

BADANIE HETEROSTRUKTUR ZWIĄZKÓW $A^{III}N$ ZAWIERAJĄCYCH WARSTWY ULTRACIENKIE

Marek Wójcik¹, Jarosław Gaca¹, Andrzej Tuross¹, Włodzimierz Strupiński¹,
Piotr Caban^{1,3}, Jolanta Borysiuk¹, A.P. Pathak², N. Sathish²

Niedopasowanie sieciowe pomiędzy szafirowym podłożem i warstwą epitaksjalną GaN prowadzi do powstawania naprężeń i dyslokacji niedopasowania. Jest ono także główną przyczyną trudności, na jakie napotyka wzrost epitaksjalny warstw związków $A^{III}N$. Próby rozwiązania tego problemu polegają m.in. na stosowaniu warstwy buforowej [1-3]. Niekiedy może ona zawierać supersieć o bardzo krótkiej fali modulacji składu chemicznego, która obniża gęstość dyslokacji, a także poprawia strukturę docelowej warstwy epitaksjalnej [4-5]. W artykule prezentowane są wyniki badań systemów epitaksjalnych związków $A^{III}N$, odkładanych na podłożu szafirowym o orientacji 001, dotyczące struktury warstw AlN, AlGaIn oraz GaN o bardzo małej grubości, a także cech budowy krystalicznej warstwy buforowej i jej wpływu na wzrost i strukturę docelowej warstwy epitaksjalnej GaN.

Słowa kluczowe: heterostruktura, AlInN, warstwa buforowa, XRD

1. PODSTAWY TEORETYCZNE

Określanie profilu składu chemicznego heterostruktur polega na porównywaniu eksperymentalnego rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego z profilem obliczonym na podstawie założonego modelu. Jeżeli oba profile są dobrze dopasowane, to

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, e-mail: marek.wojcik@itme.edu.pl

² School of Physics, University of Hyderabad, Hyderabad, India

³ Institute of Microelectronics and Optoelectronics, Warsaw University of Technology, Koszykowa 75, 00-662 Warsaw

uprawnione jest wnioskowanie, że realna struktura kryształu niewiele różni się od struktury opisanej teoretycznie.

Teoria pozwalająca wyprowadzić równania propagacji pól falowych w kryształach to dynamiczna teoria dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Została ona rozwinięta niezależnie przez Lauego i Darwina. W teorii Lauego równania Maxwella dla ośrodka ciągłego przekształcane są do postaci równań Takagi – Taupina [6-7], uwzględniających okresowość kryształu, co pozwala na zapisanie potencjału rozpraszającego za pomocą funkcji Blocha. W teorii Darwina [9, 10, 12] zakłada się, że kryształ jest dyskretnym zbiorem płaszczyzn atomowych. Rozpatruje się także wielokrotne odbicia promieni rentgenowskich, co prowadzi do uwzględniania zjawiska ekstynkcji.

Ze względu na łatwość z jaką można modelować kryształ wielowarstwowy i na możliwość do osiągnięcia dokładności określenia jego składu chemicznego, do opracowania algorytmów obliczeniowych wykorzystano dynamiczną teorię dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w ujęciu darwinowskim [11].

Znane z literatury metody symulacyjne zastosowane do analizy kształtu pojedynczego pików dyfrakcyjnych umożliwiają także wyznaczanie takich parametrów strukturalnych, jak długość korelacji wzrostu kolumnowego [12], czy gęstość dyslokacji [13-14]. We wspomnianych analitycznych metodach wykorzystuje się [15-16] zależność pomiędzy kształtem refleksu i ważnymi własnościami struktury krystalicznej, polegającą na tym, że niewielka długość korelacji wzrostu kolumnowego powoduje, że profil refleksu może być opisany funkcją Cauchy'ego, natomiast wzajemne dezorientacje bloków powodują zmianę kształtu pików na gaussowski. Jeżeli oba zjawiska to znaczy zarówno mała długość korelacji wzrostu kolumnowego jak i dezorientacja bloków występują jednocześnie, to wówczas profil refleksu jest splotem profilu gaussowskiego – $G(\theta)$ z profilem Cauchy'ego – $C(\theta)$ i przybliżony jest funkcją pseudo – Voita – $P(\theta)$ w następujący sposób:

$$P(\theta) = I_0 [\eta C(\theta) + (1 - \eta) G(\theta)] \quad (1)$$

gdzie: I_0 jest czynnikiem skalującym wysokość refleksu, η parametrem funkcji pseudo Voita, który może przyjmować wartości z przedziału $0 \leq \eta \leq 1$, a θ jest kątem odbłyску.

Jeżeli pik dyfrakcyjny został zarejestrowany metodą skanowania przestrzeni odwrotnej kryształu równoległe do płaszczyzn odbijających, to poddając analizie jego kształt można wyznaczyć jego szerokość połówkową β_{Ω} , a także wielkość parametru funkcji pseudo Voita η . Następnie, posługując się wyrażeniami zaproponowanymi przez De Kaijsera [17] można określić długość korelacji związaną z rozmiarem bloków w kierunku równoległym do powierzchni L_{II} :

$$L_{II} = \frac{0,9\lambda}{\beta_{\Omega}(0,017475 + 1,500484\eta - 0,534156\eta^2) \sin\theta} \quad (2)$$

a także oraz miarę średniego kąta dezorientacji bloków w stosunku do powierzchni kryształu α_{Ω} :

$$\alpha_{\Omega} = \beta_{\Omega} \left[0,1884446 + 0,812692\sqrt{1-0,998497\eta} - 0,659603\eta + 0,44554\eta^2 \right] \quad (3)$$

gdzie λ jest długością promieniowania rentgenowskiego.

Jeżeli natomiast pik dyfrakcyjny został zarejestrowany metodą skanowania przestrzeni odwrotnej kryształu w kierunku prostopadłym do płaszczyzn odbijających, to po zmierzeniu jego szerokości połówkowej $\beta_{\Omega/2\theta}$ oraz określeniu wartości liczbowej parametru funkcji pseudo Voita można obliczyć długość korelacji związaną z rozmiarem bloków w kierunku wzrostu systemu epitaksjalnego [17-19]:

$$L_{\perp} = \frac{0,9\lambda}{\beta_{\Omega/2\theta} \left(0,017475 + 1,5000484\eta - 0,534156\eta^2 \right) \cos\theta} \quad (4)$$

oraz miarę odkształceń prostopadłych do powierzchni swobodnej kryształu:

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{\beta_{\Omega/2\theta} \left[0,184446 + 0,182692\sqrt{1-0,998497\eta} - 0,6596\eta + 0,445542\eta^2 \right]}{4tg\theta} \quad (5)$$

Przedstawione powyżej wyrażenia wykorzystano dla określenia korelacji pomiędzy naprężeniami w supersieci GaN/AlN i w warstwie epitaksjalnej GaN, odłożonej bezpośrednio na niej.

2. EKSPERYMENT

Wzrost warstw przeprowadzono w urządzeniu do epitaksji AIX 200/4 RF-S [20-21] z indukcyjnym poziomym reaktorem. Laminarny przepływ gazów roboczych i układ szybkiego ich przelączania pozwala wymienić atmosferę gazową bardzo szybko i osadzać warstwy rozdzielone ostrymi interfejsami, których grubości są kontrolowane w zakresie pojedynczych płaszczyzn atomowych. W Tab. 1 prezentowane są najważniejsze parametry strukturalne wytworzonych systemów epitaksjalnych.

Tabela 1. Parametry wytworzonych metodą MOCVD systemów epitaksjalnych.**Table 1.** The main structural parameters of investigated samples grown by MOCVD method.

