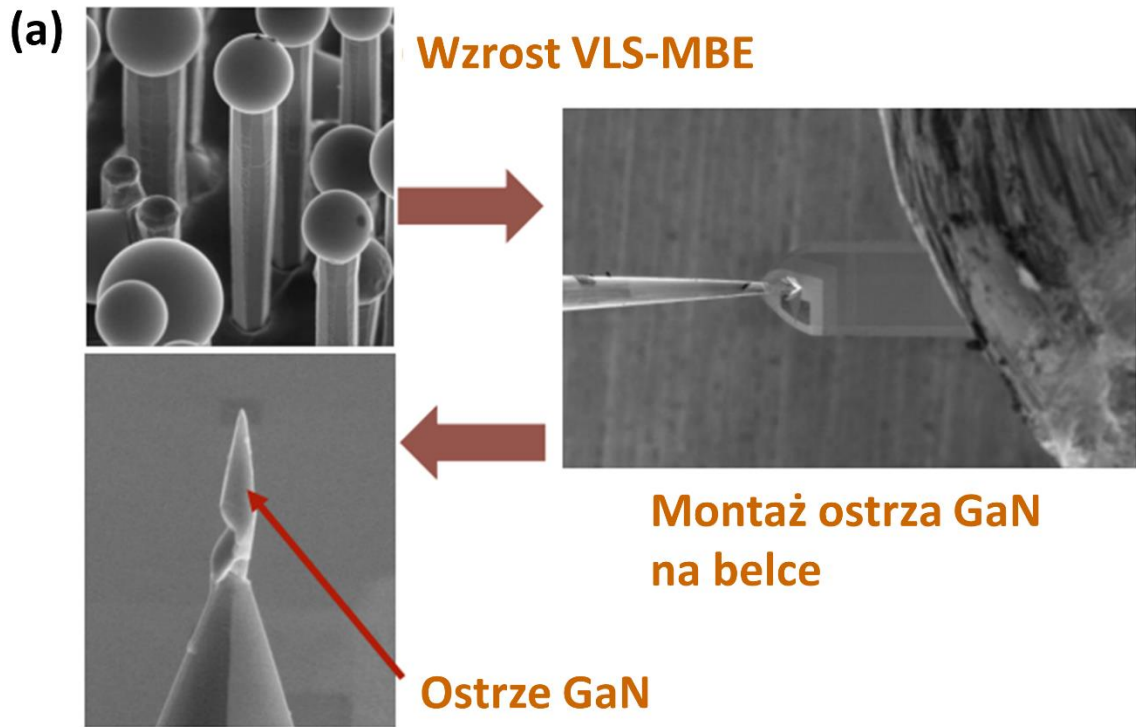


Rysunek 5.2-4 (a) Obraz STEM-HAADF pionowego przekroju górnej części mikrośtupka. (b), (c) Rentgenowskie mapy pierwiastkowe Ga i N pokazują rozkład składu na obrazie (a). (d) Mieszana mapa pierwiastkowa rozkładu Ga i N. Wstawka w (e) przedstawia mapy pierwiastkowe rentgenowskie poziomego przekroju krawędzi mikrośtupka (krawędź ta jest zaznaczona linią przerywaną). (e) Profil pierwiastkowy Ga, N i As odpowiadający kierunkowi zaznaczonemu białą strzałką na obrazie wstawki STEM-HAADF¹⁵¹.

Skład chemiczny mikrośłupków zanalizowano za pomocą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energetyczną. Rysunki 5.2-4(a)-(d) przedstawiają powiększony obszar pionowego przekroju mikrośłupka, ukazując odpowiednio obraz STEM-HAADF, mapę pierwiastkową Ga, N oraz mieszaną mapę pierwiastkową rozkładu Ga i N. Obrazy te wyraźnie pokazują, że mikrośłupek składa się z Ga i N, podczas gdy nasada składa się tylko z Ga. Rysunek 5.2-4(e) przedstawia rentgenowskie mapy EDS dla Ga, N i As poziomego przekroju mikrośłupka oraz profil pierwiastkowy Ga, N i As odpowiadający kierunkowi zaznaczonemu białą strzałką na obrazie wstawki STEM-HAADF. Wyraźnie widać, że As występuje tylko na zewnętrznej powierzchni mikrośłupka. Zmierzona grubość tej warstwy As wynosi około 5 nm. Wyniki te pokazują, że As nie występuje w objętości mikrośłupka. Otrzymane wyniki wskazują na antysurfaktantowe własności arsenu podczas wzrostu w warunkach bogatych w Ga w wysokich temperaturach.

Ciekawym mechanizmem tworzenia wertykalnych nanostruktur jest wzrost para-cieczią stałą (*Vapor-liquid-solid* – VLS), który wykorzystuje katalizator metaliczny do pobudzenia wzrostu pionowego^{153,154}. Synteza nanodrutów na bazie GaN w MOVPE za pomocą mechanizmu VLS jest najczęściej oparta na kroplach metali Au, Fe lub Ni¹⁵⁵. Jednak użycie metalicznego inicjatora wzrostu może spowodować niepożądane zanieczyszczenia wzrastających struktur. W pracy Ciechanowicz *et al.*¹⁵¹ zaprezentowano możliwość otrzymywania stabilnych termodynamicznie dwunastościennych mikrośłupków z niepolarnymi 6-cioma ścianami m {1-100} i 6-cioma ścianami a {11-20} powstałych w wyniku zastosowania mechanizmu wzrostu VLS-MBE, indukowanego arsenem bez obcego katalizatora metalicznego.

Wertykalne nano- i mikrostruktury oparte na azotku grupy-III mają ogromny potencjał w realizacji nowatorskich urządzeń elektronicznych i optoelektronicznych, ze względu na wiele zalet w stosunku do heterostruktur dwuwymiarowych: wysoki stosunek powierzchni do objętości oraz niższa gęstość defektów^{156,157}, a także wysoka wydajność emisji i większa ekstrakcja światła^{158,159}. Szeroki zakres zastosowań nanostruktur na bazie azotku grupy-III obejmuje również proces fotoelektrochemicznego rozszczepiania wody¹⁶⁰. Jednym z ostatnio zaprezentowanych zastosowań dwunastościennych mikrośłupków GaN otrzymanych w wyniku wzrostu VLS-MBE indukowanego arsenem było wykorzystanie jednego z nich jako ostrza AFM.



Rysunek 5.2-5 (a) Sposób montażu mikrostupka GaN jako ostrze AFM, (b) analiza XPS powstawania natywnego tlenku oraz jego eliminacja (pomiar prądowo-napięciowy) na powierzchni próbki, (c) zmierzona przy jego użyciu topografia oraz obraz zmiennej siły warstw grafenu.

Na Rysunku 5.2-5 pokazano sposób montażu takiego próbnika, przeprowadzoną przez doktorantkę analizę XPS powstawania natywnego tlenku oraz jego eliminację (pomiar prądowo-napięciowe) na powierzchni ostrza, a także zmierzoną przy jego użyciu topografię oraz obraz zmiennej siły warstw grafenu. Technologię montażu i zastosowania mikroślupka GaN jako ostrza AFM opracowano na Politechnice Wrocławskiej.

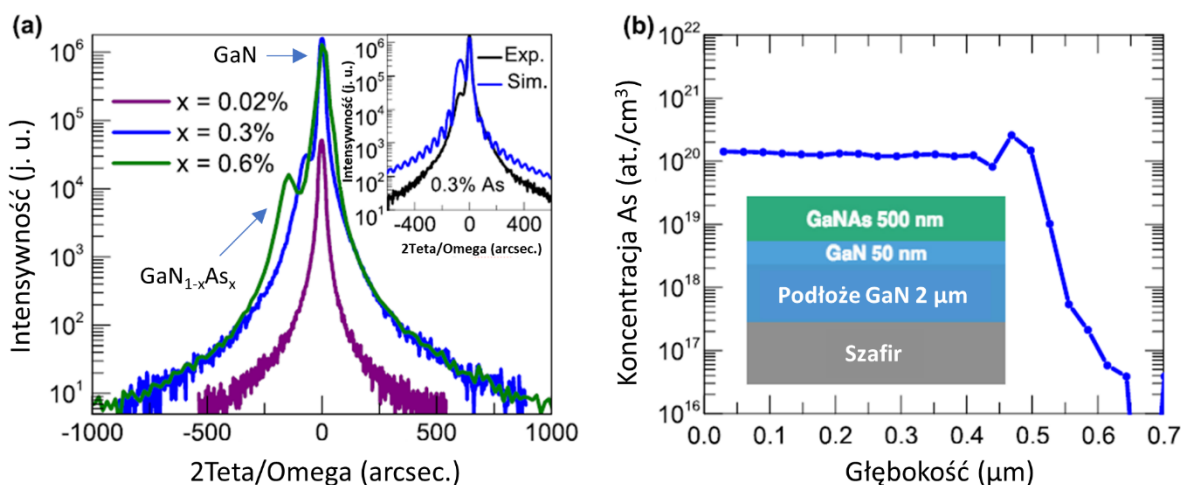
Wnioski:

1. Opracowana przez doktorantkę technika czyszczenia powierzchni warstw na bazie azotku galu rozrzedzanych arsenem, pozwoliła na prawidłowe badanie własności fizykochemicznych związków GaNAs, a przeprowadzone analizy XPS próbek przed i po ekspozycji na powietrze wskazały na własności antysurfaktantowe As przy wzroście mikroślupków GaN.
2. W celu ukazania potencjału aplikacyjnego 12-ściennych mikroślupków GaN, przedstawiono zastosowanie jednego z nich jako ostrza próbnikowego AFM.

5.2.2 Zwiększona stabilność temperaturowa pasma wzbronionego GaNAs bogatego w azot

Otrzymane w niniejszym podrozdziale wyniki zostały przedstawione w pracy E. Zdanowicz, P. Ciechanowicz, K. Opolczyńska, D. Majchrzak, J.-G. Rousset, E. Piskorska-Hommel, M. Grodzicki, K. Komorowska, J. Serafinczuk, D. Hommel. R. Kudrawiec, „As-related stability of the band gap temperature dependence in N-rich GaNAs”, Appl. Phys. Lett. (2019) 115: 092106, **D8** i ukazują wpływ As na stabilność temperaturową przerwy energetycznej związku GaNAs bogatego w N. Do tej pory takie badania były przeprowadzone jedynie w przypadku warstw GaNAs bogatych w As^{161,162}. Wkładem doktorantki w tę pracę było opracowanie techniki czyszczenia powierzchni warstw na bazie azotku galu rozrzedzanych arsenem, co pozwoliło na prawidłową charakteryzację otrzymanych struktur GaNAs przy użyciu techniki XPS.

Warstwy GaN_{1-x}As_x wyhodowano w warunkach bogatych w azot przy użyciu metody MBE wspomaganą plazmą, w przedziale temperatur 800-840°C (odczyt termopary), na podłożach MOVPE GaN/szafir. Dokładny opis warunków wzrostowych można znaleźć w pracy Zdanowicz *et al.*¹⁶³ Do określenia rozkładu As i jego inkorporacji do sieci GaN zastosowano odpowiednio techniki spektrometrii masowej jonów wtórnych (*Secondary Ion Mass Spectrometry* – SIMS), XRD oraz XPS.

