

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Επιταξιακή ανάπτυξη ετεροδομών
από τετραμερή κράματα III-νιτρίδιων
για βελτιωμένες διόδους λείζερ**

Δημάκης Εμμανουήλ

**Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Ειδίκευσης
Μικροηλεκτρονικής-Οπτοηλεκτρονικής**

**Τμήμα Φυσικής
Πανεπιστήμιο Κρήτης**

Ιούλιος 2003

Περιεχόμενα

Εισαγωγή **1**

Κεφ.1 Δομικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες των ΙΙΙ-νιτρίδιων **6**

1.1 Η εξαγωνική δομή βουρτζίτη των ΙΙΙ-νιτρίδιων.....	7
1.1.1 Διμερείς ενώσεις ΙΙΙ-N.....	7
1.1.2 Τριμερή και τετραμερή κράμματα ΙΙΙ-N.....	10
1.2 Ενεργειακό χάσμα.....	11
1.3 Η πολικότητα της δομής βουρτζίτη.....	14
1.4 Τάσεις ελαστικής παραμόρφωσης σε ετεροδομές.....	15
1.5 Πεδία πόλωσης των ΙΙΙ-νιτρίδιων.....	17
1.5.1 Αυθόρμητη πόλωση.....	17
1.5.2 Πιεζοηλεκτρική πόλωση.....	18
1.6 Ρύθμιση του πεδίου πόλωσης στα κράματα $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$	21
Αναφορές.....	22

Κεφ2. Κβαντικές ετεροδομές ΙΙΙ-νιτρίδιων **23**

2.1 Κβαντικά πηγάδια σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις.....	24
2.2 Τάσεις ελαστικής παραμόρφωσης σε κβαντικές ετεροδομές.....	27
2.3 Πεδία πόλωσης σε κβαντικά πηγάδια.....	28
2.4 Επίδραση των πεδίων πόλωσης στις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες.....	30
Αναφορές.....	32

Κεφ.3 Θέματα αναμειξιμότητας και ανάπτυξης για τα κράματα InAlGaN **33**

3.1 Η τεχνική της μοριακής επίταξης με μοριακές δέσμες (MBE).....	34
3.2 Επιφανειακές διεργασίες επιταξιακής ανάπτυξης.....	36
3.3 Συνθήκες επιταξιακής ανάπτυξης.....	38
3.3.1 Η θερμοκρασία ανάπτυξης.....	38
3.3.2 Ο λόγος των ροών ΙΙΙ/V.....	41
3.4 Το Al_2O_3 ως υπόστρωμα του GaN.....	44
3.4 Θερμοδυναμική ανάλυση της αναμειξιμότητας του In.....	46
3.4.1 Διαχωρισμός φάσεων.....	46
3.4.2 Επιφανειακός διαχωρισμός.....	50
3.5 Οι προκλήσεις της ανάπτυξης InAlGaN με την τεχνική PAMBE.....	52
Αναφορές.....	53

Κεφ.4 Η πειραματική διάταξη PAMBE και οι τεχνικές χαρακτηρισμού των ΙΙΙ-νιτρίδιων **55**

4.1 Η πειραματική διάταξη PAMBE.....	56
4.1.1 Θάλαμος φόρτωσης.....	56
4.1.2 Θάλαμος μεταφοράς.....	57
4.1.3 Θάλαμος ανάπτυξης.....	58
4.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού.....	61
4.2.1 Οπτικός χαρακτηρισμός.....	61
4.2.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός επιφανειών.....	61
4.2.3 Χαρακτηρισμός κρυσταλλικής ποιότητας.....	61
4.2.4 Άμεσος προσδιορισμός της σύστασης.....	62
Αναφορές.....	63

Κεφ.5 Επιταξιακή ανάπτυξη λεπτών υμενίων τετραμερών InAlGaN **64**

5.1 Υπολογισμοί ροών των συστατικών στοιχείων.....	65
5.2 Επιφανειακές αναδομήσεις σε επιφάνεια GaN (0001).....	69
5.3 Ενσωμάτωση του In.....	71
5.3.1 Η θερμοκρασία ανάπτυξης.....	71
5.3.2 Ο λόγος των ροών ΙΙΙ/Ν.....	78
5.4 Ενεργειακό χάσμα.....	81
5.5 Κρυσταλλική ποιότητα.....	83
Αναφορές.....	86

Κεφ.6 Επιταξιακή ανάπτυξη κβαντικών ετεροδομών InAlGaN/GaN **87**

6.1 Επιφανειακή τραχύτητα και επίπεδες διεπιφάνειες.....	88
6.2 Ομοιογένεια της σύστασης και απότομες διεπιφάνειες.....	89
6.3 Εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο.....	93
6.4 Δομές laser.....	95

Κεφ.7 Περίληψη αποτελεσμάτων και συμπεράσματα **97**

Δημοσιεύσεις **101**

Στην Μαρία και στον Παναγιώτη

Εισαγωγή

Οι σύνθετοι ημιαγωγοί ΙΙΙ-νιτρίδιων, είναι ημιαγωγοί ΙΙΙ-V οι οποίοι αποτελούνται από ένα ή περισσότερα στοιχεία της ομάδας ΙΙΙ του περιοδικού συστήματος (Ga, Al, In) και από άζωτο (N), της ομάδας V, και αποτελούν αντικείμενο έρευνας από τα τέλη της δεκαετίας του '60 όταν έγιναν οι πρώτες αναφορές για τη δυνατότητα εφαρμογής των νιτρίδιων στην ανάπτυξη μπλέ LEDs [1]. Το μεγάλο και άμεσο ενεργειακό χάσμα (E_g) που φθάνει στα 6.2eV για το AlN, η υψηλή ταχύτητα κόρου των ηλεκτρονίων ($\sim 2.5 \times 10^7$ cm/sec) και οι ισχυροί δεσμοί μεταξύ των ατόμων (1.98-2.88eV), που συνεπάγονται υψηλή θερμική αγωγιμότητα και υψηλή τάση κατάρρευσης, καθιστούν αυτή την τάξη ημιαγωγών πολλά υποσχόμενη για εφαρμογές σε ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές διατάξεις.