Nr	Proces	Struktura	Grubości	Warstwa buforowa	Warstwa nakrywająca
1	676	20x(GaN/AlN)	0,42nm/0,48nm	2,2µm GaN	0,1-0,2 µm GaN
2	722	20x(GaN/AlN)	0,42nm/0,48nm	1,0µm AlGaIn	0,1-0,2 µm GaN
3	723	20x(GaN/AlN)	0,42nm/0,48nm	1,0µm AlGaIn	brak
4	889	30x(GaN/AlN)	0,73nm/2,3nm	GaN	1,0 µm GaN
5	890	30x(GaN/AlN)	0,73nm/2,3nm	GaN	brak
6	891	30x(GaN/AlN)	2,92nm/4,56nm	GaN	brak
7	892	30x(GaN/AlN)	2,92nm/4,56nm	GaN	1,0 µm GaN
8	997	30x(GaN/AlN)	10nm/10nm	AlN	1,0 µm GaN
9	998	30x(GaN/AlN)	5nm/5nm	AlN	1,0 µm GaN
10	1001	15x(GaN/AlN)	5nm/5nm	AlN	1,0 µm GaN
11	1002	10x(GaN/AlN)	5nm/5nm	AlN	1,0 µm GaN
12	1004	5x(GaN/AlN)	5nm/5nm	AlN	1,0 µm GaN
13	1011	15x(GaN/AlN)	5nm/5nm	AlN	brak
14	996	30x(GaN/AlN)	10nm/10nm	AlN	brak
15	999	30x(GaN/AlN)	5nm/5nm	AlN	brak
16	1000	15x(GaN/AlN)	5nm/5nm	AlN	brak
17	1003	10x(GaN/AlN)	5nm/5nm	AlN	brak
18	1005	5x(GaN/AlN)	5nm/5nm	AlN	brak
19	1009	15x(GaN/AlN)	5nm/5nm	AlN	0,1 µm GaN
20	1006	30x(GaN/AlN)	10nm/10nm	AlN	0,1 µm GaN
21	1007	15x(GaN/AlN)	5nm/5nm	AlN	0,1 µm GaN
22	1010	15x(GaN/AlN)	5nm/5nm	AlN	0,1 µm GaN
23	1008	30x(GaN/AlN)	5nm/5nm	AlN	0,1 µm GaN
24,25	249,250	GaN	template	AlN	

Zbadano także serię heterostruktur wytworzonych metodą MBE w Institute of Semiconductor Physics SB RAS w Nowosybirsku przez zespół w składzie: A. Yu. Nikitin, V.G. Mansurov, K. Zhuravlev. Próbkę o numerach 403, 405, 406 należą do serii, w której warstwy AlN rosły pod różnymi ciśnieniami NH₃ Tab. 2. Na tych warstwach odkładano następnie 3 studnie kwantowe GaN złożone tylko z kilku płaszczyzn atomowych, rozdzielone barierami AlN. Projektowane grubości studni oraz barier zawiera Tab. 3, a warunki technologiczne osadzania studni kwantowych GaN przedstawione są w Tab. 2.

Tabela 2. Warunki technologiczne osadzania studni kwantowych.

Table 2. Technological parameters of quantum wall epitaxial growth.

Nr	Ciśnienie NH ₃ [Torr]	T _{PROCESU} [C]	Grubość AlN [Å]
403	2,7 10 ⁻⁴	993	1000
405	3,0 10 ⁻⁵	993	1700
406	1,0 10 ⁻⁵	993	2200

Podstawową techniką pomiarową były skanowania otoczenia wybranego węzła sieci odwrotnej, w kierunku równoległym (ω scan) i prostopadłym ($\omega/2\theta$ scan) do płaszczyzn odbijających, w geometrii dyfrakcyjnej, oraz prostopadle i równolegle do swobodnej powierzchni kryształu, w geometrii niskokątowej, umożliwiające wyznaczenie profilu składu chemicznego w kierunku wzrostu, długości korelacji i miary odkształceń prostopadłych do kierunku wzrostu, a także oszacowanie gęstości obiektów niskowymiarowych [22-23].

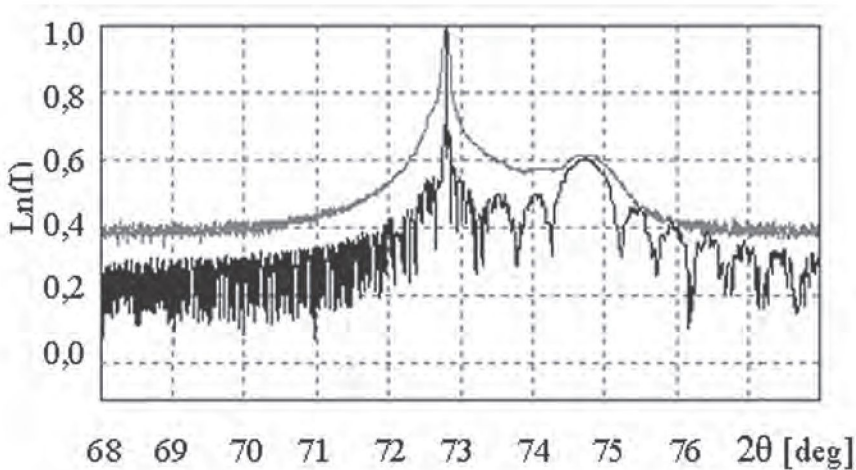
Związki A^{III}N charakteryzują się niskim stopniem uporządkowania krystalicznego [24-26]. Jednym z możliwych sposobów relaksacji naprężeń jest więc wzrost mozaikowy, kiedy to warstwa składa się z kolumn oddzielonych granicami niskokątowymi. Dla zespołu zjawisk związanych z dyfrakcją promieniowania rentgenowskiego ważnym efektem opisanej powyżej cechy jest duża szerokość refleksów, a także ich względnie niskie natężenie, dlatego też, w celu rejestracji profilu pochodzącego od warstw ultracienkich zastosowano promieniowanie synchrotronowe. Pomiary wykonano na stanowisku pomiarowym BM 20 – ROBL w Ośrodku Europejskiego Synchrotronowego Centrum Badawczego – ESRF.

2 ANALIZA STRUKTURY WARSTW CIENKICH

Jak już wspomniano wykorzystanie założeń dynamicznej teorii dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w wersji Darwina umożliwia modelowanie składu chemicznego każdej płaszczyzny atomowej prostopadłej do wektora dyfrakcji. Cecha ta pozwala niezwykle dokładnie modelować profil składu chemicznego. Otrzymane wyniki sugerują, że pośród zbadanych systemów epitaksjalnych (Tab. 1), zawierających wielokrotne studnie kwantowe można wyróżnić dwie grupy: Do pierwszej z nich należą systemy osadzone na buforze GaN w których, w trakcie odkładania studni kwantowych nastąpiło wymieszanie materiału studni i bariery. Do drugiej grupy można zaliczyć systemy osadzone na buforze AlGaIn. W ich wypadku obserwuje się, oprócz warstwy powstałej na skutek wymieszania materiałów studni i bariery, także kilka studni kwantowych oddzielonych barierami.

2.1. SYSTEMY EPITAKSJALNE OSADZANE NA BUFORZE GaN

Wyniki otrzymane dla heterostruktury 676, prezentowane na Rys. 1-2, są typowe dla wszystkich próbek należących do grupy materiałów osadzanych na buforze GaN. Na Rys. 3 przedstawiony jest eksperymentalny i symulowany rentgenowski profil dyfrakcyjny.



Rys. 1. Rentgenowskie profile dyfrakcyjne: eksperymentalny – górny i teoretyczny – dolny, dla struktury 676, promieniowanie synchrotronowe o długości fali 0,15396 nm

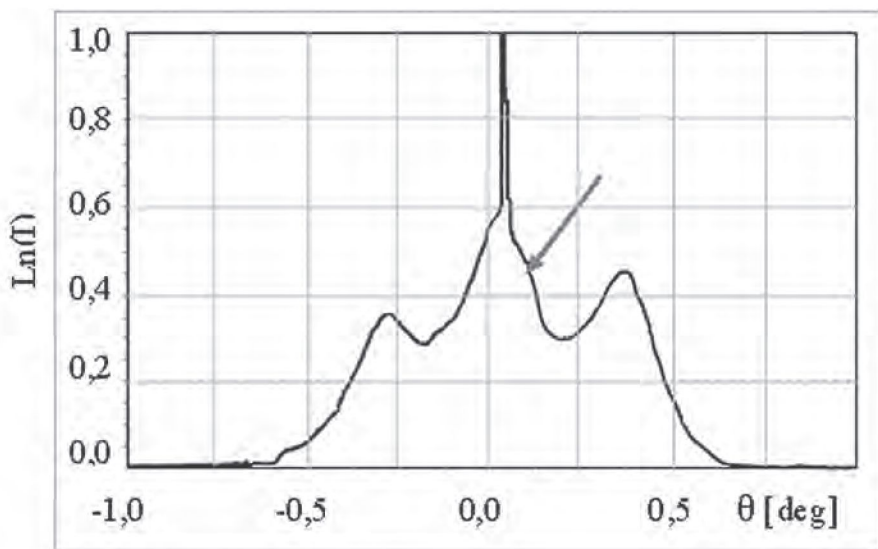
Fig. 1. X-ray diffraction profiles: experimental – upper and calculated – bottom. Crystal 676, the wavelength of the synchrotron radiation equals 0,15396 nm.

Profil teoretyczny, prezentowany na Rys. 3, został otrzymany przy założeniu modelu kryształu złożonego z trzech, licząc od podłoża, warstw:

- 1) Warstwy buforowej GaN o grubości 2,2 μm ,
- 2) Warstwy $\text{Al}_{0,42}\text{Ga}_{0,58}\text{N}$ o grubości 11,7 nm,
- 3) Warstwy nakrywającej GaN o grubości 90 nm.

Oba profile charakteryzują się występowaniem silnego refleksu w położeniu 72,90 deg, który powstaje w wyniku odbicia od płaszczyzny 004 w warstwie GaN i dodatkowego rozmytego piku dyfrakcyjnego pochodzącego od warstwy $\text{Al}_{0,42}\text{Ga}_{0,58}\text{N}$.