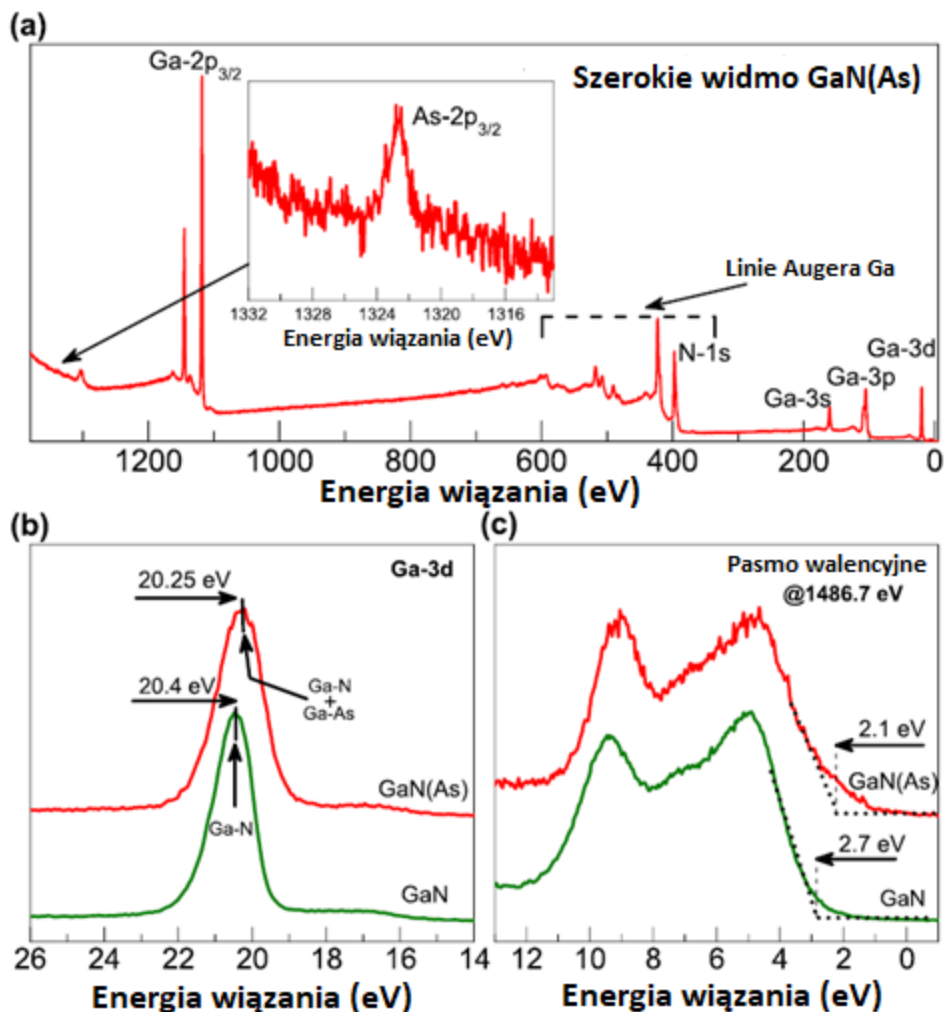


Rysunek 5.2-6 (a) Krzywe dyfrakcyjne XRD (00.2) badanych próbek GaN_{1-x}As_x. Wstawka przedstawia przykładową symulację dla zmierzonych danych, (b) profil głębokościowy SIMS zawartości pierwiastka As w warstwie GaN_{0.997}As_{0.003} wraz ze schematem budowy próbki¹⁶³.

Rysunek 5.2-6(a) przedstawia krzywe dyfrakcyjne XRD (00.2) otrzymane dla trzech próbek $\text{GaN}_{1-x}\text{As}_x$ o różnych koncentracjach As. Oprócz pików GaN, pochodzącego od podłoża, wyraźnie widać oddzielony dodatkowy pik dla dwóch próbek, wskazujący na włączenie atomów As do struktury GaN poprzez podstawienie za atomy azotu. Na podstawie porównania symulacji z danymi eksperymentalnymi, stężenie As badanych próbek zostało określone odpowiednio na 0.02%, 0.3% i 0.6%. Rysunek 5.2-6(b) przedstawia profil głębokościowy zawartości arsenu w jednej z analizowanych próbek, wykonany przy użyciu techniki SIMS. Otrzymany wynik wskazuje na jednorodny rozkład As na głębokości 500 nm.

Własności fizykochemiczne powierzchni próbek zbadano przy użyciu techniki rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów i monochromatycznego źródła promieniowania $\text{Al K}\alpha$ (1486.7 eV). W poprzednim podrozdziale pokazano, że zastosowanie wysokiego strumienia arsenu oraz galu w trakcie wzrostu MBE prowadzi do powstawania mikrośłupków GaN w wyniku działania własności antysurfaktantowych As. W przypadku wzrostu planarnych warstw GaNAs przy zachowaniu wysokiego strumienia As, na powierzchni próbki powstaje cienka warstwa metalicznego arsenu. Wyznaczanie koncentracji pierwiastków w takich strukturach przy użyciu techniki XPS czułej powierzchniowo, prowadzi do uzyskiwania wyników niezgodnych z technikami czułymi objętościowo jak np. XRD. Istotne zatem było wprowadzenie odpowiedniej techniki oczyszczania powierzchni, pozwalającej na całkowite usunięcie warstwy metalicznego arsenu. W celu uzyskania informacji o koncentracji As w badanych strukturach oraz o położeniu maksimum pasma walencyjnego, próbki zostały poddane procedurze czyszczenia: (1) HCl (1 min), (2) czyszczenie *in situ* bombardowaniem jonami Ar^+ i (3) wyżarzanie do 800°C (2 min). Rysunek 5.2-7(a) przedstawia szerokie widmo XPS struktury GaNAs zawierającej 0.6% As, wskazujący na brak zanieczyszczeń O i C na powierzchni. Koncentracja As wyznaczona przy użyciu techniki XPS po wyczyszczeniu próbki jest zgodna z wartością wyznaczoną na podstawie danych eksperymentalnych XRD. Wstawka pokazuje widmo XPS linii As-2p_{3/2} o energii 1322.8 eV, odpowiadającej wiązaniom As-Ga. Linia As-2p_{3/2} jest przesunięta o około 1.1 eV w kierunku niższej energii wiązania w porównaniu z metalicznym arsenem¹⁶⁴. Widmo XPS linii Ga-3d przedstawione na Rysunku 5.2-7(b) pokazuje, że podstawienie As w GaN nieznacznie przesuwają pozycję pików Ga-3d o 0.15 eV w kierunku niższej energii wiązania. Jednak niska koncentracja As znacząco wpływa

na położenie wierzchołka pasma walencyjnego (Rysunek 5.2-7(c)). Maksimum pasma walencyjnego jest przesunięte o 0.6 eV w kierunku poziomu Fermiego w porównaniu z niedomieszkowanym GaN. Otrzymany wynik jest zgodny z wcześniejszymi badaniami związków GaNAs bogatymi w azot i modelem BAC^{82,165}. Analizę XPS przeprowadzono jedynie dla próbki z najwyższą koncentracją As ze względu na ograniczoną czułość pomiarową układu.



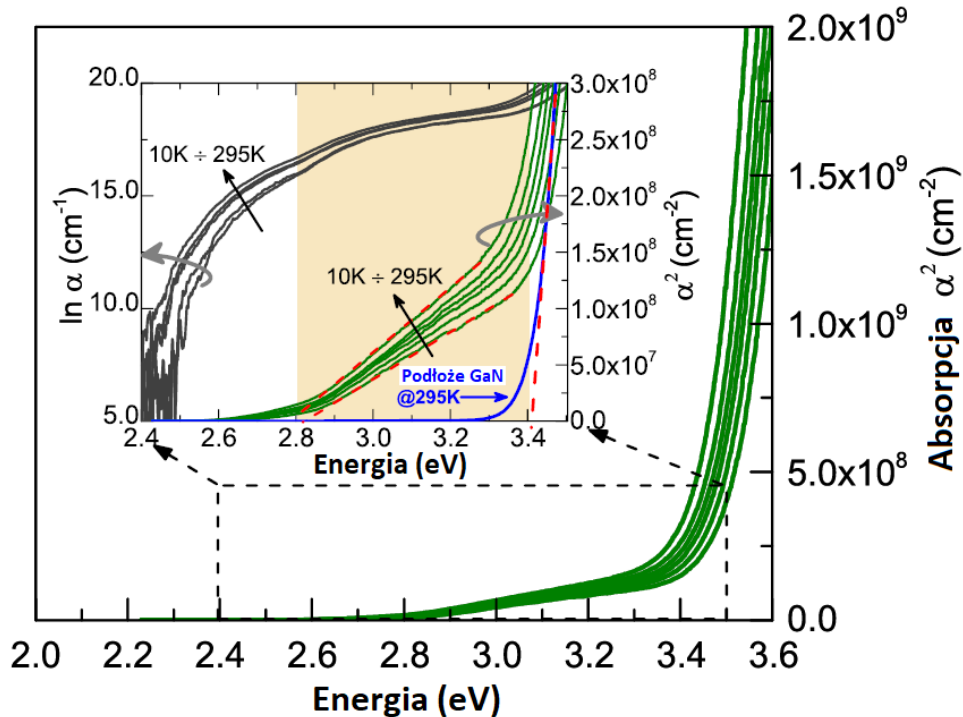
Rysunek 5.2-7 (a) Szerokie widmo GaNAs, zawierającego 0.6% As. Wstawka pokazuje położenie linii As-2p_{3/2}. (b) Widmo XPS linii Ga-3d oraz (c) pasmo walencyjne dla GaNAs i referencyjnej próbki GaN¹⁶³.

W celu zbadania zależności temperaturowej pasma wzbronionego GaN_{1-x}As_x, widma transmitancji (T) i odbicia (R) zmierzono przez E. Zdanowicz w zakresie temperatur 10-295 K,

stosując monochromatyczne światło z lampy halogenowej o mocy 150 W. Otrzymane widmo absorpcji α obliczono wg wzoru:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{T}{(1-R)^2}, \quad (21)$$

gdzie d to grubość próbki, w naszym przypadku grubość warstwy GaNAs.

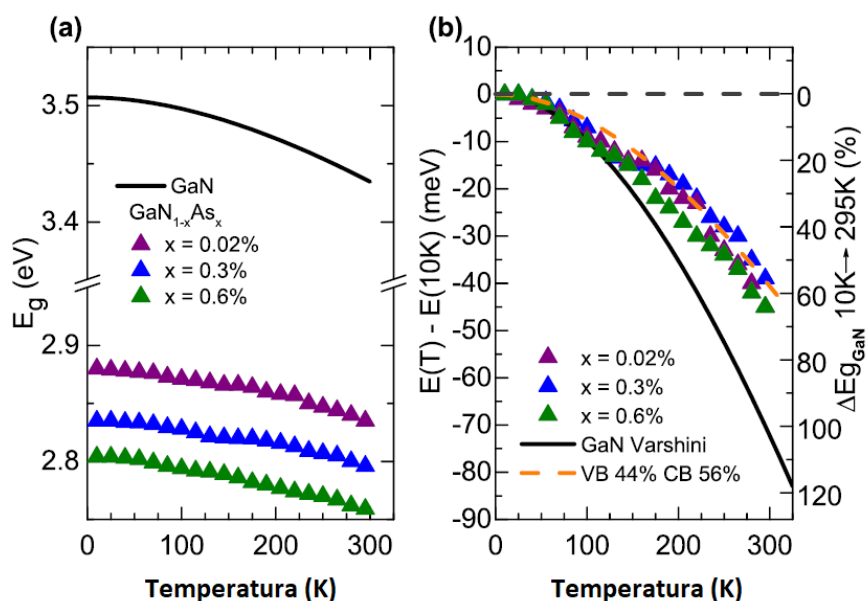


Rysunek 5.2-8 Widma absorpcji optycznej próbki GaNAs zawierającej 0.6% As, uzyskane w zakresie temperatur 10-295 K¹⁶³.

Jak widać na Rysunku 5.2-8, krawędź absorpcji GaNAs pojawia się przy energii około 2.8 eV, czyli poniżej absorpcji warstwy GaN. W celu wykazania, że jest ona rzeczywiście związana z absorpcją GaNAs, a nie tzw. ogonem w gęstości stanów podłoża GaN, współczynnik absorpcji w okolicy energii 2.8 eV został powiększony i przedstawiony w różnych skalach. Lewa pionowa oś wstawki odpowiada logarytmowi naturalnemu współczynnika pochłaniania $\ln \alpha$. Zgodnie z regułą Urbacha¹⁶⁶ związek między $\ln \alpha$ a energią fotonu E jest określony następującym wzorem:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{E}{E_U}, \quad (22)$$

gdzie α_0 jest stałą, a E_U jest energią Urbacha. W skali $\ln \alpha$ zależność liniowa wskazuje na absorpcję związaną ze zlokalizowanymi stanami wewnątrz przerwy wzbronionej. Jak widać na wstawce na Rysunku 5.2-8, taka zależność nie jest obserwowana. W konsekwencji możliwość interpretacji otrzymanych danych, jako ogon w gęstości stanów podłoża GaN, a nie jako krawędź absorpcyjną GaNAs, można wykluczyć. Określenie krawędzi absorpcji z liniowej ekstrapolacji kwadratu współczynnika pochłaniania $\alpha^2(E)$ pozwala na bezpośrednie wyznaczenie przerwy wzbronionej GaNAs w zakresie temperatur 10-295 K. Prawa pionowa oś wstawki na Rysunku 5.2-8 odpowiada kwadratowi współczynnika pochłaniania $\alpha^2(E)$, a dopasowanie liniowe zostało przedstawione jako czerwone linie przerywane.