Το πιο δημοφιλές μέλος της οικογένειας των ΙΙΙ-νιτρίδιων είναι το GaN ($E_g=3.41$ eV), αφού η ανάπτυξη του, αν και δεν έχει φτάσει ακόμα στο επιθυμητό επίπεδο κρυσταλλικής ποιότητας, είναι πιο εύκολη συγκριτικά με τα υπόλοιπα νιτρίδια. Οι δυσκολίες ανάπτυξης στρωμάτων GaN καλής ποιότητας και επίτευξης αγωγιμότητας τύπου-p, σταμάτησαν τα ερευνητικά προγράμματα για σχεδόν είκοσι χρόνια. Στη δεκαετία του '80, η ιδέα του χαμηλής θερμοκρασίας στρώματος προσμαρμολής (buffer) και η επίτευξη αγωγιμότητας τύπου-p του GaN, ήρθαν να δώσουν νέα ώθηση στην έρευνα των νιτρίδιων στην Ιαπωνία, καθώς και σε πολλά άλλα εργαστήρια στον κόσμο. Πρώτοι οι Yoshida et al. [2] το 1983 ανέπτυξαν επιστρώματα καλής κρυσταλλικής ποιότητας, χρησιμοποιώντας στρώμα προσμαρμολής AlN ανάμεσα στο υπόστρωμα ζαφειριού και στο φιλμ GaN. Η τεχνική αυτή τελειοποιήθηκε το 1988 από τους Akasaki, Amano et al. [3], οι οποίοι επέτυχαν και την αγωγιμότητα τύπου-p χρησιμοποιώντας προσμίξεις Mg και έκθεση του δείγματος σε δέσμη ηλεκτρονίων. Από εκεί και έπειτα, η εξέλιξη στην έρευνα των νιτρίδιων ήταν ραγδαία κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του '90. Το 1989 είχαμε την πρώτη επαφή p-n [4], το 1990 την πρώτη δομή AlGaIn [5], ενώ το 1997 έχουμε τα πρώτα υψηλής απόδοσης LEDs σε θερμοκρασία δωματίου, στο πράσινο και στο μπλέ [6].

Βέβαια το πρόβλημα της κρυσταλλικής ποιότητας, έστω και σε μικρότερο βαθμό, εξακολουθεί να υπάρχει, κυρίως λόγω της απουσίας υποστρωμάτων ίδιας κρυσταλλικής σταθεράς με το GaN. Γι' αυτό το λόγο, το επιταξιακό GaN παρουσιάζει εξαιρετικά υψηλή πυκνότητα κρυσταλλικών ατελειών, 10^7 - 10^{10} cm⁻². Επίσης, πολλά άλλα προβλήματα, όπως η επιφανειακή και διεπιφανειακή τραχύτητα (surface and interface roughness), οι βαθείς παγίδες (deep traps) κ.ά., πρέπει να αντιμετωπισθούν προκειμένου να επιτευχθεί μαζική

παραγωγή ηλεκτρονικών και οπτοηλεκτρονικών διατάξεων βασισμένων σε GaN και γενικότερα σε III-νιτρίδια.

Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά τις ηλεκτρονικές διατάξεις με βάση τα νιτρίδια της ομάδας III, μπορούν να κατασκευαστούν τρανζίστορες υψηλής συχνότητας, ισχύος και θερμοκρασίας [7]. Έχουν ήδη παρουσιαστεί HEMTs (High Electron Mobility Transistors), διατάξεις που εκμεταλλεύονται τα ισχυρά ηλεκτρικά πεδία πόλωσης των νιτρίδιων για την δημιουργία δυδιάστατων ηλεκτρονικών αερίων (2 Dimensional Electron Gas, 2DEG), με συνολική ισχύ εξόδου 12W στα 8GHz [8].

Για την περίπτωση των οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, το μεγάλο ενεργειακό χάσμα των III-νιτρίδιων επιτρέπει την κατασκευή διόδων εκπομπής ακτινοβολίας (Light Emitting Diodes, LEDs) και διόδων λέιζερ (Laser Diodes, LDs) με φάσμα εκπομπής που εκτείνεται από το κόκκινο μέχρι το μπλέ και το υπεριώδες. Αυτό βρίσκει εφαρμογή στην αύξηση της χωρητικότητας των αποθηκευτικών μέσων (CDs, DVDs), στην κατασκευή οθονών με χρώματα σε όλο το ορατό φάσμα (full color displays) κ.ά.

Μέχρι σήμερα, για την κατασκευή οπτοηλεκτρονικών διατάξεων III-νιτρίδιων χρησιμοποιούνται κβαντικές ετεροδομές τριμερών και διμερών κραμάτων, με πιο δημοφιλή το συνδυασμό InGaN/GaN. Ο πιο σημαντικός περιορισμός στην απόδοση αυτών των οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, εκτός των κρυσταλλικών ατελειών, οφείλεται στα ηλεκτροστατικά πεδία πιεζοηλεκτρικής και αυθόρμητης πόλωσης. Το μεγάλο πλεονέκτημα των τετραμερών κραμάτων $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$, απορρέει από το γεγονός ότι είναι δυνατός ο έλεγχος της αυθόρμητης πόλωσης ανεξάρτητα από την πιεζοηλεκτρική και αντίστροφα, μεταβάλλοντας το ποσοστό y του Al ή το ποσοστό x του In αντίστοιχα. Με τον τρόπο αυτό είναι πιθανή η αλληλοεξουδετέρωση των δύο πολώσεων με αποτέλεσμα την αυξημένη απόδοση των οπτοηλεκτρονικών διατάξεων [9, 10]. Εξίσου σημαντική ιδιότητα των τετραμερών κραμάτων είναι η δυνατότητα της ρύθμισης του ενεργειακού χάσματος ανεξάρτητα από την πλεγματική σταθερά και αντίστροφα. Με τον τρόπο αυτόν είναι εφικτή η ανάπτυξη κβαντικών ετεροδομών, οι ιδιότητες των οποίων δεν θα υποβαθμίζονται λόγω της ύπαρξης κρυσταλλικών ατελειών πλεγματικής διαφοράς (lattice misfit).

Οι ενώσεις III-N με τις οποίες ασχολείται η παρούσα εργασία, είναι διμερή, τριμερή και τετραμερή κράματα, με έμφαση στα τελευταία, τα οποία συμβολίζονται με τον γενικό τύπο $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$, όπου x και y είναι τα ποσοστά του In και του Al αντίστοιχα και οι τιμές που μπορούν να πάρουν είναι από 0 έως 1.