Profil teoretyczny charakteryzuje się występowaniem, w jego wysokokątowej części, oscylacji. Brak tych oscylacji w profilu eksperymentalnym, a także duże poszerzenia refleksów świadczą o pojawieniu się w warstwie $\text{Al}_{0,42}\text{Ga}_{0,58}\text{N}$ obszarów wzajemnej zdezorientowanych. Hipotezę tę potwierdza analiza profilu rentgenowskiego prezentowanego na Rys. 2.

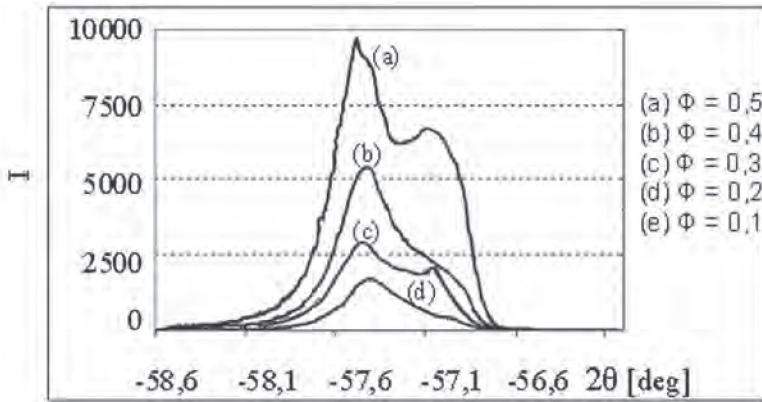


Rys. 2. Profil reflektometryczny otrzymany w wyniku skanowania w kierunku równoległym do powierzchni swobodnej dla struktury 676, promieniowanie synchrotronowe o długości fali 0,15396 nm. Strzałką zaznaczono składową rozpraszania dyfuzyjnego.

Fig. 2. Reflectometric profile for 676 crystal obtained by means of scan parallel to the surface. The wavelength of the synchrotron radiation equals 0,15396 nm. The arrow indicates the diffusion component of the profile.

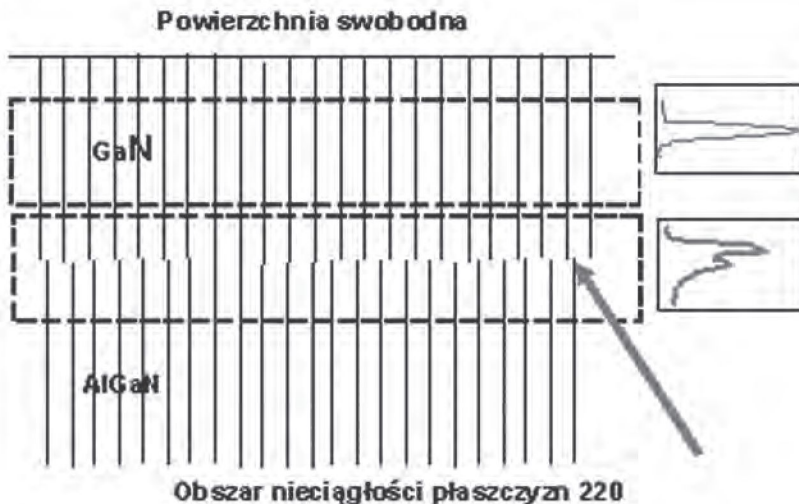
Występowanie składowej dyfuzyjnej oznacza, że w objętości warstwy $\text{Al}_{0,42}\text{Ga}_{0,58}\text{N}$ mogą współistnieć obszary o nieco różnej orientacji. W celu wyjaśnienia czy w tej warstwie nastąpiła także relaksacja naprężeń zastosowano technikę pomiarową *Grazing Incident Diffraction (GID)*.

Idea pomiaru polega na tym, że wiązka promieniowania rentgenowskiego pada pod małym kątem Φ na powierzchnię swobodną kryształu i jednocześnie pod kątem braggowskim θ_B na wybrane płaszczyzny atomowe, prostopadle do tej powierzchni. Pomiar polega na ciągłej zmianie kąta padania θ wiązki promieniowania na płaszczyzny odbijające w otoczeniu kąta braggowskiego θ_B . Na podstawie otrzymanego w ten sposób profilu dyfrakcyjnego można ocenić m.in. stopień koherencji badanej warstwy, a możliwość zmiany kąta padania wiązki Φ na powierzchnię kryształu zapewnia kontrolę głębokości wnikania. Na Rys. 5 przedstawione są profile dyfrakcyjne otrzymane tą metodą dla różnych kątów padania α_j .



Rys.3. Profile dyfrakcyjne otrzymane metodą GID dla różnych kątów padania Φ .
Fig. 3. X-ray GID diffraction profile obtained for the another incident angles.

Zmiana kształtu refleksu w funkcji głębokości wnikania sugeruje, że w kryształach współistnieją rodziny płaszczyzn sieciowych o tych samych wskaźnikach Millera, różniące się odległościami międzyplaszczynowymi. Zmiana charakteru profilów prezentowanych na Rys. 3 może wynikać ze zmiany pola oświetlonego wiązka promieniowania synchrotronowego, w funkcji zmiany kąta padania Φ w zakresie od 0,1 deg do 0,5 deg. Rys. 4 przedstawia możliwą interpretację tego zjawiska.



Rys. 4. Schemat dyfrakcji zachodzącej w geometrii GID. Występowanie obszaru nieciągłości płaszczyzn sieciowych świadczy o braku koherencji sieciowej.

Fig. 4. The GID geometry of the X-ray diffraction. The discontinuity of lattice planes proves that there is no coherency in the crystal volume.

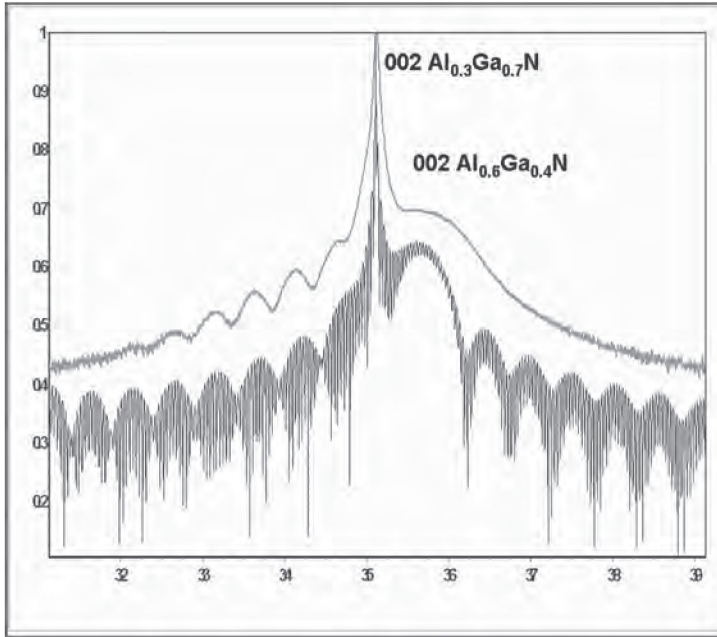
Na powyższym rysunku widoczne są dwa obszary o różnej koncentracji aluminium. Na ich granicy można, w pewnych warunkach, zaobserwować nieciągłość płaszczyzn sieciowych prostopadłych do powierzchni. Zjawiska dyfrakcyjne zachodzące wewnątrz obszaru nieciągłości płaszczyzn sieciowych powodują rozszczępienie piku, które świadczy o braku koherencji sieciowej.

Prezentowane wyniki świadczą o tym, że w kryształach osadzanych na buforze GaN nastąpiło wymieszanie materiału w warstwie pośredniej i zamiast supersieci GaN/AlN otrzymano warstwę AlGa_N o składzie chemicznym odpowiadającym średniemu projektowanemu składowi supersieci. Stwierdzono brak koherencji sieciowej pomiędzy warstwą AlGa_N i warstwą epitaksjalną GaN, a także wzajemną dezorientację kolumn w obrębie warstwy AlGa_N.

2.2. SYSTEMY EPITAKSJALNE OSADZANE NA BUFORZE AlGa_N

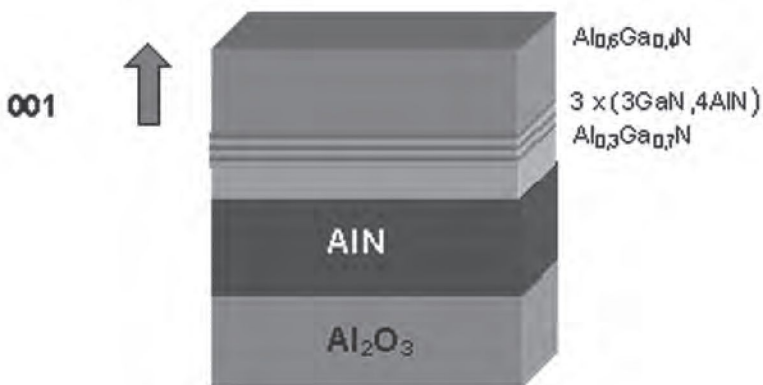
Profile dyfrakcyjne tej grupy kryształów charakteryzują się oscylacjami pochodzącymi od supersieci GaN/AlN i świadczącymi o tym, że pewna część wytworzonej heterostruktury ma charakter periodyczny.