Rysunek 5.2-9 (a) Zależność temperaturowa przerwy wzbronionej dla analizowanych próbek i dla GaN. (b) Zależność przesunięcia przerwy wzbronionej od temperatury. Czarna linia reprezentuje wyniki otrzymane dla podłoża GaN w pracy Vurgaftman et al.¹⁶⁷, a punkty zostały uzyskane z pomiarów. Linia przerywana wskazuje termiczne przesunięcie krawędzi pasma walencyjnego i przewodnictwa do całkowitej zmiany przerwy energetycznej. Prawa pionowa oś odnosi się do procentowego przesunięcia termicznego energii pasma wzbronionego GaN¹⁶³.

Rysunek 5.2-9(a) przedstawia zależność przerwy energetycznej od temperatury dla warstw GaNAs z różnymi koncentracjami As, określoną na podstawie pomiaru absorpcji, wraz z zależnością od temperatury przerwy wzbronionej GaN¹⁶⁷. Aby podkreślić zależność temperaturową przerwy energetycznej w badanych próbkach, względne zmiany $E_g(T) - E_g(10\text{ K})$ zostały przedstawione na Rysunku 5.2-9(b). Na przedstawionym wykresie wyraźnie widać, że zmniejszenie się pasma zabronionego związane z temperaturą w GaNAs (~40 meV) jest znacznie słabsze niż w GaN (~70 meV). Przeprowadzone przez E. Zdanowicz obliczenia w ramach modelu BAC ukazują, że podstawową przerwę wzbronioną w GaNAs można zinterpretować jako energię separacji między pasmem przewodnictwa a nowo utworzonym poziomem As (podpasmo E_+), którego położenie energetyczne jest niezależne temperaturowo¹⁶³. Przeprowadzone badania wyraźnie ukazują, że włączenie nawet niewielkiej ilości atomów As do struktury GaN prowadzi do stabilizacji pasma walencyjnego w zakresie temperatur 10-295 K, co może znaleźć zastosowanie w urządzeniach optoelektronicznych. Przykładowo moc wyjściowa laserów półprzewodnikowych zmienia się wraz z temperaturą pracy (ze względu na zmianę pasma wzbronionego). Takie urządzenia wymagają zatem stabilizacji temperaturowej poprzez moduł Peltiera, co dodatkowo zwiększa ich koszt. Jednym ze sposobów rozwiązania tego problemu jest zastosowanie półprzewodników ze stabilizowanym pasmem wzbronionym.

Wnioski:

1. W celu uzyskania zgodności między wartościami koncentracji As wyznaczonymi przy użyciu techniki XRD oraz XPS, doktorantka opracowała procedurę oczyszczania próbek, pozwalającą na usunięcie z powierzchni metalicznej warstwy As oraz zanieczyszczeń O i C.
2. W celu ukazania potencjału aplikacyjnego materiału GaNAs rozrzedzanego As, pokazano prawie 40-procentową redukcję zależności temperaturowej pasma zabronionego GaNAs z koncentracją As poniżej 0.6% w porównaniu do GaN. Obniżona temperaturowa zależność przerwy energetycznej GaNAs wynika ze związanej z As stabilizacją pasma walencyjnego i można ją wyjaśnić na podstawie modelu BAC, w którym pasmo walencyjne jest reprezentowane przez podpasmo E_+ .

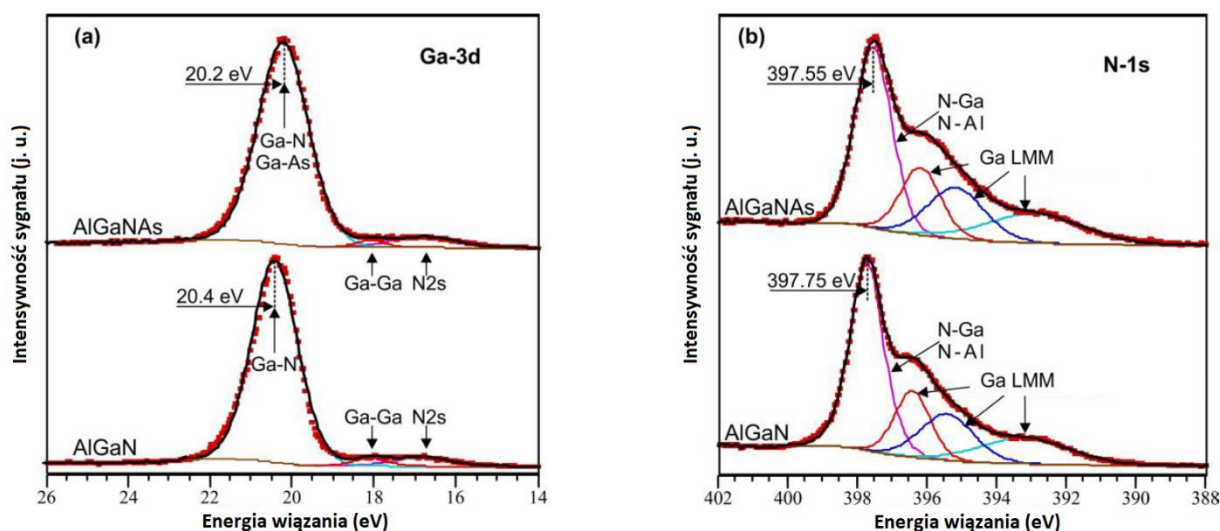
5.2.3 Inżynieria pasmowa związków AlGaNAAs bogatych w azot

Otrzymane w niniejszym podrozdziale wyniki zostały przedstawione w pracy M. Grodzicki, D. Majchrzak, E. Zdanowicz, C. Benjamin, P. Ciechanowicz, G. Bell, R. Kudrawiec, D. Hommel, „Band engineering in nitrogen-rich AlGaNAAs quaternary alloys”, Vacuum (2021) 189: 110240, **D4**. Współczesne badania materiału $\text{AlGaN}_{1-x}\text{As}_x$ obejmują optymalizację wzrostu oraz badanie jego właściwości optycznych, strukturalnych i elektrycznych^{85,87,88}. Jednak wszystkie publikowane do tej pory wyniki dotyczą tylko związków AlGaNAAs bogatych w As i syntetyzowanych metodą implantacji jonów N^+ lub przy użyciu epitaksji z wiązki chemicznej, stąd nadal nie zbadano właściwości fizykochemicznych $\text{AlGaN}_{1-x}\text{As}_x$ bogatych w azot. Wkładem doktorantki w tę pracę oprócz opracowania techniki czyszczenia powierzchni warstw oraz wykonywania pomiarów XPS, był wzrost struktur AlGaN przy użyciu techniki MBE, przeprowadzenie przeglądu literaturowego, opracowanie części wyników, a także współredakcja artykułu.

Jak zostało pokazane w rozdziale 5.2.2, nawet niewielka ilość As prowadzi do znacznego przesunięcia maksimum pasma walencyjnego w kierunku poziomu Fermiego, np. GaNAAs zawierające zaledwie 0.6% As ma pasmo wzbronione o szerokości 2.8 eV, czyli o 0.6 eV mniejsze niż GaN¹⁶³. Takie przesunięcie może być przydatne w inżynierii urządzeń, np. w tworzeniu kontaktów omowych do materiału p-GaN lub p-AlGaN. Przypinanie na poziomie Fermiego na powierzchni (Al)GaN występuje najczęściej daleko od maksimum pasma walencyjnego, co prowadzi do powstania wysokiej bariery na międzypowierzchni metal/(Al)GaN. Użycie takiego materiału kontaktowego jak GaNAAs lub AlGaNAAs powinno polepszyć własności kontaktowe. Przesunięcie maksimum pasma walencyjnego może również znaleźć zastosowanie w tzw. inżynierii pasm (modyfikacja głębokości studni kwantowych). Wprowadzenie zarówno Al oraz As do GaN pozwala na zmniejszenie różnicy między maksimum pasma walencyjnego a poziomem Fermiego przy jednoczesnym uniknięciu szybkiej redukcji pasma wzbronionego.

Próbki $(\text{Al})\text{GaN}_{0.994}\text{As}_{0.006}$ oraz $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ wyhodowano przy użyciu techniki MBE wspomaganą plazmą na podłożu MOVPE GaN/szafir w warunkach bogatych w azot. Strumienie Al dostosowano tak, aby uzyskać warstwy $(\text{Al})\text{GaN}_{0.994}\text{As}_{0.006}$ z ułamkami molowymi Al od 0.03 do 0.16. Wzrost struktur przeprowadzono w temperaturze około 650°C (mierzone pirometrem).

Właściwości fizykochemiczne warstw (Al)GaN(As) scharakteryzowano za pomocą techniki XPS. Uzyskane dane zostały przetworzone za pomocą oprogramowania CasaXPS. Koncentracja atomowa Al i As została wyznaczona na podstawie pomiarów XPS pików Ga-3d, Al-2p, N-1s i As-2p_{3/2}. W przypadku pików N-1s, na który nakładają się z linii Augera galu, tylko składnik linii podstawowej N-1s został uwzględniony w analizie ilościowej. Przed pomiarami XPS próbki zostały poddane trzyletappowej procedurze czyszczenia w celu usunięcia zanieczyszczeń tlenowo-węglowych oraz warstwy metalicznego As z powierzchni.

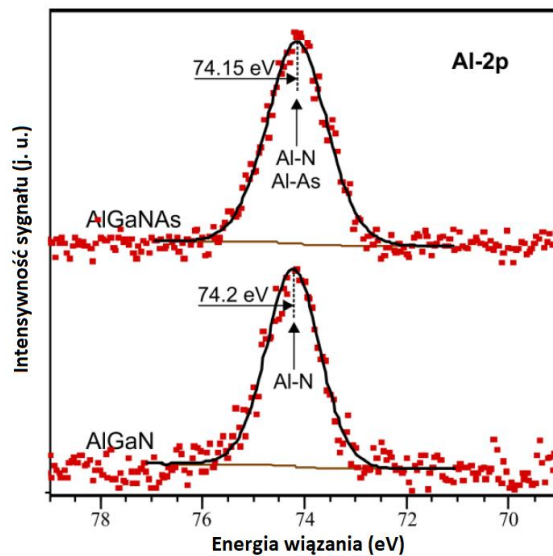


Rysunek 5.2-10 Widma XPS linii poziomów (a) Ga-3d i (b) N-1s dla związków $Al_{0.1}Ga_{0.9}N_{0.994}As_{0.006}$ i $Al_{0.1}Ga_{0.9}N^{168}$.

W celu podkreślenia różnic pomiędzy warstwą epitaksjalną $Al_{0.1}Ga_{0.9}N_{0.994}As_{0.006}$ (0001) oraz referencyjną $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ (0001), wszystkie widma XPS przedstawiono dla obu struktur. Rysunek 5.2-10(a) przedstawia linię poziomu Ga-3d dla związków AlGaN(As). Pozycja pików Ga-3d wynosi odpowiednio 20.2 eV i 20.4 eV dla $Al_{0.1}Ga_{0.9}N_{0.994}As_{0.006}$ i $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$. Położenie linii Ga-3d dla materiału $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ jest takie samo jak dla GaN, natomiast po wprowadzeniu atomów As pik przesuwa się w kierunku niższych energii wiązania do pozycji charakterystycznej dla GaNAs przedstawionego w poprzednim rozdziale¹⁶³. Po wprowadzeniu As do $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$, szerokość połówkowa FWHM pików Ga-3d wzrosła o 0.1 eV, co wynika ze zmiany otoczenia chemicznego atomów Ga i wskazuje na obecność Ga związanego nie tylko z N, ale także z As. Linie poziomu N-

1s dla związków AlGaN(As) przedstawiono na Rysunku 5.2-10(b). Otrzymany pik składa się z czterech komponentów. Główne piki o energiach wiązania 397.55 eV i 397.75 eV, odpowiednio dla $Al_{0.1}Ga_{0.9}N_{0.994}As_{0.006}$ i $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$, pochodzą od wiązań N-Ga i N-Al. Pozostałe komponenty pochodzą od elektronów Augera LMM galu.