Πρωταρχικός στόχος της εργασίας αυτής, ήταν η ανάπτυξη τετραμερών κραμάτων InAlGaN υψηλής κρυσταλλικής ποιότητας με την τεχνική Επίταξης με Μοριακές Δέσμες

(MBE), χρησιμοποιώντας ως πηγή ατομικού N μία πηγή πλάσματος ραδιοσυχνοτήτων (Radio Frequency-plasma assisted Molecular Beam Epitaxy, RF-MBE). Ο απώτερος στόχος ήταν η κατασκευή δοκιμαστικών δομών λέιζερ οπτικής άντλησης από τετραμερή και η σύγκρισή τους με αντίστοιχες δομές από τριμερή. Για το λόγο αυτό, στην εργασία δίνεται περισσότερη έμφαση στις οπτικές ιδιότητες των κραμάτων παρά στις ηλεκτρικές. Πρέπει να σημειωθεί ότι μέχρι σήμερα έχουν δημοσιευθεί ελάχιστες εργασίες που αφορούν την ανάπτυξη τετραμερών νιτριδίων με την τεχνική MBE. Ο δημοφιλέστερος τρόπος ανάπτυξης τέτοιων υλικών, είναι η τεχνική Επίταξης Φάσεως Αερίων με Μεταλλοργανικά Αέρια (Chemical Vapor Phase Epitaxy, MOVPE), η οποία όμως υστερεί της τεχνικής MBE, όσον αφορά τον έλεγχο της ανάπτυξης και συνεπώς την κατασκευή ετεροδομών κβαντικών πηγαδιών.

Η εργασία ξεκινάει με συνοπτική επισκόπηση των δομικών χαρακτηριστικών και των βασικών ιδιοτήτων των III-νιτριδίων, αλλά και των πλεονεκτημάτων των τετραμερών τους κραμάτων (1^ο κεφάλαιο). Στο 2^ο κεφάλαιο αναλύονται οι οπτικές ιδιότητες των ετεροδομών κβαντικών πηγαδιών και πως μπορούν να ρυθμιστούν με τον έλεγχο των πεδίων πόλωσης. Στο 3^ο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή της τεχνικής PAMBE και των βασικών επιφανειακών διεργασιών κατά τη διάρκεια της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Ακόμα παρουσιάζονται θεωρητικές προβλέψεις για την αναμειξιμότητα των συστατικών στοιχείων των τετραμερών κραμάτων. Στο 4^ο κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική διάταξη της τεχνικής PAMBE και οι τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν. Στα πλαίσια του πρωταρχικού στόχου, διερευνήθηκε ο ρόλος της θερμοκρασίας ανάπτυξης και της αναλογίας μεταξύ των ροών των συστατικών στοιχείων, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στο 5^ο κεφάλαιο. Αφού μελετήθηκε ο ρόλος των βασικών αυτών παραγόντων για την ανάπτυξη, επελέγησαν οι καταλληλότερες συνθήκες και βελτιστοποιήθηκε η διαδικασία ανάπτυξης ετεροδομών προκειμένου να επιτευχθούν απότομες και επίπεδες διεπιφάνειες και ομοιογενής σύσταση για κάθε στρώμα. Τα αποτελέσματα περιέχονται στο 6^ο κεφάλαιο, ενώ ακόμα, περιγράφεται η διαδικασία ανάπτυξης δομών λέιζερ και παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα. Τέλος, στο 7^ο κεφάλαιο παρατίθενται συμπερασματικά τα βασικά αποτελέσματα και προτείνονται περαιτέρω θέματα για διερεύνηση που θα οδηγήσουν στην καλύτερη κατανόηση των φαινομένων που χαρακτηρίζουν την επιταξιακή ανάπτυξη των τετραμερών κραμάτων InAlGaN.

Η επιταξιακή ανάπτυξη των δειγμάτων και ο χαρακτηρισμός των οπτικών ιδιοτήτων και της επιφανειακής μορφολογίας τους, πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια της Ομάδας Μικροηλεκτρονικής του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ. Ακόμα, για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μικροσκοπίας διέλευσης

ηλεκτρονίων (HRTEM) από την ομάδα μικροσκοπίας των καθ. Φ. Κομνινού και Κ. Καρακώστα στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης και μετρήσεις οπισθοσκέδασης Rutherford (RBS) από τον D. Jalabert και περίθλασης ακτίνων-x (XRD) από την E. Bellet-Amalric στο Εργαστήριο Φυσικής των Ημιαγωγών στην Grenoble της Γαλλίας.

Η επιταξιακή ανάπτυξη των ημιαγωγικών δειγμάτων III-N με την τεχνική PAMBE πραγματοποιήθηκε υπό την επίβλεψη και καθοδήγηση του καθ. Α. Γεωργακίλα. Ο χαρακτηρισμός της κρυσταλλικής ποιότητας και των οπτικών ιδιοτήτων των λεπτών υμενίων και των κβαντικών ετεροδομών ήταν αποτέλεσμα συντονισμένης προσπάθειας πολλών μελών της Ομάδας Μικροηλεκτρονικής του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ. Πιο συγκεκριμένα, αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω τον καθ. Ν. Πελεκάνο που παρείχε τη θεωρητική υποστήριξη για τις οπτικές ιδιότητες των κβαντικών ετεροδομών και τη δυνατότητα εξουδετέρωσης των ηλεκτρικών πεδίων πόλωσης, τους Ν. Παπαδάκη και Μ. Σφενδουράκη για την τεχνική υποστήριξη και συμβουλές, τη Μ. Ανδρουλιδάκη για τις οπτικές μετρήσεις φωτοφωταύγειας, ανάκλασης, διέλευσης και οπτικής άντλησης, την Κ. Τσαγκαράκη για τις μετρήσεις μικροσκοπίας AFM και τους Γ. Κωνσταντινίδη και Φ. Καλαϊτζάκη για την κατασκευή των οπτικών κοιλοτήτων στις δομές λέιζερ με την τεχνική απόξεσης με πλάσμα ιόντων. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθ. Ζ. Χατζόπουλο για τις πολύτιμες συμβουλές σε θέματα επιταξιακής ανάπτυξης με μοριακές δέσμες και γενικότερα όλα τα μέλη της Ομάδας Μικροηλεκτρονικής.