Na Rys. 5 pokazany jest profil dyfrakcyjny kryształu z procesu 723, który jest typowy dla wszystkich kryształów z omawianej grupy (Tab. 1). Widoczne są wspomniane wcześniej oscylacje, a także silny refleks pochodzący od płaszczyzn 002 w warstwie nukleacyjnej Al_{0,2}Ga_{0,8}N i szeroki refleks, którego położenie katowe odpowiada zarówno warstwie Al_{0,6}Ga_{0,4}N, jak i warstwie podwójnej – studnia, bariera (3GaN,4AlN). Model kryształu na którego podstawie przeprowadzono symulacje profilu dyfrakcyjnego prezentowany jest na Rys. 6.



Rys. 5. Rentgenowskie profile dyfrakcyjne eksperymentalny – górny i teoretyczny – dolny dla kryształu 723, promieniowanie synchrotronowe o długości fali 0,15396 nm. Widoczne są oscylacje, świadczące o periodycznym charakterze systemu epitaksjalnego.

Fig. 5. X-ray diffraction profiles: experimental – upper and calculated – bottom. Crystal 723, the wavelength of the synchrotron radiation equals 0,15396 nm. The oscillations provides the information about the periodicity of epitaxial system.

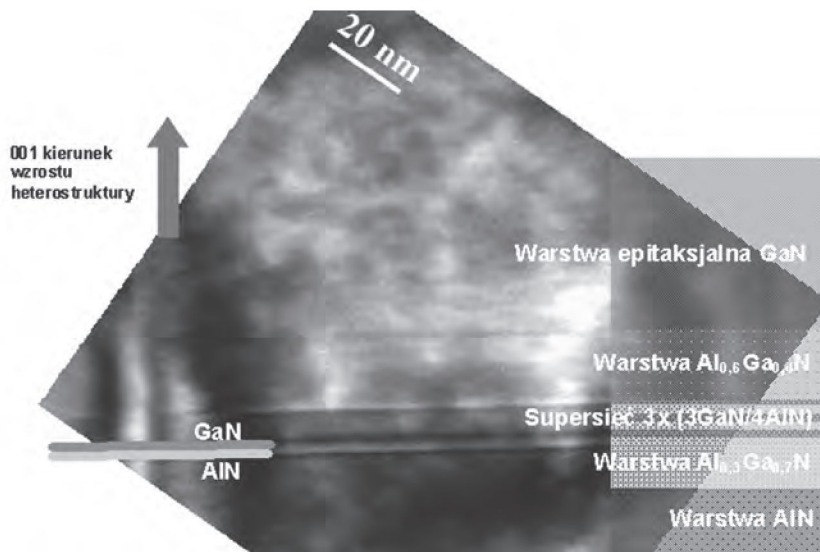


Rys. 6. Model heterostruktury założony do przeprowadzenia symulacji profilu dyfrakcyjnego dla kryształu z procesu 723.

Fig. 6. The model of the crystal 723 used to simulation of the x-ray diffraction profile.

Prezentowany powyżej model heterostruktury potwierdzają także wyniki uzyskane przy wykorzystaniu transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) dla heterostruktury z procesu 722. Ta heterostruktura różni się od heterostruktury 723 dodatkowo nałożoną warstwą GaN o grubości $\sim 0,2 \mu\text{m}$. Pozostałe parametry technologiczne były w obu procesach identyczne.

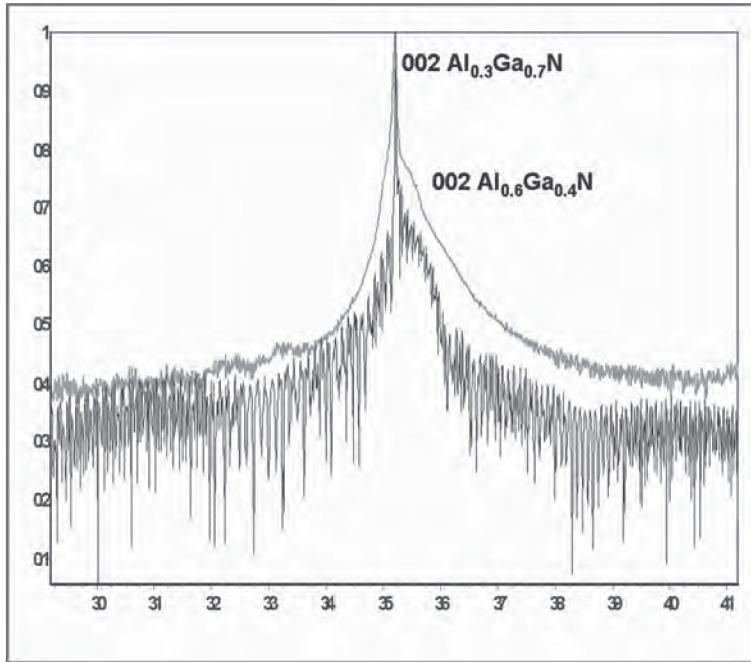
Na obrazie TEM (Rys. 7) wyraźnie widać kolejne interfejsy pomiędzy warstwami GaN i AlN, co świadczy o tym że przynajmniej część heterostruktury jest periodyczna. Obserwuje się też stopniowy zanik obrazu interfejsów, w miarę zbliżania się do powierzchni kryształu, co potwierdza hipotezę, że podczas odkładania ekstremalnie cienkich warstw AlN oraz GaN następuje, po odłożeniu zaledwie 3 lub najwyżej 4 warstw podwójnych, zanik zdolności układu do utrzymania wzrostu dwuwymiarowego, a materiał kolejnych 7 odkładanych warstw zaczyna mieszać się ze sobą.



Rys. 7. Elektronowomikroskopowy obraz heterostruktury z procesu 722. Widoczne interfejsy pomiędzy kolejnymi warstwami supersieci 3GaN/4AlN, a także interfejs pomiędzy warstwą $\text{Al}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{N}$ i warstwą epitaksjalną GaN.

Fig. 7. TEM image of 722 heterostructure. The interfaces between succeeding layers in the superlattice 3GaN/4AlN and between $\text{Al}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{N}$ and GaN layers are visible.

Na Rys. 8 przedstawione są eksperymentalny oraz symulowany profil dyfrakcyjny otrzymany dla kryształu z procesu 722. Oscylacje widoczne na profilu dyfrakcyjnym kryształu 723 stały się obecnie prawie niezauważalne.



Rys. 8. Rentgenowskie profile dyfrakcyjne: eksperymentalny – górny i teoretyczny – dolny dla struktury 722, promieniowanie synchrotronowe o długości fali 0,15396 nm. Widoczne są szczytkowe oscylacje.

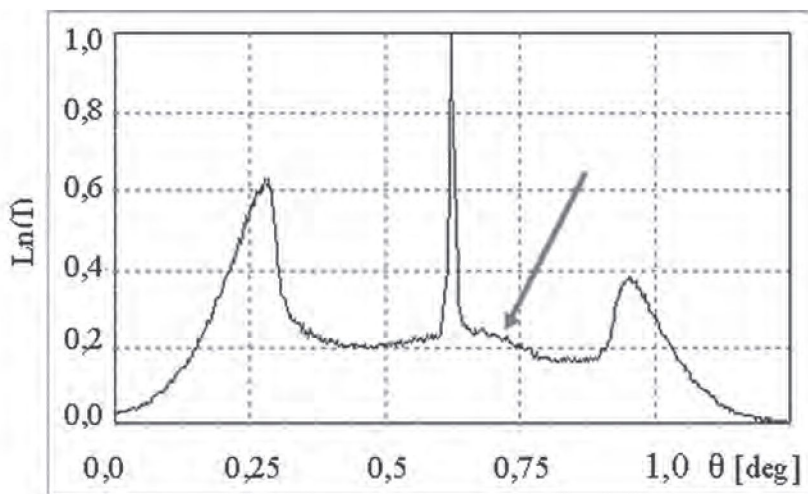
Fig. 8. X-ray diffraction profiles: experimental – upper and calculated – bottom. Crystal 722, the wavelength of the synchrotron radiation equals 0,15396 nm. The residual oscillations are visible.

Teoretyczny profil rentgenowski został obliczony przy założeniu, że w kryształach 722 występuje dodatkowa warstwa epitaksjalna GaN o grubości 0,2 μm . Jak widać obecność jej zmienia kształt profilu dyfrakcyjnego i prawie całkowicie wygasza obserwowane poprzednio oscylacje, co może świadczyć o tym, że w kryształach 722 wymieszaniu uległo więcej warstw podwójnych niż w kryształach 723.