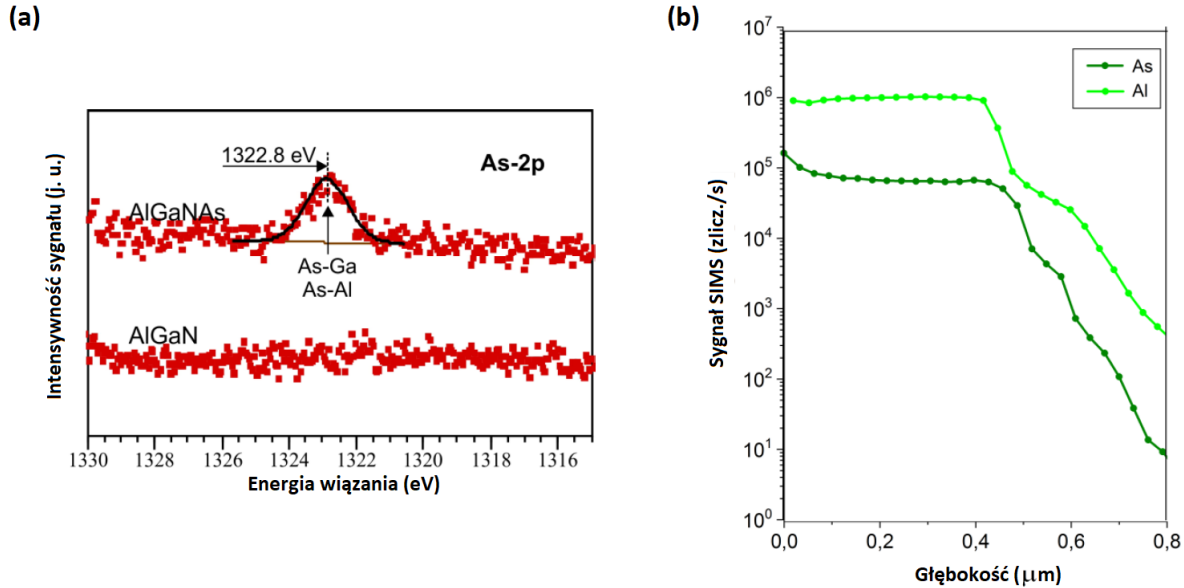
Linie poziomu Al-2p dla związków AlGaN(As), przedstawione na Rysunku 5.2-11, zlokalizowane są prawie w tych samych pozycjach, tj. 74.15 eV i 74.2 eV dla odpowiednio $Al_{0.1}Ga_{0.9}N_{0.994}As_{0.006}$ i $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$. Po wprowadzeniu As do $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$, szerokość półkowa FWHM pik Al-2p wzrosła o 0.1 eV, co wskazuje na istnienie w tym materiale nie tylko wiązań Al-N, ale także Al-As. Jak widać, obecność atomów arsenu nie wpływa znacząco na położenie i kształt linii Al-2p, pomimo różnicy w elektroujemności atomów N (3.0) i As (2.2). Wynika to najprawdopodobniej z faktu, że udział wiązania Al-As jest niewielki i że elektroujemność As jest nadal znacznie wyższa niż dla atomów Al (1.6).



Rysunek 5.2-11 Widma XPS linii poziomu Al-2p dla związków $Al_{0.1}Ga_{0.9}N_{0.994}As_{0.006}$ i $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ ¹⁶⁸.

Widma linii poziomu As-2p_{3/2} dla związków AlGaN(As) przedstawiono na Rysunku 5.2-12(a). Pik As-2p_{3/2} można dopasować pojedynczym komponentem, pochodzącym głównie z wiązania As-Ga i częściowo z As-Al. Pik As-2p_{3/2} znajduje się w pozycji energii wiązania równej 1322.8 eV, co jest zgodne z uprzednio uzyskanymi wynikami¹⁶³. Jednorodny rozkład As i wbudowywanie się As

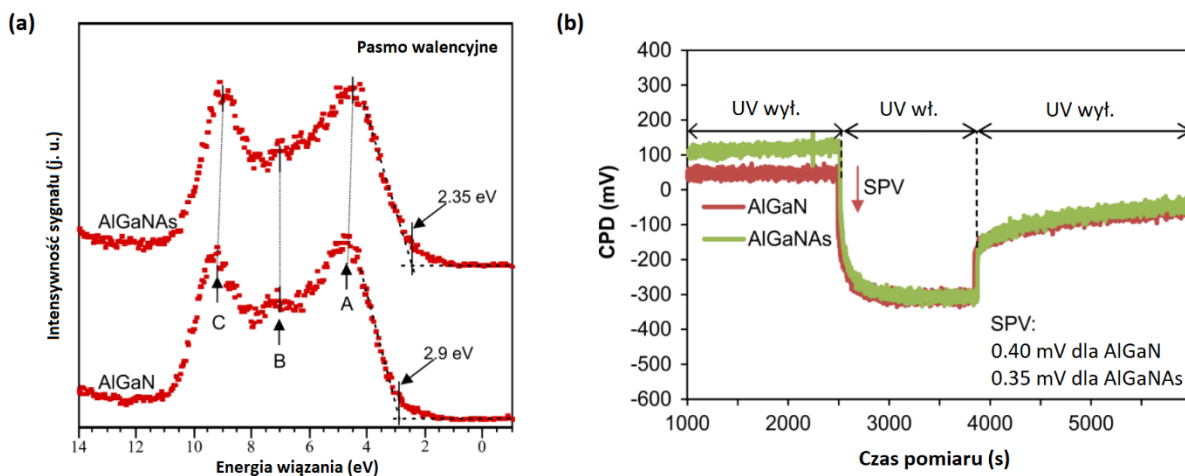
w strukturę potwierdzono również metodą spektrometrii mas jonów wtórnych (SIMS). Rysunek 5.2-12(b) przedstawia profil głębokościowy SIMS, który ukazuje jednorodne rozmieszczenie pierwiastków Al i As na głębokości 400 nm.



Rysunek 5.2-12 (a) Widma XPS linii poziomu $As-2p_{3/2}$ dla związków $Al_{0.1}Ga_{0.9}N_{0.994}As_{0.006}$ i $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$. (b) Profil głębokościowy SIMS pierwiastków As i Al w $Al_{0.1}Ga_{0.9}N_{0.994}As_{0.006}$ ¹⁶⁸.

Pasmo walencyjne dla związków $Al_{0.1}Ga_{0.9}N_{0.994}As_{0.006}$ i $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ przedstawiono na Rysunku 5.2-13(a). Widmo pasma walencyjnego AlGaNaNs ma te same cechy co widmo dla referencyjnego AlGaN. Charakterystyczne maksima oznaczone jako A, B, C (pochodzące od stanów Ga-4p – N-2p i Ga-4s – stany mieszane N-2p) są zlokalizowane mniej więcej w tych samych pozycjach co dla próbki referencyjnej AlGaN. Wyjątkiem jest znacząca zmiana polegająca na poszerzeniu górnej krawędzi pasma walencyjnego w przypadku materiału AlGaNaNs. Maximum pasma walencyjnego (VBM) dla $Al_{0.1}Ga_{0.9}N_{0.994}As_{0.006}$ leży 2.35 eV poniżej poziomu Fermiego i znajduje się o 0.55 eV powyżej VBM związku AlGaN z tą samą zawartością Al. Różnica energetyczna między linią Ga-3d a VBM wynosi 17.85 eV oraz 17.5 eV odpowiednio dla $Al_{0.1}Ga_{0.9}N_{0.994}As_{0.006}$ i $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$. Oznacza to, że pomimo przesuwania się piku Ga-3d w kierunku niższych energii, VBM dla $Al_{0.1}Ga_{0.9}N_{0.994}As_{0.006}$ jest przesunięty bliżej poziomu Fermiego niż dla $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$. Na Rysunku 5.2-13(b) przedstawiono pomiar fotonapięcia powierzchniowego (*Surface*

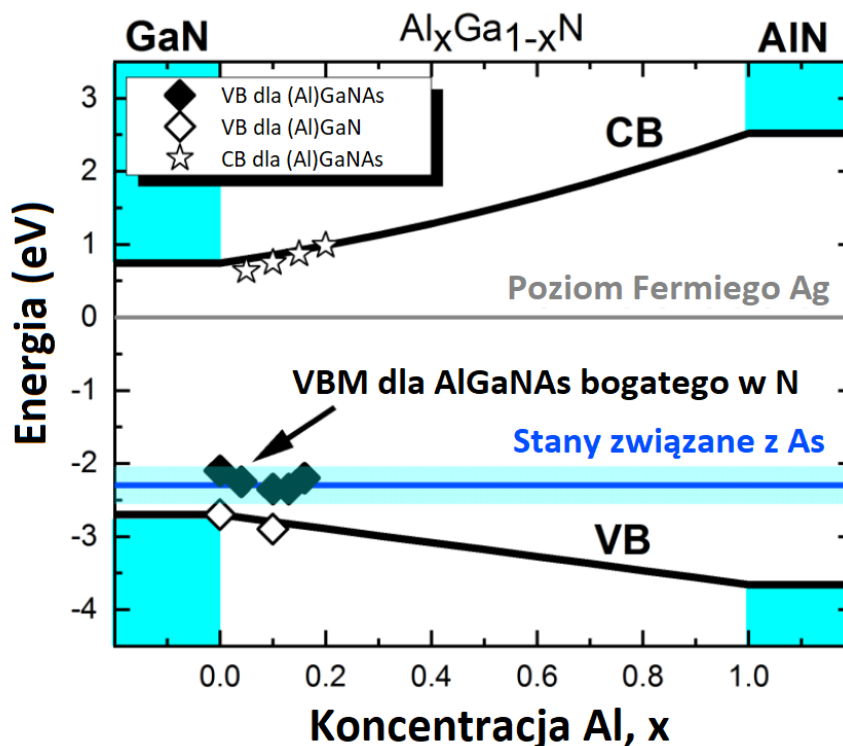
photovoltage – SPV) w celu określenia wpływu oświetlenia na zmianę ładunku w stanach powierzchniowych. Jednym z potencjalnych problemów jest tzw. efekt SPV i jego wpływ na powierzchniowe przypinanie poziomu Fermiego. Efekt SPV mierzono sondą Kelvina, oświetlając próbkę promieniowaniem UV. Wartości SPV dla związków AlGaNA_s i AlGaN różniły się jedynie o 0.05 V. Te zmiany są mniejsze niż dokładność wyznaczania maksimum pasma walencyjnego przez XPS (± 0.1 eV). Dlatego też wpływ SPV na energię wiązania mierzoną za pomocą XPS można uznać za zaniedbywalny.



Rysunek 5.2-13 (a) Pasma walencyjne związków $Al_{0.1}Ga_{0.9}N_{0.994}As_{0.006}$ i $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$. (b) Kontaktowa różnica potencjałów (CPD) mierzona dla związków $Al_{0.1}Ga_{0.9}N_{0.994}As_{0.006}$ i $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ przy braku i w obecności naświetlania promieniowaniem UV¹⁶⁸.