Αναφορές

- [1] H.P.Maruska and J.J.Tietjen, Appl. Phys. Lett. **15**, 327 (1969)
- [2] S.Yoshida, S.Misawa and S.Gonda, Appl. Phys. Lett. **42**, 427 (1983)
- [3] H.Amano, I.Akasaki, T.Kosawa, K.Hiramatsu, N.Sawak, K.Ikeda and Y.Ishi, J. Lumin **40-41**, 121 (1988)
- [4] H.Amano, M.Kito, K.Hiramatsu and I.Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 **28**, L2112 (1989)
- [5] M.A.Khan, R.A.Skogman and J.M.Van Hove, Appl. Phys. Lett. **56**, 1257 (1990)
- [6] S.Nakamura and G.Fasol, *The Blue Laser Diodes* (Spinger, Heidelberg, 1997)
- [7] P.Kordoš, *The Second International EuroConference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems*, Smolenice Castle, Slovakia, October 16-18 2000, p47
- [8] J.M.Baranowski and A.Wysmolek, *The Second International EuroConference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems*, Smolenice Castle, Slovakia, October 16-18 2000, p1
- [9] V. Fiorentini, F. Bernardini, F. Della Sala, A. Di Carlo, P. Lugli, Phys. Rev. B **60**, 8849 (1999)
- [10] N. Le Thomas, N.T. Pelekanos, Microelectronics J. **33**, 565 (2002)

ΔΟΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΙΙΙ-ΝΙΤΡΙΔΙΩΝ

- 1.1 Η εξαγωνική δομή βουρτζίτη των ΙΙΙ-νιτριδίων
 - 1.1.1 Διμερείς ενώσεις ΙΙΙ-Ν
 - 1.1.2 Τριμερή και τετραμερή κράματα
 - 1.2 Ενεργειακό χάσμα
 - 1.3 Η πολικότητα της δομής βουρτζίτη
 - 1.4 Τάσεις ελαστικής παραμόρφωσης σε ετεροδομές
 - 1.5 Πεδία πόλωσης των ΙΙΙ-νιτριδίων
 - 1.5.1 Αυθόρμητη πόλωση
 - 1.5.2 Πιεζοηλεκτρική πόλωση
 - 1.6 Ρύθμιση του πεδίου πόλωσης στα τετραμερή $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$
-

Η κρυσταλλική δομή των υλικών είναι το βασικότερό τους χαρακτηριστικό, αφού είναι αυτή που τους προσδίδει την ημιαγωγική τους συμπεριφορά και καθορίζει τις ηλεκτρικές και οπτικές τους ιδιότητες. Η πλήρης γνώση της είναι απαραίτητη και για την επιλογή κατάλληλων υποστρωμάτων πάνω στα οποία θα γίνει η ανάπτυξη των κρυσταλλικών υλικών, αλλά και για την κατασκευή ετεροδομών για την εκμετάλλευση κβαντικών φαινομένων. Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται τα δομικά χαρακτηριστικά των ΙΙΙ-νιτριδίων και οι δυνατότητες ρύθμισης του ενεργειακού χάσματος, της πλεγματικής σταθεράς και των εσωτερικών ηλεκτρικών πεδίων που προσφέρουν τα τετραμερή κράματα $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$.