Ten stan rzeczy może być wywołany procesami zachodzącymi w reaktorze podczas odkładania względnie grubej warstwy epitaksjalnej GaN, kiedy to układ przebywa w wysokiej temperaturze i w tym czasie może zachodzić dyfuzyjne mieszanie się materiału pomiędzy warstwami GaN i AlN.

Dla heterostruktur z procesów 722 i 723 wykonano badania powierzchni techniką mikroskopu sił atomowych. Obrazy AFM wskazują, że powierzchnie kryształów z obu procesów są chropowate, jednakże powierzchnia kryształu z procesu 722 charakteryzuje się znacznie większą amplitudą nierówności. To także może świadczyć o tym, że wzrost dodatkowej warstwy GaN wpływa niekorzystnie na stan powierzchni systemu epitaksjalnego.

Profil reflektometryczny prezentowany na Rys. 9 otrzymany przez niskokątowe skanowanie w kierunku równoległym do powierzchni kryształu 723 wykazuje niewielką składową dyfuzyjną w szczególności w porównaniu do składowej dyfuzyjnej występującej dla kryształu 722 (Rys. 2) oznacza, że uporządkowanie lateralne kryształów odkładanych na buforze AlGa_N jest lepsze niż kryształów odkładanych na buforze Ga_N.



Rys. 9. Profil reflektometryczny otrzymany przez skanowanie w kierunku równoległym do powierzchni dla kryształu 723.

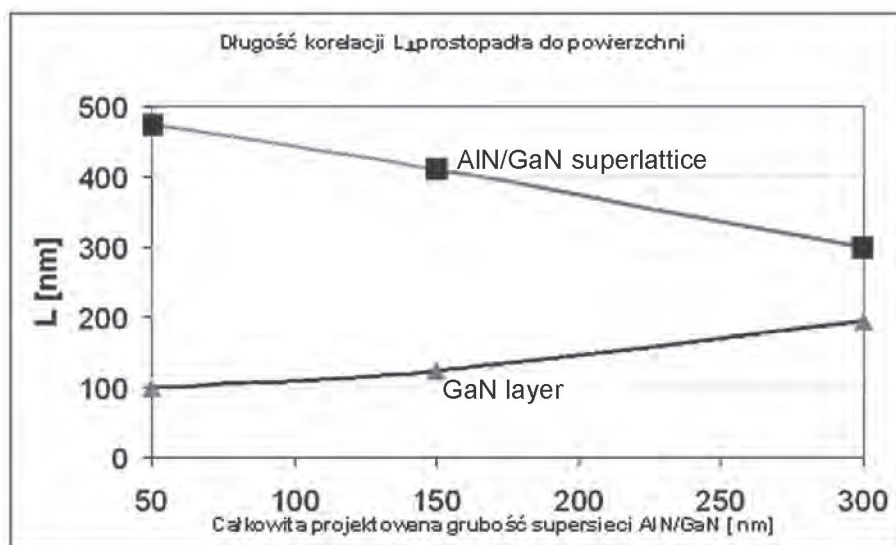
Fig. 9. The reflectometric profile obtained by means of scan in the direction parallel to the surface of 723 crystal.

W podsumowaniu można stwierdzić, że stwierdzono, że porządek chemiczny supersieci AlN/GaN bardzo silnie zależy od składu chemicznego warstwy buforowej. Gdy skład chemiczny warstwy buforowej jest zbliżony do średniego składu chemicznego supersieci, obserwuje się wówczas zdecydowaną poprawę porządku chemicznego supersieci. W kryształach odkładanych na warstwie nukleacyjnej AlGa_N obserwuje się występowanie większej liczby studni Ga_N rozdzielonych barierami AlN niż w kryształach odkładanych na warstwie nukleacyjnej Ga_N, w tym ostatnim przypadku nastąpiło prawie całkowite wymieszanie materiału warstw supersieci.

2.3. ANALIZA ODKSZTAŁCEŃ I DŁUGOŚCI KORELACJI W KIERUNKU WZROSTU

Dla kryształów z odłożoną warstwą nakrywającą Ga_N przeprowadzono analizę kształtu refleksu, którą zastosowano zarówno do piku dyfrakcyjnego 004 pochodzą-

cego od warstwy GaN, jak i dla pików dyfrakcyjnego 004 od leżącej pod spodem warstwy AlGaN. Określono zależność długości korelacji wielkości bloków w kierunku prostopadłym do powierzchni kryształu w warstwie epitaksjalnej GaN i w warstwie AlGaN w funkcji projektowanej całkowitej grubości supersieci AlN/GaN.

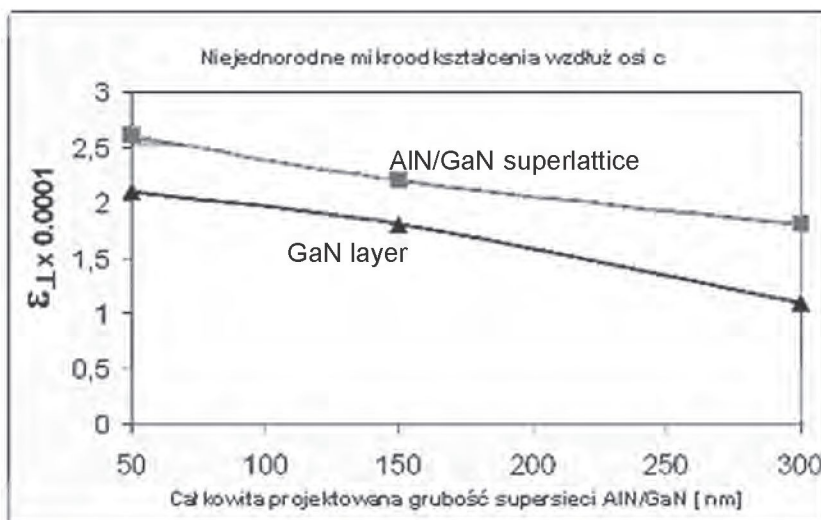


Rys. 10. Zależność długości korelacji wielkości bloków w kierunku prostopadłym do powierzchni kryształu w warstwie epitaksjalnej GaN i w warstwie AlGaN w funkcji projektowanej całkowitej grubości supersieci AlN/GaN.

Fig. 10. Correlation length perpendicular to the surface in the GaN and AlGaN layers versus total thickness of the AlN/GaN superlattice.

Otrzymany wynik wskazuje na występowanie związku pomiędzy wielkościami bloków w kierunku osi c w warstwie GaN i w projektowanej supersieci AlN/GaN, przy czym, o ile wraz ze zwiększaniem grubości supersieci rośnie średni rozmiar bloku w warstwie GaN, to maleje rozmiar bloku w supersieci. Potwierdza to hipotezę, że wraz ze wzrostem liczby odkładanych warstw podwójnych supersieci maleje ich jakość krystaliczna. Na uwagę jednak zasługuje to, że jednocześnie ze zmniejszaniem się jakości krystalicznej supersieci, w funkcji jej całkowitej grubości, rośnie średni rozmiar bloku w warstwie epitaksjalnej GaN, a więc również polepsza się jej jakość krystaliczna.

Na Rys. 11 przedstawiono zależność niejednorodnych mikroodkształceń występujących wzdłuż osi c w warstwie epitaksjalnej GaN i w projektowanej supersieci AlN/GaN od całkowitej grubości supersieci.



Rys. 11. Zależność niejednorodnych mikroodkształceń wzdłuż osi *c* w warstwie epitaksjalnej GaN i w projektowanej supersieci AlN/GaN od całkowitej grubości supersieci.

Fig. 11. The inhomogeneous strain parallel to the *c* axis in the GaN and AlN/GaN superlattice versus total thickness of the superlattice.

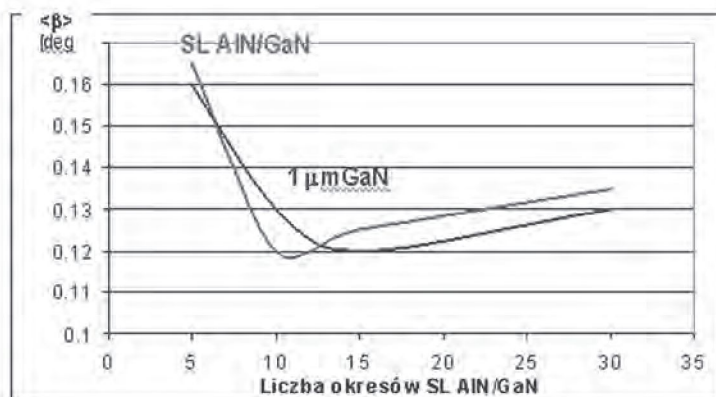
Rys. 11 pokazuje zależność pomiędzy wielkością mikroodkształceń wzdłuż osi *c* w warstwie GaN i w supersieci AlN/GaN. W miarę, jak rośnie całkowita grubość projektowanej supersieci obserwuje się zmniejszanie niejednorodnych mikroodkształceń prostopadłych do powierzchni systemu epitaksjalnego i to zarówno w objętości projektowanej supersieci, jak i w nakrywającej warstwie epitaksjalnej GaN. W całym przedziale grubości projektowanej supersieci mikroodkształcenia w warstwie GaN są o jedną czwartą niższe niż w warstwie buforowej.