Badania XPS pokazują, że maksimum pasma walencyjnego związku AlGaNA_s jest 0.55 ± 0.1 eV powyżej VBM materiału AlGaN. Ta obserwacja jest zgodna z przewidywaniami modelu BAC. Obliczenia dla AlGaNA_s oparte na uproszczonym modelu walencyjnym BAC wskazują, że pasmo wzbronione po wprowadzeniu atomów As do Al_{0.1}Ga_{0.9}N wynosi 3.0 eV. Pomiary XPS dają informację tylko o stanach obsadzonych, a zatem o pozycji VBM, podczas gdy nieobsadzone stany, czyli pozycje maksimum pasma przewodnictwa (*Conduction Band Maximum* – CBM) nie mogą być badane. Jednak CBM można przewidzieć za pomocą modelu BAC. Badania XPS i model BAC pozwalają na utworzenie schematów pasm energetycznych, pokazanych na Rysunku 5.2-14. VBM dla (Al)GaN_{0.994}As_{0.006} i AlGaN, określony na podstawie badań XPS, przedstawiono

odpowiednio poprzez pełne i otwarte romby. Biorąc pod uwagę dokładność wyznaczenia VBM na podstawie badań XPS można stwierdzić, że zgodność między danymi eksperymentalnymi (romby) i obliczonymi (linie ciągłe) jest całkiem zadowalająca szczególnie, że nie brano tutaj pod uwagę zaginania pasm w AlGaN i naprężenia ściskającego w warstwie AlGaNs. Przeprowadzone badania i obliczenia pokazują, że w związku (Al)GaN rozrzedzanych As w całym zakresie koncentracji Al, VBM będzie miał tę samą energię w skali absolutnej w pierwszym przybliżeniu. Na Rysunku 5.2-14 umieszczono również pozycje maksimum pasma przewodnictwa (gwiazdki), które zostały obliczone za pomocą modelu BAC. CBM odnoszą się do średniej wartości zmierzonych pozycji VBM, która wynosi 2.3 eV poniżej poziomu Fermiego i jest o 0.1 eV poniżej teoretycznego poziomu związanego z As. Uzyskane wyniki pokazują, że niewielka ilość As przesuwa pasmo walencyjne w kierunku poziomu Fermiego, a zmieniając koncentrację Al, możemy modyfikować szerokość pasma wzbronionego.



Rysunek 5.2-14 Interpolacja CBM i VBM w (Al)GaN z VBM wyznaczonymi dla (Al)GaN_{0.994}As_{0.006} (czarne romby) i (Al)GaN (otwarte romby) na podstawie badań XPS. W interpolacji CBM wykorzystano parametr wygięcia 0.7 eV. Niebieska pozioma linia reprezentuje dyskretny poziom związany z As. Szeroki poziomy pasek odpowiada pasmu związanemu z As, który jest utworzony w związkach (Al)GaN_{0.994}As_{0.006}¹⁶⁸.

Wnioski:

1. Przedstawiono własności fizykochemiczne nowego materiału AlGaNA_s bogatego w azot.
2. Potwierdzono potencjał stosowania pierwiastków As i Al do tworzenia nowych półprzewodników III-V krystalizujących strukturze wurcytu.
3. Pokazano, że stosując As i Al można modyfikować pasmo wzbronione GaN, co może znaleźć zastosowanie w inżynierii pasm urządzeń optoelektronicznych na bazie azotku glinowo-galowego.

6 PODSUMOWANIE PRACY I WNIOSKI

Celem niniejszej pracy doktorskiej była charakteryzacja strukturalna i elektryczna związków półprzewodnikowych na bazie azotku galu przy użyciu rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej, mikroskopii sił atomowych oraz pomiarów efektu Halla. Motywacją wyboru analizy takich materiałów jak GaN i AlGaN jest możliwość ich zastosowania w tranzystorach mocy oraz w optoelektronice. Przeprowadzone w ramach doktoratu badania miały na celu optymalizację wzrostu warstw AlGaN z dużą zawartością glinu wraz ze wskazaniem potencjalnych zastosowań otrzymanych wyników w technologii wytwarzania LED. W niniejszej pracy zbadano również materiały na bazie azotku galu rozrzedzane arsenem i wskazano na ich znaczący potencjał aplikacyjny. Opracowana w ramach doktoratu technika czyszczenia powierzchni warstw pozwoliła na prawidłowe badanie własności fizykochemicznych związków GaNAs oraz AlGaNAs, a przeprowadzone analizy wskazały na własności antysurfaktantowe As przy wzroście mikrośłupków GaN.

Pierwsza część pracy dotyczy badań warstw epitaksjalnych o możliwym zastosowaniu w optymalizacji struktur DUV LED. W pierwszym podrozdziale, przy użyciu techniki XPS zbadano właściwości fizykochemiczne p-GaN (0001) zaraz po wzroście MBE i ekspozycji na zanieczyszczenia powietrza, a następnie po zastosowaniu różnych technik czyszczących. Szczególną uwagę poświęcono przesunięciom maksimum pasma walencyjnego, a otrzymane wyniki porównano z obliczeniami teoretycznymi. Pokazano, że obecność zanieczyszczeń tlenu i węgla na powierzchni p-GaN (0001) prowadzi do pojawienia się warstwy inwersyjnej, a całkowite usunięcie O i C jest możliwe dopiero po zastosowaniu technik *in situ*.

Przeprowadzone w ramach doktoratu badania wykazały również istotną zmianę właściwości powierzchniowych materiałów AlN w wyniku oddziaływania adatomów Al z resztkowym strumieniem azotu. Zaprezentowano technikę osadzania niskiego strumienia Al w trybie pulsacyjnym pod koniec procesu, co pozwoliło zmniejszyć chropowatość warstwy AlN, a także wyeliminować niekorzystne wzbogacenie w Al i N. Badania strukturalne i optyczne studni kwantowych wzrastanych na AlN z pulsacyjnym osadzaniem Al oraz tymi hodowanymi na standardowym AlN wykazały, że stosowanie pulsacyjnego osadzania niskiego strumienia Al ma pozytywny wpływ na jakość interfejsów między materiałami AlGaN o różnej zawartości Al.

Zbadano również kinetykę wzrostu AlGa_N hodowanego przy użyciu MBE wspomaganego plazmą w warunkach bogatych w Ga oraz w reżimie kropli Ga. Badania pokazują, że wzrost strumienia Ga wpływa na prawdopodobieństwo inkorporacji Al tylko w reżimie kropli Ga. Zaobserwowano zmniejszenie koncentracji Al w warstwach AlGa_N, ale w różnym stopniu w objętości i na powierzchni. Otrzymane wyniki XPS i HR-XRD wskazały, że powierzchnia wszystkich próbek jest wzbogacona w Ga, ale wyższe wzbogacenie uzyskano w przypadku próbek hodowanych w reżimie kropli Ga. Zastosowanie powierzchni wzbogaconej w Ga może mieć pozytywny wpływ na tworzenie kontaktów elektrycznych do takich warstw.

Zbadano wpływ grubości warstwy gradientowej w strukturze kontaktowej p-AlGa_N na jej własności elektro-transportowe. Otrzymane wyniki obliczeń teoretycznych wskazują, że koncentracja nośników typu p na międzypowierzchni p-GaN/gradient p-AlGa_N maleje wraz ze zwiększaniem grubości warstwy gradientowej. Najwyższą koncentrację dziur otrzymaną z pomiarów Halla i wynoszącą $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ uzyskano dla struktury z grubością warstwy gradientowej równej 50 nm przy równoczesnym zachowaniu niskiej rezystancji próbki (84.9 k Ω) oraz oporu właściwego (1.4 $\Omega \text{ cm}$).

Druga część pracy doktorskiej dotyczy charakteryzacji materiałów GaNAs oraz AlGa_NAs. Na podstawie przeprowadzonych badań strukturalnych wykazano, że arsen może działać jako antysurfaktant, co pozwala na wzrost 12-ściennych mikroslupków GaN. Ukazano możliwe zastosowanie mikroslupków GaN jako ostrza próbnikowego AFM.

W celu uzyskania zgodności między wartościami koncentracji As wyznaczonymi przy użyciu techniki XRD oraz XPS, wprowadzono trzyetapową procedurę oczyszczania próbek GaNAs, pozwalającą na usunięcie z powierzchni utlenionej warstwy As. Pokazano również zwiększenie stabilności temperaturowej pasma zabronionego GaNAs z koncentracją As poniżej 0.6% w porównaniu z GaN.

Przedstawiono także własności fizykochemiczne nowego materiału AlGa_NAs bogatego w azot, krystalizującego w strukturze wurcytu, poddanego trzyetapowej procedurze oczyszczania. Pokazano, że rozrzedzanie As pozwala na modyfikację pasma wzbronionego AlGa_N, co może znaleźć zastosowanie w inżynierii pasm urządzeń optoelektronicznych.

Podsumowując, przedstawione w niniejszej pracy cele zostały zrealizowane, natomiast zaprezentowane analizy wskazują na potencjalne zastosowanie otrzymanych wyników w technologii wytwarzania urządzeń optoelektronicznych.

Z uwagi na realizację przez doktorantkę projektu PRELUDIUM 19 pod tytułem „Zastosowanie gradientowej warstwy kontaktowej AlGaIn w celu uzyskania omowego kontaktu o niskiej rezystywności w emiterach głębokiego UV”, planowana jest dalsza optymalizacja wzrostu takich struktur przy użyciu technik MOVPE oraz MBE, a także zbadanie wpływu jakości strukturalnej podłoża AlN oraz relaksacji całych struktur gradientowych na ich własności elektryczne i strukturalne.

7 DOROBEK NAUKOWY

7.1 PUBLIKACJE

1. E. Gacka, P. Kunicki, P. Łysik, K. Gajewski, P. Ciechanowicz, D. Pucicki, **D. Majchrzak**, T. Gotszalk, T. Piasecki, T. Busani, I.W. Rangelow, D. Hommel, “Novel type of whisker-tip cantilever based on GaN microrods for atomic force microscopy”, under review in *Ultramicroscopy*, **D1**
2. **D. Majchrzak**, S. Gorantla, E. Zdanowicz, A. Pieniążek, J. Serafińczuk, K. Moszak, D. Pucicki, M. Grodzicki, B.J. Kowalski, R. Kudrawiec, D. Hommel, “Detailed surface studies on the reduction of Al incorporation into AlGa_N grown by molecular beam epitaxy in the Ga-droplet regime”, *Vacuum* (2022) 27: 101560, DOI: 10.1016/j.vacuum.2022.111168, Impact factor 3.627, **D2**
3. **D. Majchrzak**, M. Grodzicki, K. Moszak, E. Zdanowicz, J. Serafińczuk, D. Pucicki, R. Kudrawiec, D. Hommel, “Influence of pulsed Al deposition on quality of Al-rich Al(Ga)_N structures grown by molecular beam epitaxy”, *Surf. Interfaces* (2021) 27: 101560, DOI: 10.1016/j.surfin.2021.101560, Impact factor 4.837, **D3**
4. M. Grodzicki, **D. Majchrzak**, E. Zdanowicz, C. Benjamin, P. Ciechanowicz, G. Bell, R. Kudrawiec, D. Hommel, „Band engineering in nitrogen-rich AlGa_NAs quaternary alloys”, *Vacuum* (2021) 189: 110240, DOI: 10.1016/j.vacuum.2021.110240, Impact factor 3.627, **D4**
5. K. Moszak, D. Pucicki, M. Grodzicki, W. Olszewski, **D. Majchrzak**, J. Serafińczuk, S. Gorantla, D. Hommel, “Strong influence of the composition of the AlGa_N underlayer on the GaN cap layer growth and its properties”, *Mater. Sci. Semicond. Process.* (2021) 136: 106125, DOI: 10.1016/j.mssp.2021.106125, Impact factor 3.927, **D5**
6. P. Ciechanowicz, S. Gorantla, P. Michałowski, E. Zdanowicz, J.-G. Rousset, D. Hlushchenko, K. Adamczyk, **D. Majchrzak**, R. Kudrawiec, D. Hommel, “As-induced Growth of Dodecagonal GaN Microrods with Stable a-plane Walls”, *Adv. Opt. Mater.* (2020) 2001348, DOI: 10.1002/adom.202001348, Impact factor 8.286, **D6**
7. **D. Majchrzak**, M. Grodzicki, P. Ciechanowicz, J.-G. Rousset, E. Piskorska-Hommel, D. Hommel, “The influence of native contaminants on the valence band of p-GaN(0001)”, *Acta Phys. Pol. A* (2019) 136(4), DOI: 10.12693/APhysPolA.136.585, Impact factor 0.545, **D7**
8. 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 AlGa_N layers”, *Acta Phys. Pol. A* (2019) 136(4), DOI: 10.12693/APhysPolA.136.589, Impact factor 0.545
9. E. Zdanowicz, P. Ciechanowicz, K. Opolczyńska, **D. Majchrzak**, J.-G. Rousset, E. Piskorska-Hommel, M. Grodzicki, K. Komorowska, J. Serafińczuk, D. Hommel, R. Kudrawiec, „As-related stability of the band gap temperature dependence in N-rich Ga_NAs”, *Appl. Phys. Lett.* (2019) 115: 092106, DOI: 10.1063/1.5110245, Impact factor 3.521, **D8**