1.1 Η εξαγωνική δομή βουρτζίτη των ΙΙΙ-νιτρίδιων

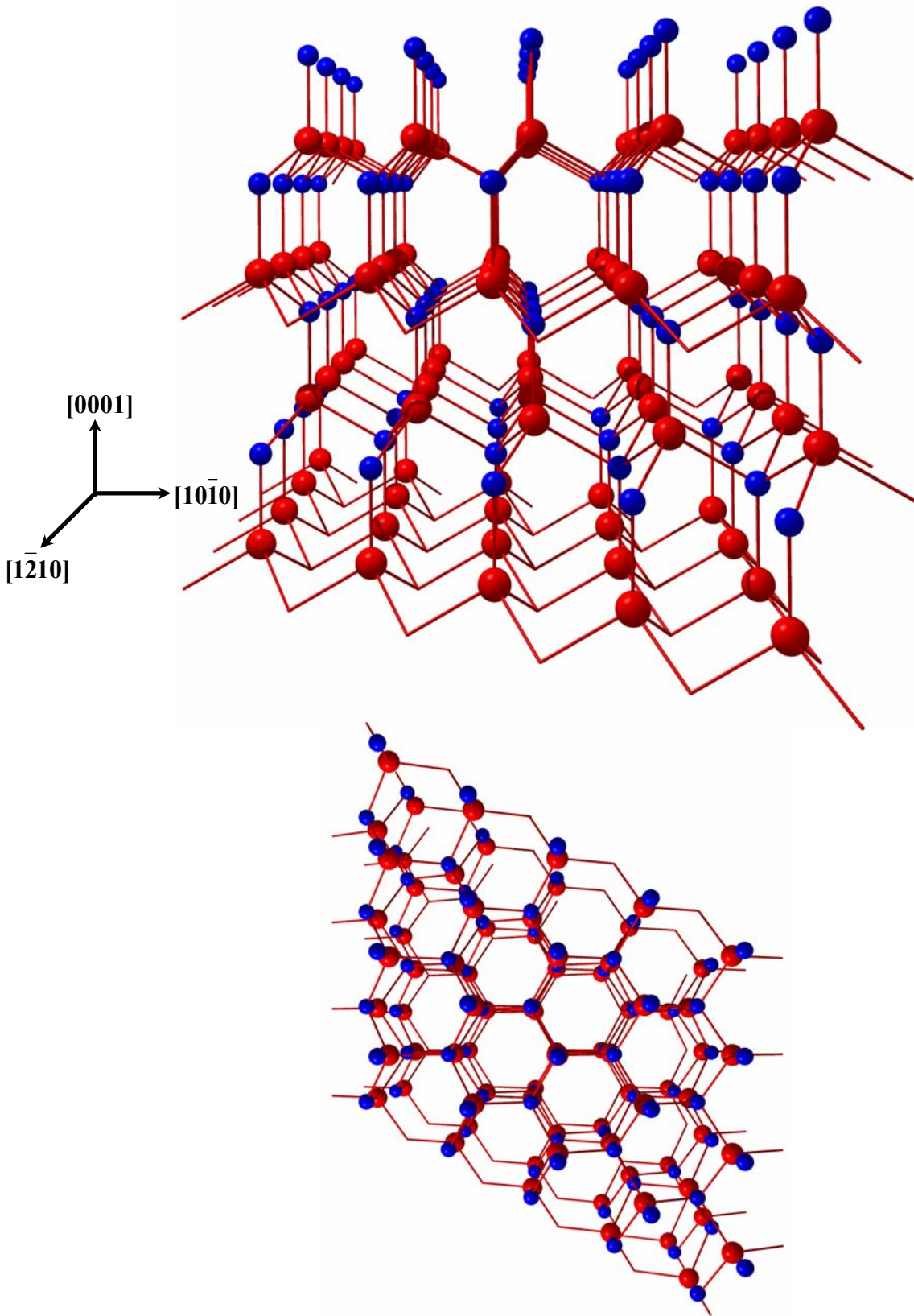
1.1.1 Διμερείς ενώσεις ΙΙΙ-N

Η πιο απλή κρυσταλλική δομή νιτρίδιων είναι αυτή των διμερών ενώσεων ΙΙΙ-N. Τα διμερή ΙΙΙ-νιτρίδια κρυσταλλώνονται είτε σε μετασταθή κυβική δομή σφαλερίτη (zincblende), είτε σε εξαγωνική δομή βουρτζίτη (wurtzite). Η δομή βουρτζίτη (σχήμα 1.1), με την οποία ασχολείται η παρούσα εργασία, είναι μία εξαγωνική δομή πυκνής διάταξης (hexagonal close packed, hcp) με βάση ένα άτομο της ομάδας ΙΙΙ και ένα άτομο Ν, που ενώνονται με έναν ομοιοπολικό δεσμό κατά τη διεύθυνση [0001] (c-άξονας). Στο σχήμα 1.2 παρουσιάζεται η μοναδιαία κυψελίδα του διμερούς ΙΙΙ-νιτρίδιου. Όπως φαίνεται, ο εξαγωνικός κρύσταλλος βουρτζίτη, ισοδυναμεί με δύο hcp κρυστάλλους, που αποτελούνται ο ένας αποκλειστικά από άτομα της ομάδας ΙΙΙ και ο άλλος αποκλειστικά από άτομα Ν, και είναι μετατοπισμένοι μεταξύ τους κατά τον c-άξονα, απόσταση ίση με το μήκος b του δεσμού Ga-N. Κάθε άτομο ΙΙΙ στον κρύσταλλο, συνδέεται μέσω ομοιοπολικών δεσμών με τέσσερα γειτονικά άτομα Ν σχηματίζοντας, στην τέλεια δομή βουρτζίτη, ένα κανονικό τετράεδρο, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2. Επίσης κάθε άτομο Ν συνδέεται με τέσσερα γειτονικά άτομα ΙΙΙ. Η εξαγωνική αυτή δομή έχει συμμετρία περιστροφής τρίτης τάξεως (3-fold degeneracy) και κατά μήκος του c-άξονα εναλλάσσονται δύο διαφορετικά επίπεδα ομοίων ατόμων ABABA...(ενώ στην κυβική δομή σφαλερίτη εναλλάσσονται τρία διαφορετικά επίπεδα ομοίων ατόμων ABCABC... κατά τη διεύθυνση του c-άξονα).

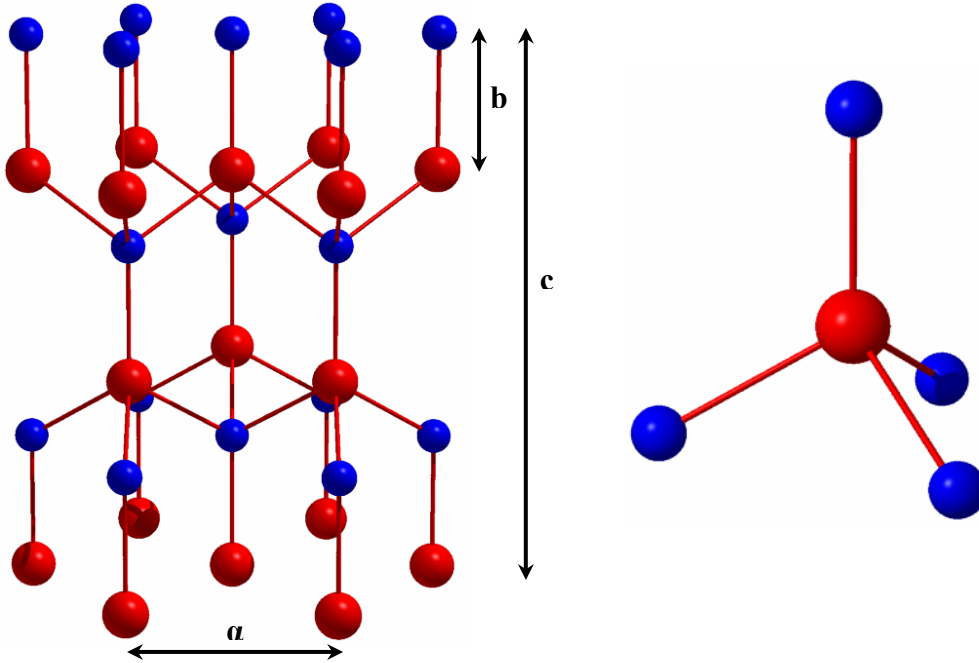
Η δομή βουρτζίτη χαρακτηρίζεται από τις πλεγματικές παραμέτρους a και c, καθώς και από την τιμή $u=b/c$. Αυτές οι παράμετροι εξαρτώνται από: i) τη χημική σύσταση και τις αποκλίσεις από τη στοιχειομετρία, ii) την παρουσία ξένων ατόμων και κρυσταλλικών ατελειών, iii) τις εξωτερικές πιέσεις, και iv) τη θερμοκρασία. Για την τέλεια δομή βουρτζίτη, στην οποία όλα τα άτομα βρίσκονται στο μέσο κανονικών τετραέδρων τα οποία σχηματίζουν οι τέσσερις δεσμοί τους με τα γειτονικά άτομα, ισχύει ότι $c/a=1.633$ και $u=0.375$ [1].

	GaN	AlN	InN	Τέλεια Δομή Βουρτζίτη
a (Å) ^[2]	3.185	3.112	3.54	
c (Å) ^[2]	5.1868	4.98	5.703	
c/a	1.6285	1.6003	1.6110	1.633
u ^[1]	0.3770	0.3814	0.3784	0.375
$E_{\text{δεσμού}}$ ^[3]	2.20	2.88	1.98	

Πίνακας 1.1: Πλεγματικές παράμετροι των διμερών ΙΙΙ-νιτρίδιων



Σχήμα 1.1: Κρύσταλλος δυμερούς ένωσης ΙΙΙ-Ν δομής βουρτζίτη όπως φαίνεται από το επίπεδο $(\bar{1}\bar{2}\bar{1}0)$ (πάνω) και από το επίπεδο (0001) (basal plane) (κάτω). Οι κόκκινες σφαίρες αναπαριστούν τα άτομα της ομάδας ΙΙΙ και οι μπλέ τα άτομα Ν.



Σχήμα 1.2: Η μοναδιαία κυψελίδα δυμερούς ΙΙΙ-νιτρίδιου δομής βουρτζίτη (αριστερά) και η τετραεδρική δομή κάθε ατόμου με τους πρώτους γείτονές του (δεξιά).

Στην πραγματικότητα, οι δομές των διμερών νιτρίδιων αποκλίνουν από την τέλεια δομή. Οι πλεγματικές παράμετροι και οι ενέργειες των ομοιοπολικών δεσμών των GaN, AlN και InN, όπως έχουν προσδιοριστεί πειραματικά, φαίνονται στον πίνακα 1.1. Η διαφορετικότητα των τιμών για κάθε διμερές, οφείλεται στη μοναδικότητα της ηλεκτρονικής δομής του κατιόντος και της ιοντικής του ακτίνας (Al^{+3} :0.39Å, Ga^{+3} :0.47Å, In^{+3} :0.79Å [4]).