2.4. WPŁYW SUPERSIECI NA JAKOŚĆ WARSTWY GaN

Zmierzono szerokości połówkowe refleksu 004 zarówno w kierunku równoległym do powierzchni próbki, jak i w kierunku prostopadłym do niej. Szerokość połówkowa refleksu symetrycznego β_{Ω} mierzona w kierunku równoległym do powierzchni metodą skanowania ω jest odwrotnie proporcjonalna do lateralnej jakości krystalicznej warstwy epitaksjalnej, a szerokość połówkowa $\beta_{\Omega/2\theta}$ mierzona w kierunku prostopadłym do powierzchni jest odwrotnie proporcjonalna do średniej jakości struktury w kierunku wzrostu. Miara uśrednionego poszerzenia $\langle\beta\rangle = (\beta_{\Omega} \cdot \beta_{\Omega/2\theta})^{1/2}$ zawiera informację o jakości strukturalnej kryształu.

Otrzymane wyniki świadczą o tym, że zarówno warstwa epitaksjalna GaN, jak i supersieć AlN/GaN wykazują wspólną cechę, a mianowicie szerokość połówkowa refleksu 004 mierzona równoległe do powierzchni systemu jest kilkukrotnie

większa od szerokości połówkowej mierzonej w kierunku prostopadłym do powierzchni. Oznacza to, że porządek krystaliczny, tak w supersieci, jak i w warstwie GaN, w kierunku wzrostu jest znacznie lepszy niż porządek lateralny. Zależność uśrednionych szerokości połówkowych od nominalnej liczby okresów supersieci przedstawia Rys. 12.



Rys. 12. Zależność uśrednionych szerokości połówkowych od nominalnej liczby okresów supersieci AlN/GaN dla refleksów 004 supersieci oraz warstwy epitaksjalnej GaN o grubości 1 μm.

Fig. 12. The averaged FWHM of 004 reflections versus planned thickness of AlN/GaN superlattice for epitaxial and superlattice reflecting planes.

Obie krzywe mają minima. Najmniejsza uśredniona szerokość połówkowa reflektu 004 pochodzącego od supersieci AlN/GaN (5nm/5nm) odpowiada 10 okresom, a minimalna szerokość połówkowa reflektu 004 pochodzącego od warstwy epitaksjalnej GaN odłożonej bezpośrednio na danej supersieci odpowiada 15 okresom supersieci. Oznacza to, że najwyższy stopień porządku krystalicznego jest obserwowany dla supersieci (5nm/5nm) o 10 okresach, a warstwa epitaksjalna GaN o grubości 1 μm charakteryzuje się najwyższym stopniem porządku krystalicznego, gdy rośnie bezpośrednio na supersieci AlN/GaN (5nm/5nm) która jest złożona z 15 okresów.

2.5. BADANIA ULTRACIENKICH WARSTW AlN/GaN

Wysokokątowy profil dyfrakcyjny wykazuje bardzo dużą czułość na zmiany odległości międzyplaszczynowych - odkształcenia i wygięcia płaszczyzn sieciowych. Silnie zależy on od grubości poszczególnych warstw krystalicznych, ich składu chemicznego oraz od całkowitej grubości heterostruktury. Informacja jaką zawiera pochodzi z obszaru o głębokości do kilkunastu mikronów. W przypadku bardzo

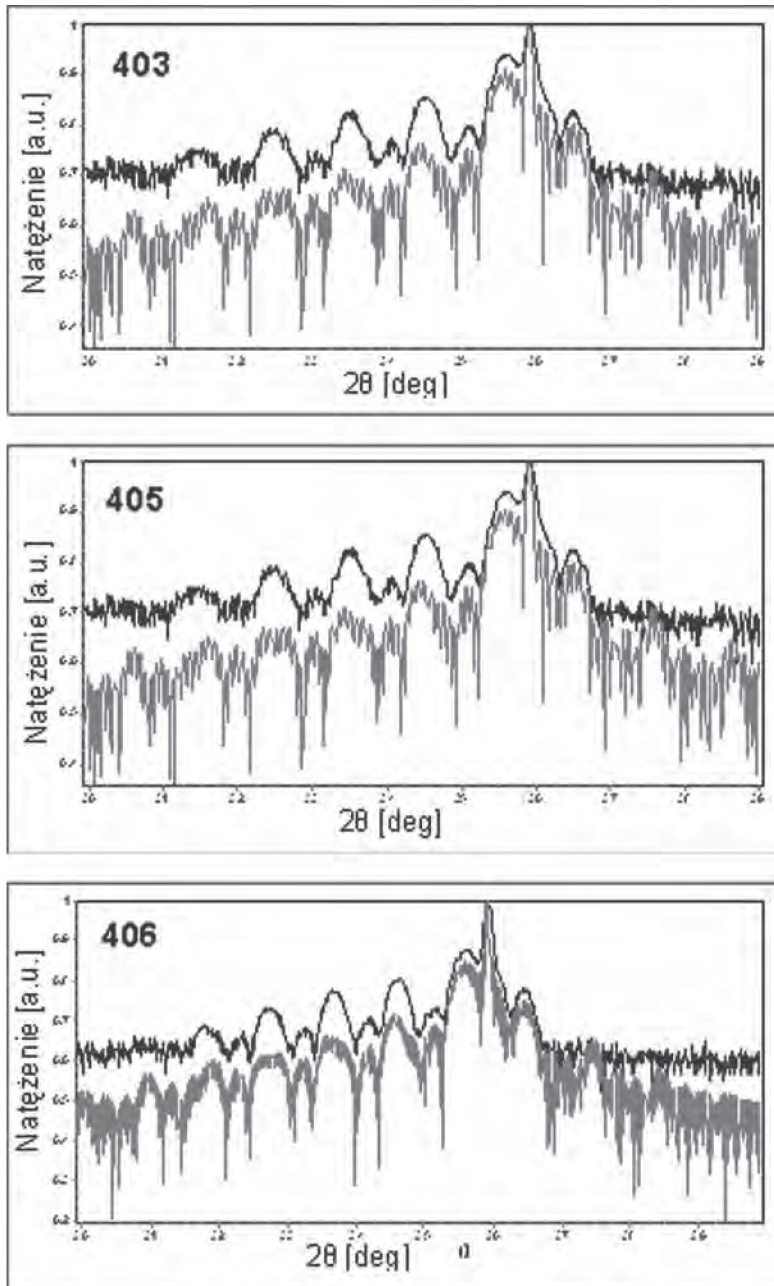
cienkich heterostruktur dla zarejestrowania profilu dyfrakcyjnego, zawierającego dostatecznie dużo szczegółów, należy wykorzystać promieniowanie synchrotronowe.

Profil reflektometryczny wykazuje dużą czułość na zmiany gęstości w kierunku prostopadłym do powierzchni. Głębokość wnikania promieniowania rentgenowskiego, w zakresie małych kątów padania, bardzo szybko rośnie wraz z ich wzrostem.

Profil reflektometryczny otrzymany metodą skanowania ω (dla dowolnego, ale ustalonego kąta 2θ) zawiera w sobie informację o warstwie badanej heterostruktury, której górną granicę stanowi swobodna powierzchnia kryształu, a jej dolna granica jest ściśle określona miarą kąta 2θ . Tak więc im większy jest ten kąt, tym głębiej w kryształ wnika wiązka promieniowania rentgenowskiego, i co za tym idzie, tym grubsza jest warstewka heterostruktury, z której informacja może być analizowana.