10. **D. Majchrzak**, A. Zaleski, A. Morawski, M. Małecka, M. Rindfleisch, D. Gajda, „The Impact of High Pressure, Doping and the Size of Crystalline Boron Grains on Creation of High-Field Pinning Centers in In Situ MgB₂ Wires”, J. Supercond. Nov. Magn. (2019) 32(4): 845, DOI: 10.1007/s10948-018-4791-8, Impact factor 1.13
11. **D. Majchrzak**, A. Zaleski, A. Morawski, M. Małecka, M. Rindfleisch, D. Gajda, „The Influence of High Isostatic Pressure on Critical Current Density in C-Doped MgB₂ Wires”, J. Supercond. Nov. Magn. (2019) 32(5): 1205, DOI: 10.1007/s10948-018-4857-7, Impact factor 1.13

7.2 KONFERENCJE

1. Symposium on Advanced Technologies and Materials (ATAM 2022), Wrocław, Poland, 6-9 September 2022
 - “Optimization of the thickness of the graded AlGa_N:Mg layer to obtain low resistivity ohmic contact in deep UV emitters” – **D. Majchrzak**, L. M. Tran, M. Babij, K. Opołczyńska, W. Olszewski, J. Serafińczuk, D. Hommel (referat, autor prezentujący)
2. 15th International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science, Przegorzały, Poland, 22-25 August 2022
 - “Structural and spectroscopic studies of the influence of Ga flux on the growth of graded p-AlGa_N contact layers” – **D. Majchrzak**, S. Gorantla, D. Hommel, E. Piskorska-Hommel (plakat, współautor) **P.9**
3. 20th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE XX), Stuttgart, Germany, 10-14 July 2022
 - “MOVPE growth of wurzite GaN diluted with As” – W. Olszewski, **D. Majchrzak**, D. Pucicki, J. Serafińczuk, R. Kudrawiec, D. Hommel (plakat, współautor) **ThP22**
4. 50th International School & Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2022", Szczyrk, Poland, 4-10 June 2022
 - “MOVPE growth of wurzite GaN diluted with up to 5% As” – W. Olszewski, **D. Majchrzak**, D. Pucicki, J. Serafińczuk, R. Kudrawiec, D. Hommel (plakat, współautor) **ThPA5**
5. 6th IWC PAN Winter Workshop – Kalatówki, Physics and application of nitride semiconductors, Zakopane, Poland, 24-29 April 2022
 - “Optimization of MBE growth of Al-rich AlGa_N and Mg-doped graded Al_xGa_{1-x}N (x=0.6 to 0) layers” – **D. Majchrzak**, S. Gorantla, E. Zdanowicz, W. Olszewski, J. Serafińczuk, D. Pucicki, R. Kudrawiec, D. Hommel (referat, autor prezentujący)

6. 49th International School & Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2021", Szczyrk, Poland, 6-10 September 2021
 - "Reduction of Al incorporation into AlGa_N layers grown by molecular beam epitaxy in Ga-droplet regime" – **D. Majchrzak**, M. Grodzicki, P.P. Michałowski, K. Moszak, W. Olszewski, D. Hommel (plakat, autor prezentujący) **TuP2.6**
 - "AlGa_N composition correction under variable ammonia flow and pressure conditions in MOVPE reactor" – K. Moszak, W. Olszewski, **D. Majchrzak**, D. Pucicki, J. Osiecki, J. Serafińczuk, D. Hommel (plakat, współautor) **ThP2.3**

7. 48th International School & Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2019", Szczyrk, Poland, 10-14 June 2019
 - "The influence of native oxides on physicochemical properties of p-type GaN(0001) and N-rich GaNAs(0001) surface" – **D. Majchrzak**, M. Grodzicki, P. Ciechanowicz, E. Piskorska-Hommel, J.-G. Rousset, D. Hommel (plakat, autor prezentujący) **MoB8**
 - "Modulated ammonia flow-low temperature AlN buffer LP-MOVPE growth for high quality AlGa_N layers" – K. Moszak, D. Pucicki, W. Olszewski, J. Serafińczuk, **D. Majchrzak**, D. Hommel (plakat, współautor) **MoB9**

8. 13th International Conference on Nitride Semiconductors 2019 (ICNS-13), Bellevue, Washington, Seattle's Eastside, 7-12 July 2019
 - "P-Doped GaMnN(As) Epitaxial Layers with High Mn Concentration Grown by MBE" – E. Piskorska-Hommel, J. Serafińczuk, M. Grodzicki, **D. Majchrzak**, J.-G. Rousset, D. Hommel (plakat, współautor) **GP01.20**

9. 4th International Workshop on Ultraviolet Materials and Devices (IWUMD-IV), St.Petersburg, Russia, 8-13 September 2019
 - "Optical properties of (Al)Ga_NAs alloys and quantum wells dedicated for UV emitters" – R. Kudrawiec, E. Zdanowicz, P. Ciechanowicz, K. Opołczyńska, **D. Majchrzak**, J.-G. Rousset, E. Piskorska-Hommel, M. Grodzicki, K. Komorowska, D. Hommel (plakat, współautor) **Tu-11p**

7.3 PROJEKTY

Kierownik w granie PRELUDIUM 19 (nr 2020/37/N/ST3/02248) o temacie: „Zastosowanie gradientowej warstwy kontaktowej AlGaN w celu uzyskania omowego kontaktu o niskiej rezystywności w emiterach głębokiego UV”. Okres trwania projektu: 17.05.2021-16.05.2024.

8 LITERATURA

1. Yao, T. & Hong, S.-K. *Oxide and Nitride Semiconductors: Processing, Properties, and Applications*. (Springer Science & Business Media, 2009).
2. Morkoç, H. *et al.* Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies. *J. Appl. Phys.* **76**, 1363–1398 (1994).
3. Schubert, E. F. *Light-Emitting Diodes*. (Cambridge University Press, 2006). doi:10.1017/CBO9780511790546.
4. Prelas, M. A., Gielisse, P., Popovici, G., Spitsyn, B. V. & Stacy, T. *Wide Band Gap Electronic Materials*. (Springer Science & Business Media, 2012).
5. Zhang, M., Bhattacharya, P., Guo, W. & Banerjee, A. Mg doping of GaN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy under nitrogen-rich conditions. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 132103 (2010).
6. Monemar, B. *et al.* Evidence for Two Mg Related Acceptors in GaN. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 235501 (2009).
7. Li, S. *et al.* Polarization induced hole doping in graded Al_xGa_{1-x}N (x = 0.7 ~ 1) layer grown by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 062108 (2013).
8. Kozodoy, P., Hansen, M., DenBaars, S. P. & Mishra, U. K. Enhanced Mg doping efficiency in Al_{0.2}Ga_{0.8}N/GaN superlattices. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3681–3683 (1999).
9. Zhang, L. *et al.* Theoretical study of polarization-doped GaN-based light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 101110 (2011).
10. Reshchikov, M. A. & Morkoç, H. Luminescence properties of defects in GaN. *J. Appl. Phys.* **97**, 061301 (2005).
11. Green, D. S. *et al.* Polarity control during molecular beam epitaxy growth of Mg-doped GaN. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.* **21**, 1804–1811 (2003).
12. Terminology: LED efficiency. *LEDs Magazine*
<https://www.ledsmagazine.com/home/article/16701295/terminology-led-efficiency> (2005).

13. Pulli, T. *et al.* Advantages of white LED lamps and new detector technology in photometry. *Light Sci. Appl.* **4**, e332 (2015).
14. Yoo, M. C., Park, M. Y., Kang, S. K., Cho, H. D. & Lee, J. W. Growth and p-type doping of GaN on c-plane sapphire by nitrogen plasma-assisted molecular beam epitaxy. *J. Cryst. Growth* **175–176**, 100–106 (1997).
15. Molnar, R. J., Singh, R. & Moustakas, T. D. Blue-violet light emitting gallium nitride p-n junctions grown by electron cyclotron resonance-assisted molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 268–270 (1995).
16. Johnson, M. A. L. *et al.* MBE growth and properties of GaN and Al_xGa_{1-x}N on GaN/SiC substrates. *J. Electron. Mater.* **25**, 793–797 (1996).
17. Hall, R. N., Fenner, G. E., Kingsley, J. D., Soltys, T. J. & Carlson, R. O. Coherent Light Emission From GaAs Junctions. *Phys. Rev. Lett.* **9**, 366–368 (1962).
18. Grimmeiss, H. G. & Scholz, H. Efficiency of recombination radiation in GaP. *Phys. Lett.* **8**, 233–235 (1964).
19. Wolff, G. A., Hebert, R. A. & Broder, J. D. Electroluminescence of GaP. *Phys. Rev.* **100**, 1144–1145 (1955).
20. Holt, D. A., Alfrey, G. F. & Wiggins, C. S. Grain Boundaries and Electroluminescence in Gallium Phosphide. *Nature* **181**, 109 (1958).
21. Starkiewicz, J. & Allen, J. W. Injection electroluminescence at p-n junctions in zinc-doped gallium phosphide. *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 881–884 (1962).
22. Quist, T. M. *et al.* SEMICONDUCTOR MASER OF GaAs. *Appl. Phys. Lett.* **1**, 3 (1962).
23. Pankove, J. I. Tunneling-Assisted Photon Emission in Gallium Arsenide p-n Junctions. *Phys. Rev. Lett.* **9**, 283–285 (1962).

24. Gershenzon, M. & Mikulyak, R. M. Electroluminescence at p-n Junctions in Gallium Phosphide. *J. Appl. Phys.* **32**, 1338–1348 (1961).
25. Katayama, K. & Nakamura, T. Degradation mechanism limiting the lifetime of ZnSe-based white light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **95**, 3576–3581 (2004).
26. Dingle, R., Sell, D. D., Stokowski, S. E. & Ilegems, M. Absorption, Reflectance, and Luminescence of GaN Epitaxial Layers. *Phys. Rev. B* **4**, 1211–1218 (1971).
27. Sano, M. & Aoki, M. Epitaxial Growth of Undoped and Mg-Doped GaN. *Jpn. J. Appl. Phys.* **15**, 1943 (1976).
28. Pankove, J. I., Duffy, M. T., Miller, E. A. & Berkeyheiser, J. E. Luminescence of insulating Be-doped and Li-doped GaN. *J. Lumin.* **8**, 89–93 (1973).
29. Maruska, H. p., Stevenson, D. a. & Pankove, J. i. Violet luminescence of Mg-doped GaN. *Appl. Phys. Lett.* **22**, 303–305 (1973).
30. Grimmeiss, H. G. & Monemar, B. Low-Temperature Luminescence of GaN. *J. Appl. Phys.* **41**, 4054–4058 (1970).
31. Amano, H., Sawaki, N., Akasaki, I. & Toyoda, Y. Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer. *Appl. Phys. Lett.* **APLCLASS2019**, 353–355 (1998).
32. Nakamura, S. GaN Growth Using GaN Buffer Layer. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1705 (1991).
33. Amano, H. *et al.* Electron beam effects on blue luminescence of zinc-doped GaN. *J. Lumin.* **40–41**, 121–122 (1988).
34. Amano, H., Kito, M., Hiramatsu, K. & Akasaki, I. P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI). *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112 (1989).
35. Nakamura, S., Mukai, T., Senoh, M. & Iwasa, N. Thermal Annealing Effects on P-Type Mg-Doped GaN Films. *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L139 (1992).