Οι αποστάσεις μεταξύ των πρώτων γειτόνων σε δομές βουρτζίτη που αποκλίνουν από την τέλεια δομή, δίνονται από τις σχέσεις [5]:

$$d^c = u \cdot c \quad (1.1)$$

$$d^e = \left[\frac{\alpha^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - u \right)^2 \cdot c^2 \right]^{1/2} \quad (1.2)$$

όπου d^c και d^e τα μήκη των δεσμών μεταξύ των πρώτων γειτόνων με ίδιες ή με διαφορετικές αντίστοιχα, συντεταγμένες στο επίπεδο (0001). Οι γωνίες θ_c μεταξύ των δεσμών μήκους d^c και των δεσμών μήκους d^e σε ένα άτομο και οι γωνίες θ_e μεταξύ των δεσμών μήκους d^e σε ένα άτομο, δίνονται από τις σχέσεις:

$$\theta_c = \arccos \left[\left(u - \frac{1}{2} \right) \frac{c}{d^e} \right] \quad (1.3)$$

$$\theta_e = \arccos \left[1 - \frac{\alpha^2}{2d^e} \right] \quad (1.4)$$

Οι αποκλίσεις από την τέλεια δομή αφορούν περισσότερο τις γωνίες παρά τα μήκη των δεσμών.

1.1.2 Τριμερή και τετραμερή κράματα ΙΙΙ-N

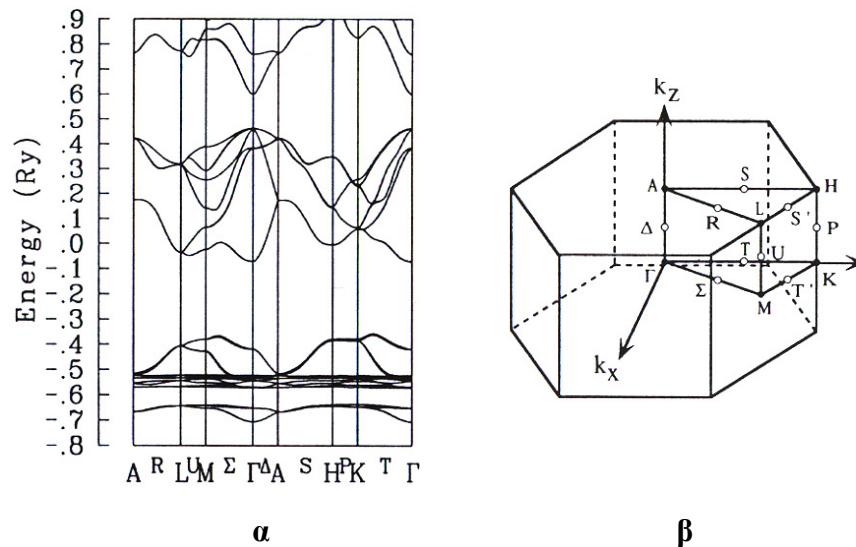
Η κρυσταλλική δομή των τριμερών και των τετραμερών ΙΙΙ-νιτρίδιων, είναι όμοια με αυτή των διμερών ενώσεων, με τη διαφορά ότι οι ατομικές θέσεις που αντιστοιχούν στο υποπλέγμα της ομάδας ΙΙΙ, μπορούν να καταληφθούν από άτομα δύο, ή τριών αντίστοιχα, διαφορετικών στοιχείων της ομάδας ΙΙΙ, σε ποσοστά που ελέγχονται, όπως θα περιγραφεί παρακάτω, από τις συνθήκες ανάπτυξης του κρυστάλλου.

Στην περίπτωση των κραμάτων του Ν, όπου τα μήκη των δεσμών Ga-N, In-N και Al-N διαφέρουν μεταξύ τους σε κατάσταση ισορροπίας, τα άτομα στον κρύσταλλο μετατοπίζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να μειώσουν τη συνολική ενέργεια ελαστικής παραμόρφωσης (strain energy). Έτσι, λόγω αυτής της πλεγματικής χαλάρωσης, οι ενδοατομικές αποστάσεις που δίνονται από το νόμο του Vegard δεν συμφωνούν με τις πραγματικές. Περισσότερες λεπτομέρειες που αφορούν τη θεωρία αναμειξιμότητας, δίνονται στο 3^ο κεφάλαιο.

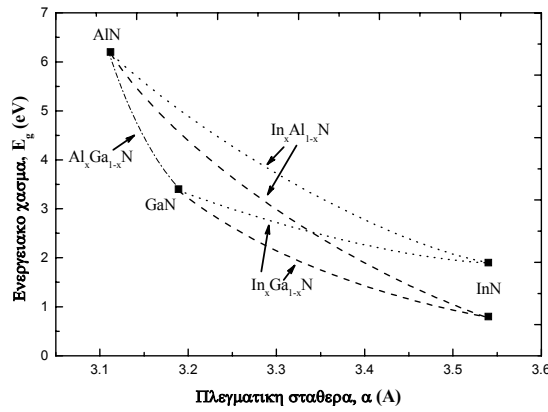
1.2 Ενεργειακό χάσμα

Το ενεργειακό χάσμα των ΙΙΙ-νιτρίδιων είναι άμεσο, γεγονός που ευνοεί τις μεταβάσεις ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ) στη ζώνη σθένους (ΖΣ), χωρίς τη συμμετοχή φωνονίων. Στο σχήμα 1.3α [6] φαίνεται η ηλεκτρονική δομή των ζωνών για το GaN δομής βουρτζίτη. Το ενεργειακό αυτό διάγραμμα αναφέρεται στην 1^η ζώνη Brillouin, η οποία φαίνεται στο σχήμα 1.3β [6]. Το μέγιστο της ΖΣ και το ελάχιστο της ΖΑ βρίσκονται στο σημείο Γ. Οι ζώνες σθένους που έχουν το μέγιστο τους στο Γ, προκύπτουν από μείξη των καταστάσεων 2s και 2p του N και 4s και 4p του Ga, αν και οι καταστάσεις 2p του N κυριαρχούν. Αντίστοιχα, οι ζώνες αγωγιμότητας με ελάχιστο στο Γ, προκύπτουν με μείξη κυρίως των καταστάσεων s και p του N και του Ga. Παρόμοιες ηλεκτρονικές δομές έχουν και τα AlN και InN.