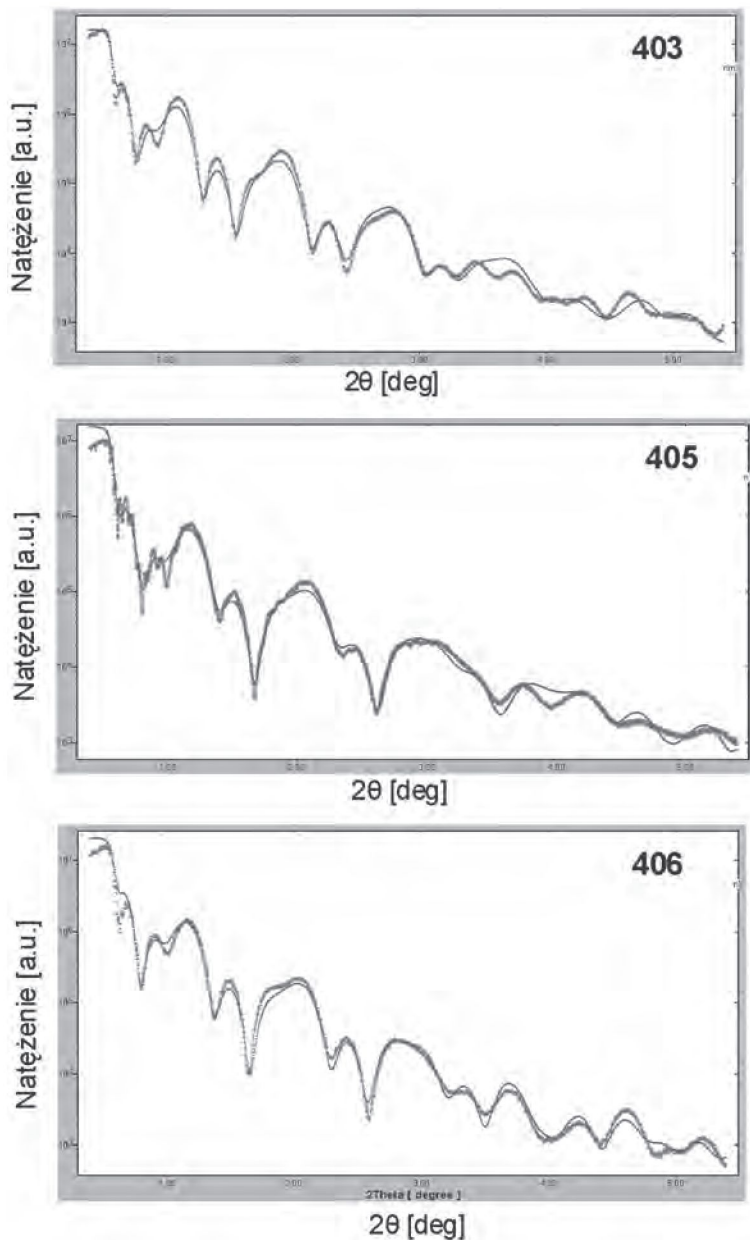
Na podstawie przeprowadzonych serii symulacji profili wysokokątowych Rys. 13 i niskokątowych (Rys 14) stwierdzono, że wykonując numeryczną analizę jednocześnie dla profilu wysokokątowego i dla profilu reflektometrycznego osiąga się dobre rezultaty. Dlatego profil składu chemicznego ultracienkich warstw GaN/AlN otrzymanych w procesach 403, 405, 406 został określony przy zastosowaniu metody jednoczesnej symulacji profilu dyfrakcyjnego i reflektometrycznego.

W przypadku badanych heterostruktur występuje tylko niewielka rozbieżność pomiędzy modelami powstałymi w efekcie symulacji profilu wysokokątowego i profilu reflektometrycznego (Tab. 3), a dla kryształu 403 oba modele są niemal identyczne. Jest to silna przesłanka zachęcająca do stosowania prezentowanej metodyki.



Rys. 13. Rentgenowskie profile dyfrakcyjne: eksperymentalny – górny i teoretyczny – dolny dla struktury 403,405,406, promieniowanie synchrotronowe o długości fali 0,15396 nm.

Fig. 13. X-ray diffraction profiles: experimental – upper and calculated – bottom. Crystal 403, 405, 406 the wavelength of the synchrotron radiation equals 0,15396 nm.



Rys. 14. Rentgenowskie profile reflektometryczne: eksperymentalny – górny i teoretyczny – dolny dla struktury 403,405,406, promieniowanie synchrotronowe o długości fali 0,15396 nm.

Fig. 14. X-ray reflectometric profiles: experimental – upper and calculated – bottom. Crystal 403, 405, 406 the wavelength of the synchrotron radiation equals 0,15396 nm.

Tabela 3. Porównanie modeli otrzymanych przez dopasowanie wysokokątowych i niskokątowych profili rentgenowskich.**Tab. 3.** The comparison between the models obtained by means of diffraction and reflectometric techniques.

Nr	Skład chemiczny	Model dyfrakcyjny [nm]	Model reflektometryczny [nm]	Model końcowy [nm]	Projektowane grubości [nm]
403	$Al_{0,88}Ga_{0,12}N$	8,00	8,50	8,25 $Al_{0,88}Ga_{0,12}N$	10,00 AlN
	GaN	1,03	1,03	1,03 GaN	1,30 GaN
	$Al_{0,88}Ga_{0,12}N$	7,50	7,50	7,50 $Al_{0,88}Ga_{0,12}N$	10,00 AlN
	GaN	1,55	1,55	1,55 GaN	1,30 GaN
	$Al_{0,88}Ga_{0,12}N$	7,50	7,50	7,50 $Al_{0,88}Ga_{0,12}N$	10,00 AlN
	GaN	2,06	2,06	2,06 GaN	1,30 GaN
	AlN	100	100	100 AlN	100 AlN
405	$Al_{0,87}Ga_{0,13}N$	7,50	8,88	8,19 $Al_{0,87}Ga_{0,13}N$	10,00 AlN
	GaN	1,29	1,29	1,29 GaN	1,30 GaN
	$Al_{0,87}Ga_{0,13}N$	7,50	8,38	7,94 $Al_{0,87}Ga_{0,13}N$	10,00 AlN
	GaN	1,81	1,81	1,81 GaN	1,30 GaN
	$Al_{0,87}Ga_{0,13}N$	8,00	7,88	7,94 $Al_{0,87}Ga_{0,13}N$	10,00 AlN
	GaN	2,06	2,06	2,06 GaN	1,30 GaN
	AlN	170	170	170 AlN	170 AlN
406	$Al_{0,90}Ga_{0,10}N$	8,50	7,75	8,13 $Al_{0,90}Ga_{0,10}N$	10,00 AlN
	GaN	1,55	1,42	1,49 GaN	1,30 GaN
	$Al_{0,90}Ga_{0,10}N$	8,50	7,50	8,00 $Al_{0,90}Ga_{0,10}N$	10,00 AlN
	GaN	1,55	1,68	1,62 GaN	1,30 GaN
	$Al_{0,90}Ga_{0,10}N$	8,00	7,38	7,69 $Al_{0,90}Ga_{0,10}N$	10,00 AlN
	GaN	1,81	1,81	1,81 GaN	1,30 GaN
	AlN	220	220	220 AlN	220 AlN

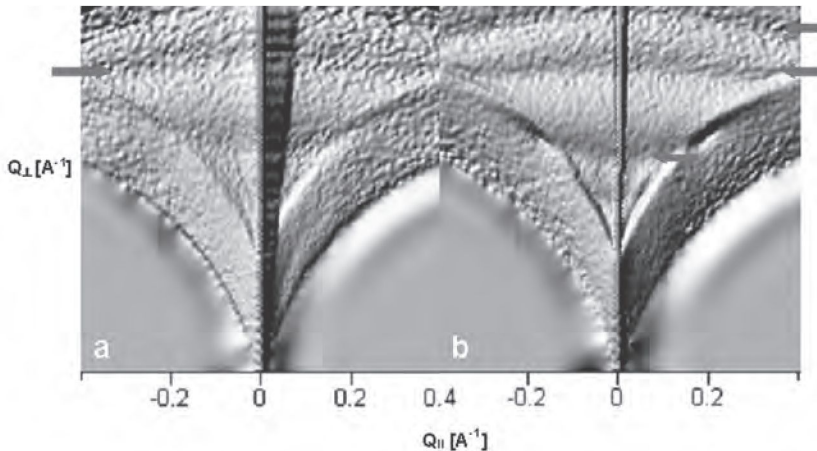
Otrzymane wyniki pokazują, że została przeszacowana szybkość wzrostu bariery AlN – w rzeczywistości AlGa_xN o ~ 20%, natomiast grubości ultracienkich studni GaN są, z wyjątkiem najbliższej powierzchni kryształu w procesie 403, grubsze od zakładanych. Dodatkowo obserwuje się prawidłowość, polegającą na tym, że im głębiej w heterostrukturze jest osadzona studnia, tym jej grubość jest większa. Może to świadczyć o tym, że podczas trwania procesu technologicznego, prędkość wzrostu studni GaN maleje sukcesywnie.

2.6. OBSERWACJE ROZPRASZANIA DYFUZYJNEGO

Na podstawie analizy danych otrzymanych w procesie dopasowywania profilu niskokątowego stwierdzono, że kolejne interfejsy bariery AlGa_xN studnia GaN oraz studnia – bariera oraz powierzchnia swobodna kryształu charakteryzują się niezerową szorstkością. Szorstkość powierzchni może być skorelowana z szorstkością interfejsów i wtedy na niskokątowej mapie przestrzeni odwrotnej badanego systemu epitaksjalnego obserwuje się charakterystyczne, przypominające kształtem banany, smugi rozpraszania dyfuzyjnego.