36. Itoh, K., Kawamoto, T., Amano, H., Hiramatsu, K. & Akasaki, I. Metalorganic Vapor Phase Epitaxial Growth and Properties of GaN/Al_{0.1}Ga_{0.9}N Layered Structures. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 1924 (1991).
37. Nakamura, S., Senoh, M. & Mukai, T. P-GaN/N-InGaN/N-GaN Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L8 (1993).
38. Nakamura, S., Mukai, T. & Senoh, M. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1687–1689 (1994).
39. Kneissl, M. & Rass, J. *III-Nitride Ultraviolet Emitters: Technology and Applications*. (Springer, 2015).
40. Hirayama, H. Quaternary InAlGaN-based high-efficiency ultraviolet light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **97**, 091101 (2005).
41. Hirayama, H., Maeda, N., Fujikawa, S., Toyoda, S. & Kamata, N. Recent progress and future prospects of AlGaN-based high-efficiency deep-ultraviolet light-emitting diodes. *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 100209 (2014).
42. Nagasawa, Y. & Hirano, A. A Review of AlGaN-Based Deep-Ultraviolet Light-Emitting Diodes on Sapphire. *Appl. Sci.* **8**, 1264 (2018).
43. Han, J. *et al.* AlGaN/GaN quantum well ultraviolet light emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1688–1690 (1998).
44. Nishida, T., Saito, H. & Kobayashi, N. Efficient and high-power AlGaN-based ultraviolet light-emitting diode grown on bulk GaN. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 711–712 (2001).
45. Kinoshita, A., Hirayama, H., Ainoya, M., Aoyagi, Y. & Hirata, A. Room-temperature operation at 333 nm of Al_{0.03}Ga_{0.97}N/Al_{0.25}Ga_{0.75}N quantum-well light-emitting diodes with Mg-doped superlattice layers. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 175–177 (2000).
46. Sun, W. *et al.* Continuous Wave Milliwatt Power AlGaN Light Emitting Diodes at 280 nm. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L1419 (2004).

47. Adivarahan, V. *et al.* High-efficiency 269 nm emission deep ultraviolet light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4762–4764 (2004).
48. Adivarahan, V. *et al.* 250nmAlGa_N light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2175–2177 (2004).
49. Taniyasu, Y., Kasu, M. & Makimoto, T. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres. *Nature* **441**, 325–328 (2006).
50. Mino, T., Hirayama, H., Takano, T., Noguchi, N. & Tsubaki, K. Highly-uniform 260 nm-band AlGa_N-based deep-ultraviolet light-emitting diodes developed by 2-inch×3 MOVPE system. *Phys. Status Solidi C* **9**, 749–752 (2012).
51. Ban, K. *et al.* Internal Quantum Efficiency of Whole-Composition-Range AlGa_N Multiquantum Wells. *Appl. Phys. Express* **4**, 052101 (2011).
52. Iida, K. *et al.* 350.9 nm UV Laser Diode Grown on Low-Dislocation-Density AlGa_N. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L499 (2004).
53. Hirayama, H., Yatabe, T., Noguchi, N., Ohashi, T. & Kamata, N. 231–261nm AlGa_N deep-ultraviolet light-emitting diodes fabricated on AlN multilayer buffers grown by ammonia pulse-flow method on sapphire. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 071901 (2007).
54. Shatalov, M. *et al.* High power AlGa_N ultraviolet light emitters. *Semicond. Sci. Technol.* **29**, 084007 (2014).
55. Nagamatsu, K. *et al.* Effect of c-plane sapphire misorientation on the growth of AlN by high-temperature MOVPE. *Phys. Status Solidi C* **5**, 3048–3050 (2008).
56. Hirayama, H. *et al.* 222–282 nm AlGa_N and InAlGa_N-based deep-UV LEDs fabricated on high-quality AlN on sapphire. *Phys. Status Solidi A* **206**, 1176–1182 (2009).
57. Nakano, K. *et al.* Epitaxial lateral overgrowth of AlN layers on patterned sapphire substrates. *Phys. Status Solidi A* **203**, 1632–1635 (2006).

58. Hwang, S. *et al.* 276 nm Substrate-Free Flip-Chip AlGa_N Light-Emitting Diodes. *Appl. Phys. Express* **4**, 032102 (2011).
59. Kim, M. *et al.* AlGa_N-Based Deep Ultraviolet Light-Emitting Diodes Fabricated on Patterned Sapphire Substrates. *Appl. Phys. Express* **4**, 092102 (2011).
60. Bondokov, R. T. *et al.* Large-area AlN substrates for electronic applications: An industrial perspective. *J. Cryst. Growth* **310**, 4020–4026 (2008).
61. Collazo, R. *et al.* On the origin of the 265 nm absorption band in AlN bulk crystals. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 191914 (2012).
62. Iga, K., Uenohara, H. & Koyama, F. Electron reflectance of multiquantum barrier (MQB). *Electron. Lett.* **22**, 1008 (1986).
63. Kishino, K., Kikuchi, A., Kaneko, Y. & Nomura, I. Enhanced carrier confinement effect by the multiquantum barrier in 660 nm GaInP/AlInP visible lasers. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1822–1824 (1991).
64. Liu, Z. *et al.* Analysis of Photoluminescence Thermal Quenching: Guidance for the Design of Highly Effective p-type Doping of Nitrides. *Sci. Rep.* **6**, 32033 (2016).
65. Liu, Z. *et al.* Impurity resonant state p-doping layer for high-efficiency nitride-based light-emitting diodes. *Semicond. Sci. Technol.* **33**, 114004 (2018).
66. Simon, J., Protasenko, V., Lian, C., Xing, H. & Jena, D. Polarization-Induced Hole Doping in Wide-Band-Gap Uniaxial Semiconductor Heterostructures. *Science* **327**, 60–64 (2010).
67. Ahmad, A. *et al.* Polarization doping—Ab initio verification of the concept: Charge conservation and nonlocality. *J. Appl. Phys.* **132**, 064301 (2022).
68. Zhang, L. *et al.* Three-dimensional hole gas induced by polarization in (0001)-oriented metal-face III-nitride structure. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 062103 (2010).
69. Bhushan, B., Luo, D., Schricker, S. R., Sigmund, W. & Zauscher, S. *Handbook of Nanomaterials Properties*. (Springer Science & Business Media, 2014).

70. Hiroki, M. & Kumakura, K. Ohmic contact to AlN:Si using graded AlGa_N contact layer. *Appl. Phys. Lett.* **115**, 192104 (2019).
71. Dreyer, C. E., Janotti, A., Van de Walle, C. G. & Vanderbilt, D. Correct Implementation of Polarization Constants in Wurtzite Materials and Impact on III-Nitrides. *Phys. Rev. X* **6**, 021038 (2016).
72. Pelá, R. R. *et al.* Accurate band gaps of AlGa_N, InGa_N, and AlInN alloys calculations based on LDA-1/2 approach. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 151907 (2011).
73. Shan, W. *et al.* Dependence of the fundamental band gap of Al_xGa_{1-x}N on alloy composition and pressure. *J. Appl. Phys.* **85**, 8505–8507 (1999).
74. Wu, J. *et al.* Valence band hybridization in N -rich $\text{GaN}_{1-x}\text{As}_x$ alloys. *Phys. Rev. B* **70**, 115214 (2004).
75. Novikov, S. V. *et al.* Molecular beam epitaxy of crystalline and amorphous GaN layers with high As content. *J. Cryst. Growth* **311**, 3417–3422 (2009).
76. Novikov, S. V. *et al.* Temperature Dependence of the Miscibility Gap on the GaN-Rich Side of the Ga–N–As System. *Phys. Status Solidi B* **228**, 223–225 (2001).
77. Daudin, B. & Mariette, H. Method for preparing a semiconductor. (2011).
78. Hoerni, J. A. Method of manufacturing semiconductor devices. (1962).
79. Brudnyi, V. N. Gallium Nitride: Charge Neutrality Level and Interfaces. *Russ. Phys. J.* **58**, 1613–1618 (2016).
80. Grodzicki, M., Moszak, K., Hommel, D. & Bell, G. R. Bistable Fermi level pinning and surface photovoltage in GaN. *Appl. Surf. Sci.* **533**, 147416 (2020).
81. Novikov, S. V. *et al.* Growth by molecular beam epitaxy of amorphous and crystalline GaNAs alloys with band gaps from 3.4 to 0.8eV for solar energy conversion devices. *J. Cryst. Growth* **323**, 60–63 (2011).

82. Yu, K. M. *et al.* Highly mismatched crystalline and amorphous GaN_{1-x}As_x alloys in the whole composition range. *J. Appl. Phys.* **106**, 103709 (2009).
83. Yu, K. M. *et al.* Non-equilibrium GaNAs alloys with band gap ranging from 0.8-3.4 eV. *Phys. Status Solidi C* **7**, 1847–1849 (2010).
84. Walukiewicz, W. *et al.* Electronic Band Structure of Highly Mismatched Semiconductor Alloys. in *Dilute III-V Nitride Semiconductors and Material Systems: Physics and Technology* (ed. Erol, A.) 65–89 (Springer, 2008). doi:10.1007/978-3-540-74529-7_3.
85. Shan, W. *et al.* Reduction of band-gap energy in GaNAs and AlGaNA_s synthesized by N⁺ implantation. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1410–1412 (1999).
86. Kolhatkar, G. *et al.* Al-enhanced N incorporation in GaNAs alloys grown by chemical beam epitaxy. *J. Cryst. Growth* **380**, 256–260 (2013).
87. Kolhatkar, G. *et al.* Growth optimization and optical properties of AlGaNA_s alloys. *J. Appl. Phys.* **115**, 163513 (2014).
88. Kolhatkar, G. *et al.* Electrical and structural properties of AlGaNA_s alloys grown by chemical beam epitaxy. *Phys. Status Solidi B* **253**, 918–922 (2016).
89. Bubern, H. & Rivière, J. C. Electron Detection. in *Surface and Thin Film Analysis* 6–32 (John Wiley & Sons, Ltd, 2002). doi:10.1002/3527600167.ch2.1.
90. Seah, M. P. & Dench, W. A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surf. Interface Anal.* **1**, 2–11 (1979).
91. Moszak, K. *et al.* Growth and properties of the GaN cap layer strongly influenced by the composition of the underlying AlGaN. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **136**, 106125 (2021).
92. Scofield, J. H. THEORETICAL PHOTOIONIZATION CROSS SECTIONS FROM 1 TO 1500 keV. 375.
93. Reilman, R. F., Msezane, A. & Manson, S. T. Relative intensities in photoelectron spectroscopy of atoms and molecules. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **8**, 389–394 (1976).

94. Binnig, G., Quate, C. F. & Gerber, Ch. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930–933 (1986).
95. Atomic force microscopy of liquid-covered surfaces: Atomic resolution images: Applied Physics Letters: Vol 51, No 7. <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.98374>.
96. Burnham, N. A., Dominguez, D. D., Mowery, R. L. & Colton, R. J. Probing the surface forces of monolayer films with an atomic-force microscope. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1931–1934 (1990).
97. Low-temperature atomic force microscopy: Review of Scientific Instruments: Vol 59, No 6. <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1139788>.
98. PPMS_Horizontal_rotator_manual_B0.pdf. at https://www.mrfn.org/sites/mrfn.org/files/instrument/PPMS_Horizontal_rotator_manual_B0.pdf.
99. Hall, E. H. On a New Action of the Magnet on Electric Currents. *Am. J. Math.* **2**, 287–292 (1879).
100. Alloul, H. Electron Transport in Solids. in *Introduction to the Physics of Electrons in Solids* (ed. Alloul, H.) 99–143 (Springer, 2011). doi:10.1007/978-3-642-13565-1_4.
101. Hurd, C. M. Introduction. in *The Hall Effect in Metals and Alloys* (ed. Hurd, C. M.) 1–4 (Springer US, 1972). doi:10.1007/978-1-4757-0465-5_1.
102. Tripathy, S. *et al.* Electronic and vibronic properties of Mg-doped GaN: The influence of etching and annealing. *J. Appl. Phys.* **91**, 3398–3407 (2002).
103. Sun, J. *et al.* p-GaN surface treatments for metal contacts. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 415–417 (2000).
104. Pearton, S. J., Zolper, J. C., Shul, R. J. & Ren, F. GaN: Processing, defects, and devices. *J. Appl. Phys.* **86**, 1–78 (1999).
105. King, S. W. *et al.* Cleaning of AlN and GaN surfaces. *J. Appl. Phys.* **84**, 5248–5260 (1998).
106. Hunt, R. W. *et al.* Electronic structure, surface composition and long-range order in GaN. *Phys. B Condens. Matter* **185**, 415–421 (1993).
107. Eller, B. S., Yang, J. & Nemanich, R. J. Electronic surface and dielectric interface states on GaN and AlGaN. *J. Vac. Sci. Technol. A* **31**, 050807 (2013).