Οι τιμές του ενεργειακού χάσματος (στο σημείο Γ) για τα διμερή νιτρίδια GaN και AlN είναι 3.4eV, 6.2eV αντίστοιχα. Το ενεργειακό χάσμα του InN θεωρήτο ότι είναι 1.9eV, αλλά πρόσφατα πειραματικά αποτελέσματα που δείχνουν ότι είναι ~0.8eV, αφήνουν ανοιχτό προς διερεύνηση το συγκεκριμένο ζήτημα. Στο διάγραμμα του σχήματος 1.4 φαίνονται τα δύο βασικότερα χαρακτηριστικά των κρυστάλλων ΙΙΙ-N, το ενεργειακό τους χάσμα και η πλεγματική τους σταθερά. Τα σημεία αντιστοιχούν στις διμερείς ενώσεις, ενώ οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στα τριμερή κράματα. Έτσι, η καμπύλη που ενώνει το GaN με το AlN αντιστοιχεί στο $Al_xGa_{1-x}N$, η καμπύλη που ενώνει το GaN με το InN αντιστοιχεί στο $In_xGa_{1-x}N$ και η καμπύλη που ενώνει το AlN με το InN αντιστοιχεί στο



Σχήμα 1.3: (α) Ηλεκτρονική δομή των ενεργειακών ζωνών του GaN δομής βουρτζίτη στην 1^η ζώνη Brillouin, (β) περιγραφή των σημείων στη 1^η ζώνη Brillouin. {ανατύπωση από [6]}



Σχήμα 1.4: Ενεργειακό χάσμα και πλεγματική σταθερά των ΙΙΙ-νιτριδίων.

$\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. Για τα κράματα που περιέχουν In, παρουσιάζονται δύο διαφορετικές εκδοχές που αντιστοιχούν στις δύο πιθανές τιμές του ενεργειακού χάσματος του InN (1.9eV και 0.8eV).

Η εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος από τη σύνθεση του κράματος, σε ένα τριμερές κράμα $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$, όπου A και B μπορεί να είναι Al και Ga ή In και Ga ή In και Al αντίστοιχα, περιγράφεται από τη σχέση:

$$E_{g(\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{N})}(x) = xE_{g(\text{AN})} + (1-x)E_{g(\text{BN})} - bx(1-x) + S \quad (1.5)$$

όπου b ο παράγοντας απόκλισης από τη γραμμική συμπεριφορά (bowing factor) και S η μεταβολή του ενεργειακού χάσματος λόγω ελαστικής παραμόρφωσης (strain). Η σχέση 1.5 περιγράφει τις καμπύλες του σχήματος 1.4, όπου το b είναι 1.0eV για το AlGa_N [3], 0.57eV για το InGa_N (για $E_{g(\text{InN})}=1.9\text{eV}$) και 0 (γραμμική συμπεριφορά) για το InAl_N (για $E_{g(\text{InN})}=1.9\text{eV}$). Ωστόσο στη βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορες τιμές για το b, η διακύμανση των οποίων αποδίδεται κυρίως στον διαφορετικό βαθμό τάξης (ordering) (βλ.κεφ.3) που συμβαίνει στα δείγματα κάθε αναφοράς, λόγω των διαφορετικών συνθηκών ανάπτυξης [7].

Θεωρητικά, είναι εφικτή η ανάπτυξη τετραμερών κραμάτων $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ με ενεργειακό χάσμα και πλεγματική σταθερά που καλύπτουν την περιοχή του σχήματος 1.4, η οποία περικλύεται από τις καμπύλες των τριμερών κραμάτων. Κάθε σημείο της περιοχής αυτής αντιστοιχεί σε τετραμερές κράμα με μοναδικό συνδυασμό ποσοστών x και y. Είναι χαρακτηριστικό ότι κινούμενοι κάθετα στην περιοχή αυτή, είναι δυνατή η ανάπτυξη κραμάτων με διαφορετικό ενεργειακό χάσμα αλλά με ίδια πλεγματική σταθερά, ενώ κινούμενοι οριζόντια, είναι δυνατή η ανάπτυξη κραμάτων με διαφορετική πλεγματική σταθερά αλλά με ίδιο ενεργειακό χάσμα. Επομένως, είναι εφικτή η επιλογή ενεργειακού

χάσματος ανεξάρτητα από την πλεγματική σταθερά και αντίστροφα. Είναι προφανές λοιπόν, το πόσο σημαντικός είναι ο έλεγχος των ποσοστών x και y κατά την ανάπτυξη των τετραμερών.

Η τιμή του ενεργειακού χάσματος των τετραμερών περιγράφεται από μία σχέση αντίστοιχη της σχέσης 1.5:

$$E_{g(\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N})}(x, y) = xE_{g(\text{InN})} + yE_{g(\text{AlN})} + (1-x-y)E_{g(\text{GaN})} - b_{\text{In}}x(1-x) - b_{\text{Al}}y(1-y) + S \quad (1.6)$$

όπου b_{In} και b_{Al} οι συντελεστές απόκλισης για το In και Al αντίστοιχα, στο τετραμερές $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$.

1.3 Η πολικότητα της δομής βουρτζίτη

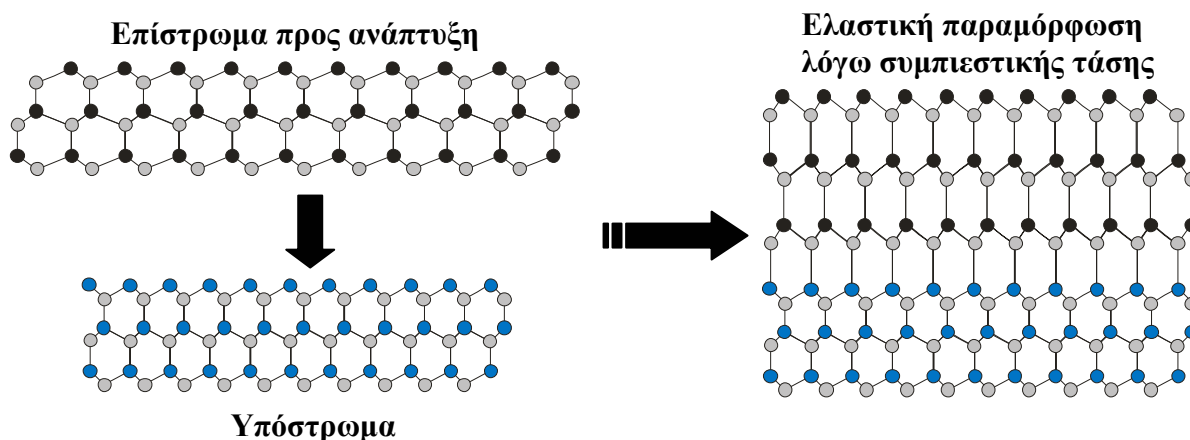
Η δομή βουρτζίτη, καθώς και η δομή σφαλερίτη, έχει πολικούς άξονες λόγω της έλλειψης συμμετρίας αντιστροφής που την χαρακτηρίζει. Οι κρυσταλλικές διευθύνσεις $\langle 0001 \rangle$ ανήκουν στην κατηγορία αυτή και αυτό γιατί στην κατεύθυνση $[0001]$ οι δεσμοί ξεκινούν από κατιόντα και καταλήγουν σε άτομα N, ενώ στην αντίθετη κατεύθυνση $[000\bar{1}]$ οι δεσμοί ξεκινούν από άτομα N και καταλήγουν σε κατιόντα. Αυτές είναι και οι πιο συνηθισμένες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις ανάπτυξης των νιτρίδιων. Έτσι, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.1, όταν η ανάπτυξη του υλικού γίνεται κατά την $[0001]$ το υλικό ονομάζεται μετώπου-Ga (Ga-face), ενώ όταν η ανάπτυξη γίνεται κατά την $[000\bar{1}]$ το υλικό ονομάζεται μετώπου-N (N-face).