Mapę przestrzeni odwrotnej otrzymuje się używając odpowiedniej kombinacji skanowania na przemian prostopadle do powierzchni kryształu ($\omega/2\theta$ skanowanie) i następnie równoległe do powierzchni kryształu (ω skanowanie).

Otrzymane przy zastosowaniu promieniowania synchrotronowego w ESRF mapy przestrzeni odwrotnej wykonane w otoczeniu węzła 000 sieci odwrotnej heterostruktur z procesów 403 i 406 są prezentowane na Rys. 15.



Rys. 15. Mapy przestrzeni odwrotnej dla heterostruktur: a – z procesu 403 i b z procesu 406, widoczne smugi rozpraszania dyfuzyjnego, zaznaczone strzałkami, świadczą o korelacji interfejsów.

Fig. 15. Reciprocal space maps of the diffusely scattered intensity: a – 403, b – 406 crystals arrows indicated Bragg-like resonance lines.

Na mapach, szczególnie w przypadku heterostruktury z procesu 406, zaznaczają się charakterystyczne kształty – oznaczone strzałkami – świadczące o korelacji interfejsów. Zjawisko to może towarzyszyć pojawieniu się w objętości heterostruktury obiektów zero wymiarowych np.: kropek kwantowych. Pojawieniu się takich obiektów towarzyszy charakterystyczne rozpraszanie dyfuzyjne.

PODSUMOWANIE

Zaprezentowano rentgenowską nieniszczącą metodę wyznaczania profilu składu chemicznego heterostruktur związków $A^{III}N$ zawierających ultracienkie warstwy azotku aluminium i azotku indu, a także supersieci AlN/GaN, o różnym stopniu porządku krystalicznego [27].

Zbadano wpływ jaki supersieć AlN/GaN, o różnych okresach i liczbie warstw podwójnych, wywiera na strukturę docelowej warstwy epitaksjalnej azotku galu. Najwyższy stopień porządku chemicznego i krystalicznego oraz dobrą jednorodność powierzchni swobodnej warstwy epitaksjalnej GaN stwierdzono w przypadku, gdy jest ona odkładana na supersieci AlN/GaN, których średni skład chemiczny pokrywa się ze składem chemicznym warstwy nukleacyjnej AlGaIn odkładanej bezpośrednio na podłożu szafirowym. Zastosowanie tej supersieci, jako integralnej części warstwy buforowej polepsza strukturę nakrywającej warstwy epitaksjalnej GaN. Analiza niejednorodnych mikroodkształceń i wielkości bloków w grupie kryształów o względnie niższym stopniu porządku, wskazuje na występowanie korelacji pomiędzy mikroodkształceniami występującymi w warstwie buforowej i w warstwie nakrywającej [28].

Dla kryształów o wysokim stopniu uporządkowania krystalicznego opracowano metodę jednoczesnego dopasowywania profilu wysokokątowego i profilu reflektometrycznego i wyznaczono profil składu chemicznego heterostruktur zawierających potrójne studnie kwantowe GaN o grubości niewiele przekraczającej 1 nm.

Opracowana metoda pozwala: ocenić stopień uporządkowania krystalicznego badanych heterostruktur zawierających studnie kwantowe GaN, rozpoznać deformacje struktury krystalicznej, a także zidentyfikować zjawiska, które je wywołują. Taka sytuacja sprzyja podejmowaniu wysiłków, które w przyszłości powinny doprowadzić do wyeliminowania niekorzystnych zjawisk występujących w procesach wzrostu epitaksjalnego heterostruktur związków $A^{III}N$.

LITERATURA

- [1] Tsukihara M., Naoi Y., Sakai S., Li H. D.: GaN growth using a low temperature GaNP buffer on sapphire by metalloorganic chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 82, (2003), 919-921
- [2] Song T.L., Chua S. J., Fitzgerald E. A., Chen P., Tripathy S.: Strain relaxation in graded InGaN/GaN epilayers grown on sapphire, *Appl. Phys. Lett.*, 83, (2003), 1545-1547
- [3] Huang D., Reshchikov V., Yun F., King T., Baski A. A., Morkoc H.: Defect reduction with quantum dots in GaN grown on sapphire substrates by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, 80, (2002), 216-218
- [4] Watanabe K. et al.: Atomic – scale strain field and In atom distribution in multiple quantum wells InGaN/GaN, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 5, (2003), 715-117
- [5] Hen C. Q.: AlGaIn layers grown on GaN using strain – relief interlayers, *Appl. Phys. Lett.*, 81, (2002), 4961-4963
- [6] Takagi S., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 26, (1969), 1239
- [7] Taupin T.: *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr.* 87, (1964), 469
- [8] Bartels W.J., Honstra J., Lobeck D.J. W.: X-ray diffraction of multilayers and superlattices, *Acta Cryst.* A42, (1986), 539-545
- [9] Darwin C.G.: *Philos. Mag.* 27,(1914) 315; (1914) 27, 675
- [10] Durbin S.M., Follis G. C.: Darwin theory of heterostructure diffraction, *Phys. Rev. B*, 51, 15, (1995), 10127-10133
- [11] Gaca J. et al.: Badanie profilu składu chemicznego i lateralnej jednorodności studni kwantowych związków półprzewodnikowych $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, *Materiały Elektroniczne*, 33, 1/4, (2005), 5-42
- [12] Metzger T. et al.: *Phil. Mag. A*, 77, 4, (1998), 1013-1025
- [13] Dunn C. O., Koch E. F.: *Acta metall.*, 5, (1957), 548
- [14] Fewster P.F.: *J. Appl. Crystallogr.* 22, 64, (1966)
- [15] Gay P., Hirsch P.B., Kelly A.: *Acta Metal.*, 315, (1953)
- [16] Schoening F. R. L.: *Acta crystallogr.* 18, 975,(1965)
- [17] De Keijser T.H. et al.: *J. Appl. Crystallogr.*, 16, 309, (1983)
- [18] Scherrer P.: *Gott. Nachrichten*, 2, 98, (1918)
- [19] Stokes A. R., Willson A. J. C.: *Proc. Phys. Soc.* 56, 174, (1994)
- [20] Herman M.A., Bimberg D., Christen J.: Heterointerfaces in quantum wells and epitaxial growth processes: Evaluation by luminescence techniques, *J. Appl. Phys.* 70, 2, (1991)
- [21] Strupinski W. et al.: Heterointerfaces in quantum wells and epitaxial growth processes: Evaluation by luminescence techniques, *Appl. Phys. Lett.* 59, 24, (1991), 3151-3153

- [22] Darhuber A.A. et al.: Lateral and vertical ordering in multilayered self-organized InGaAs quantum dots studied by high resolution X-ray diffraction, *Appl. Phys. Lett.*, 70, (8), (1997), 955-957
- [23] Kaganer V.M. et al.: X-ray diffraction peaks due to misfit dislocation in heteroepitaxial structures, *Phys. Rev. B*, 55, 3, (1997), 1793 – 1810
- [24] Chinkyō K., Robinson I. K.: Buffer layer strain transfer in AlN/GaN near critical thickness, *J. Appl. Phys.*, 85, 8, (1999), 4040-4044
- [25] Chinkyō K. et al.: Critical thickness of GaN thin films on sapphire (0001), *Appl. Phys. Lett.*, 69, 16, (1996), 2358-2360
- [26] Huang D. et al.: Defect reduction with quantum dots in GaN grown on sapphire substrates by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2, 216-218, (2002)
- [27] Wójcik M., Gaca J., Turos A., Strupiński W.: MOCVD growth and characterization of ultrathin AlN/GaN superlattices on 0001 sapphire substrates, Fifth Int. Conf. on Solid State Cryst., Zakopane-Kościelisko, May 24-25 2007, Poland Book of Abstracts, 45
- [28] Wójcik M., Gaca J., Turos A., Pathak A., Sathish N.: HRXRD characterization of MOCVD-grown GaN layers on AlN/GaN heterostructures, 15 Int. Conf. on Cryst. Growth, Aug. 12-17, 2007, Salt Lake City, Utah

SUMMARY

THE INVESTIGATION OF HETEROSTRUCTURES BASED ON A^{III}N COMPOUNDS WITH ULTRA THIN CRYSTALLINE LAYERS

The lattice misfit between Al₂O₃ substrate and epitaxial GaN layer generates stresses and numerous misfit dislocations. This leads to difficulties in the epitaxial growth of the GaN layer. The attempts to resolve this growth problems consist in employing the buffer layer with the ultra thin period AlGa_xN/GaN superlattice. This superlattice is expected to reduce the dislocations density and improve the structure of epitaxial GaN layer. In this work we present the results of the investigation of the structure of AlGa_xN/GaN superlattice used as a buffer layer on the crystalline and chemical order of the extremely thin AlN, GaN and AlGa_xN layers.

Key words: heterostructure, A^{III}N, buffer layer, XRD