108. Jang, H. W. & Lee, J.-L. Effect of Cl₂ Plasma Treatment on Metal Contacts to n-Type and p-Type GaN. *J. Electrochem. Soc.* **150**, G513–G519 (2003).
109. Waki, I. *et al.* The Effect of Surface Cleaning by Wet Treatments and Ultra High Vacuum Annealing for Ohmic Contact Formation of P-Type GaN. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 4451 (2000).
110. Majchrzak, D. *et al.* The Influence of Oxygen and Carbon Contaminants on the Valence Band of p-GaN(0001). *Acta Phys. Pol. A* **136**, 585–588 (2019).
111. Waldrop, J. R. & Grant, R. W. Measurement of AlN/GaN (0001) heterojunction band offsets by x-ray photoemission spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2879–2881 (1996).
112. Grodzicki, M., Mazur, P. & Ciszewski, A. Changes of electronic properties of p-GaN(0 0 0 1) surface after low-energy N⁺-ion bombardment. *Appl. Surf. Sci.* **440**, 547–552 (2018).
113. Segev, D. & Walle, C. G. V. Origins of Fermi-level pinning on GaN and InN polar and nonpolar surfaces. *EPL Europhys. Lett.* **76**, 305 (2006).
114. Van de Walle, C. G. & Segev, D. Microscopic origins of surface states on nitride surfaces. *J. Appl. Phys.* **101**, 081704 (2007).
115. Long, J. P. & Bermudez, V. M. Band bending and photoemission-induced surface photovoltages on clean n- and p-GaN (0001) surfaces. *Phys. Rev. B* **66**, 121308 (2002).
116. Janicki, Ł. *et al.* Contactless electroreflectance studies of the Fermi level position at the air/GaN interface: Bistable nature of the Ga-polar surface. *Appl. Surf. Sci.* **396**, 1657–1666 (2017).
117. Nechaev, D. V. *et al.* Control of threading dislocation density at the initial growth stage of AlN on c-sapphire in plasma-assisted MBE. *J. Cryst. Growth* **378**, 319–322 (2013).
118. Jain, R. *et al.* Migration enhanced lateral epitaxial overgrowth of AlN and AlGa_N for high reliability deep ultraviolet light emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 051113 (2008).
119. Takigawa, S. *et al.* Growth of Droplet-Free AlGa_N Buffer Layer with +c Polarity by Molecular Beam Epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 952 (2004).

120. Teraguchi, N. *et al.* Growth of AlN films on SiC substrates by RF-MBE and RF-MEE. *J. Cryst. Growth* **230**, 392–397 (2001).
121. Jmerik, V. N. *et al.* Structural and optical properties of PA MBE AlGaN quantum well heterostructures grown on c-Al₂O₃ by using flux- and temperature-modulated techniques. *J. Mater. Res.* **30**, 2871–2880 (2015).
122. Chen, Z. *et al.* Pulsed lateral epitaxial overgrowth of aluminum nitride on sapphire substrates. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 081905 (2006).
123. Majchrzak, D. *et al.* Influence of pulsed Al deposition on quality of Al-rich Al(Ga)N structures grown by molecular beam epitaxy. *Surf. Interfaces* **27**, 101560 (2021).
124. Namkoong, G., Doolittle, W. A. & Brown, A. S. Incorporation of Mg in GaN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 4386–4388 (2000).
125. Iliopoulos, E. & Moustakas, T. D. Growth kinetics of AlGaN films by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 295–297 (2002).
126. McSkimming, B. M., Chaix, C. & Speck, J. S. High active nitrogen flux growth of GaN by plasma assisted molecular beam epitaxy. *J. Vac. Sci. Technol. A* **33**, 05E128 (2015).
127. Vijaya, G. K., Freundlich, A., Tang, D. & Smith, D. J. MBE growth of sharp interfaces in dilute-nitride quantum wells with improved nitrogen-plasma design. *J. Vac. Sci. Technol. B* **33**, 031209 (2015).
128. Motamedi, P. & Cadien, K. XPS analysis of AlN thin films deposited by plasma enhanced atomic layer deposition. *Appl. Surf. Sci.* **315**, 104–109 (2014).
129. Liao, H. M., Sodhi, R. N. S. & Coyle, T. W. Surface composition of AlN powders studied by x-ray photoelectron spectroscopy and bremsstrahlung-excited Auger electron spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 2681–2686 (1993).

130. García-Méndez, M., Morales-Rodríguez, S., Shaji, S., Krishnan, B. & Bartolo-Pérez, P. STRUCTURAL PROPERTIES OF AlN FILMS WITH OXYGEN CONTENT DEPOSITED BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING: XRD AND XPS CHARACTERIZATION. *Surf. Rev. Lett.* **18**, 23–31 (2011).
131. Zhang, Y. Characterization of as-received hydrophobic treated AlN powder using XPS. *J. Mater. Sci. Lett.* **21**, 1603–1605 (2002).
132. Zhang, J. *et al.* Bipolar resistive switching properties of AlN films deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition. *Appl. Surf. Sci.* **315**, 110–115 (2014).
133. Rosenberger, L., Baird, R., McCullen, E., Auner, G. & Shreve, G. XPS analysis of aluminum nitride films deposited by plasma source molecular beam epitaxy. *Surf. Interface Anal.* **40**, 1254–1261 (2008).
134. Costales, A., Blanco, M. A., Martín Pendás, Á., Kandalam, A. K. & Pandey, R. Chemical Bonding in Group III Nitrides. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 4116–4123 (2002).
135. Serafińczuk, J. *et al.* Determination of dislocation density in GaN/sapphire layers using XRD measurements carried out from the edge of the sample. *J. Alloys Compd.* **825**, 153838 (2020).
136. Gladysiewicz, M., Rudzinski, M., Hommel, D. & Kudrawiec, R. Emission and material gain spectra of polar compressive strained AlGaIn quantum wells grown on virtual AlGaIn substrates: Tuning emission wavelength and mixing TE and TM mode of light polarization. *Semicond. Sci. Technol.* **33**, 075003 (2018).
137. Reshchikov, M. A. & Morkoç, H. Luminescence properties of defects in GaN. *J. Appl. Phys.* **97**, 061301 (2005).
138. Zhao, D. G. *et al.* Effect of Al incorporation on the AlGaIn growth by metalorganic chemical vapor deposition. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 2452–2455 (2006).
139. Jenny, J. R., Van Nostrand, J. E. & Kaspi, R. The effect of Al on Ga desorption during gas source-molecular beam epitaxial growth of AlGaIn. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 85–87 (1998).

140. Dinh, D. V., Hu, N., Honda, Y., Amano, H. & Pristovsek, M. Aluminium incorporation in polar, semi- and non-polar AlGa_N layers: a comparative study of x-ray diffraction and optical properties. *Sci. Rep.* **9**, 15802 (2019).
141. Elsass, C. R. *et al.* Influence of Ga flux on the growth and electron transport properties of AlGa_N/Ga_N heterostructures grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *J. Cryst. Growth* **233**, 709–716 (2001).
142. Mayboroda, I. O. *et al.* Growth of AlGa_N under the conditions of significant gallium evaporation: Phase separation and enhanced lateral growth. *J. Appl. Phys.* **122**, 105305 (2017).
143. Shirazi-HD, M. *et al.* Kinetic instability of AlGa_N alloys during MBE growth under metal-rich conditions on m-plane Ga_N miscut towards the -c axis. *J. Appl. Phys.* **123**, 161581 (2018).
144. Majchrzak, D. *et al.* Detailed surface studies on the reduction of Al incorporation into AlGa_N grown by molecular beam epitaxy in the Ga-droplet regime. *Vacuum* **202**, 111168 (2022).
145. Motyka, M. *et al.* Investigations of Ga_N surface quantum well in AlGa_N/Ga_N transistor heterostructures by contactless electroreflectance spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 231912 (2006).
146. Gladysiewicz, M. & Kudrawiec, R. Quantum Confinement in Thin Ga_N Cap Layers Deposited on AlGa_N/Ga_N Heterostructures: The Issue of Polar Surface Quantum Well. *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 08JL05 (2013).
147. Harrison, W. A. *Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond.* (Freeman, 1980).
148. Honig, R. E. & Kramer, D. A. *Vapor Pressure Data for the Solid and Liquid Elements.* (RCA Laboratories, David Sarnoff Research Center, 1969).
149. Fan, Z. Y. & Newman, N. Experimental determination of the rates of decomposition and cation desorption from Al_N surfaces. *Mater. Sci. Eng. B* **87**, 244–248 (2001).

150. He, L. *et al.* Gallium desorption kinetics on (0001) GaN surface during the growth of GaN by molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 071901 (2006).
151. Ciechanowicz, P. *et al.* Arsenic-Induced Growth of Dodecagonal GaN Microrods with Stable a-Plane Walls. *Adv. Opt. Mater.* **9**, 2001348 (2021).
152. Tan, I., Snider, G. L., Chang, L. D. & Hu, E. L. A self-consistent solution of Schrödinger–Poisson equations using a nonuniform mesh. *J. Appl. Phys.* **68**, 4071–4076 (1990).
153. Wagner, R. S. & Ellis, W. C. VAPOR-LIQUID-SOLID MECHANISM OF SINGLE CRYSTAL GROWTH. *Appl. Phys. Lett.* **4**, 89–90 (1964).
154. Wacaser, B. A. *et al.* Preferential Interface Nucleation: An Expansion of the VLS Growth Mechanism for Nanowires. *Adv. Mater.* **21**, 153–165 (2009).
155. Kuykendall, T. *et al.* Crystallographic alignment of high-density gallium nitride nanowire arrays. *Nat. Mater.* **3**, 524–528 (2004).
156. Tourbot, G. *et al.* Structural and optical properties of InGaN/GaN nanowire heterostructures grown by PA-MBE. *Nanotechnology* **22**, 075601 (2011).
157. Waag, A. *et al.* The nanorod approach: GaN NanoLEDs for solid state lighting. *Phys. Status Solidi C* **8**, 2296–2301 (2011).
158. Kikuchi, A., Kawai, M., Tada, M. & Kishino, K. InGaN/GaN Multiple Quantum Disk Nanocolumn Light-Emitting Diodes Grown on (111) Si Substrate. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L1524 (2004).
159. Li, S. & Waag, A. GaN based nanorods for solid state lighting. *J. Appl. Phys.* **111**, 071101 (2012).
160. AlOtaibi, B. *et al.* High efficiency photoelectrochemical water splitting and hydrogen generation using GaN nanowire photoelectrode. *Nanotechnology* **24**, 175401 (2013).
161. Uesugi, K., Suemune, I., Hasegawa, T., Akutagawa, T. & Nakamura, T. Temperature dependence of band gap energies of GaAsN alloys. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1285–1287 (2000).

162. Suemune, I., Uesugi, K. & Walukiewicz, W. Role of nitrogen in the reduced temperature dependence of band-gap energy in GaNAs. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3021–3023 (2000).
163. Zdanowicz, E. *et al.* As-related stability of the band gap temperature dependence in N-rich GaNAs. *Appl. Phys. Lett.* **115**, 092106 (2019).
164. Crist, B. V. Handbooks of Monochromatic XPS Spectra. **1**, 331.
165. Alberi, K. *et al.* Valence-band anticrossing in mismatched III-V semiconductor alloys. *Phys. Rev. B* **75**, 045203 (2007).
166. Urbach, F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Phys. Rev.* **92**, 1324–1324 (1953).
167. Vurgaftman, I. & Meyer, J. R. Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. *J. Appl. Phys.* **94**, 3675–3696 (2003).
168. Grodzicki, M. *et al.* Band engineering in nitrogen-rich AlGaNA quaternary alloys. *Vacuum* **189**, 110240 (2021).