Το φαινόμενο της πολικότητας μεταφράζεται σε διαφορές των μακροσκοπικών ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών. Έτσι, η επιφάνεια (0001) των κραμάτων μετώπου-Ga είναι χημικά αδρανής, σε αντίθεση με την $(000\bar{1})$ των κραμάτων μετώπου-N [8]. Επιπλέον, το υλικό μετώπου-Ga αναπτύσσεται με μικρότερη επιφανειακή τραχύτητα απ'ότι το υλικό μετώπου-N. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι ο ρυθμός ανάπτυξης περιοχών διαφορετικού μετώπου υπό τις ίδιες συνθήκες μίας μεθόδου επιταξιακής ανάπτυξης, είναι εν γένει διαφορετικός. Τέλος, σύμφωνα με τις έως σήμερα δημοσιεύσεις, νιτρίδια μετώπου-Ga υψηλής κρυσταλλικής ποιότητας αναπτύσσονται συνήθως με την μέθοδο MOCVD (MetalOrganic Chemical Vapour Deposition), ενώ με την μέθοδο MBE ευνοείται η ανάπτυξη νιτρίδιων μετώπου-N [3, 8, 9].

1.4 Τάσεις ελαστικής παραμόρφωσης σε ετεροδομές

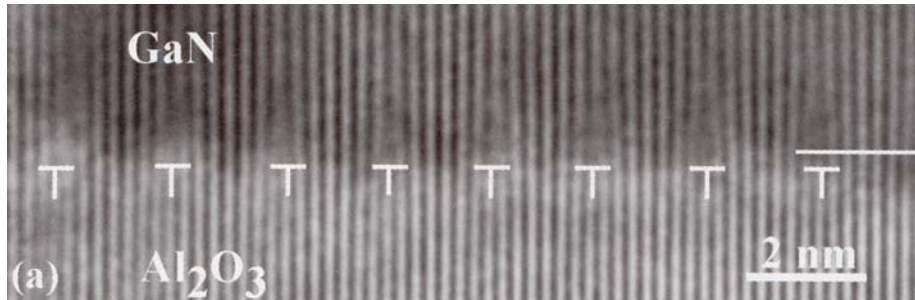
Οι περισσότερες ημιαγωγικές διατάξεις δεν βασίζονται σε ένα μόνο ημιαγωγικό στρώμα αλλά σε ετεροδομές, δηλαδή διαδοχικά ημιαγωγικά στρώματα διαφορετικής σύστασης. Για την ανάπτυξη των ετεροδομών χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές επίταξης, οι οποίες αναπτύσσουν διαδοχικά τα διαφορετικά στρώματα. Αυτό σημαίνει ότι πάνω στο επίπεδο όπου τελειώνει η ανάπτυξη ενός στρώματος συγκεκριμένης πλεγματικής σταθεράς (στο επίπεδο της διεπιφάνειας), θα πρέπει να αρχίζει η ανάπτυξη ενός άλλου στρώματος με διαφορετική πλεγματική σταθερά. Αυτή η απότομη αλλαγή στην πλεγματική σταθερά δεν ευνοείται, αλλά στην αρχή κάθε νέου στρώματος αναπτύσσονται τάσεις ελαστικής παραμόρφωσης (stress) που τείνουν να διατηρήσουν την πλεγματική σταθερά του προηγούμενου. Το αποτέλεσμα είναι η παραμόρφωση του πλέγματος του νέου στρώματος τόσο παράλληλα στην διεπιφάνεια, όσο και κάθετα σ' αυτήν.

Το μέγεθος λοιπόν της ελαστικής παραμόρφωσης εξαρτάται από τη διαφορά των πλεγματικών σταθερών των διαδοχικών στρωμάτων, ενώ το είδος της εξαρτάται από το ποιο στρώμα έχει μεγαλύτερη πλεγματική σταθερά από το άλλο. Έτσι όταν το νέο στρώμα έχει μεγαλύτερη/μικρότερη πλεγματική σταθερά από το προηγούμενο στρώμα, τότε η παράλληλη τάση παραμόρφωσης θα είναι συμπιεστική (compressive)/εκτατική (tensile), ενώ αντίθετα η κάθετη παραμόρφωση θα είναι εκτατική/συμπιεστική. Στο σχήμα 1.5 φαίνεται ένα ποιοτικό γράφημα ελαστικής παραμόρφωσης επιταξιακού στρώματος που έχει αναπτυχθεί πάνω σε υπόστρωμα μικρότερης πλεγματικής σταθεράς. Στο επιταξιακό στρώμα ασκείται δυδιάστατη συμπιεστική τάση στο επίπεδο της διεπιφάνειας που είναι κάθετο στη διεύθυνση ανάπτυξης.



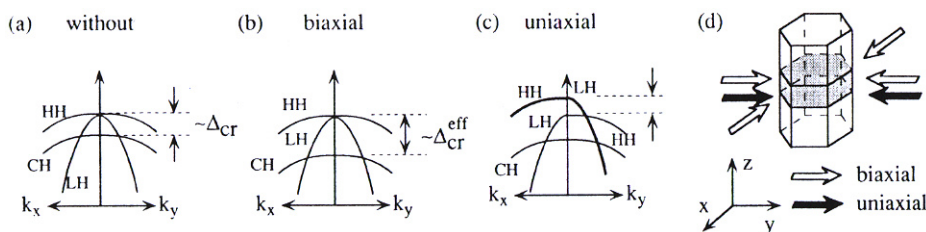
Σχήμα 1.5: Ποιοτικό γράφημα ελαστικής παραμόρφωσης επιταξιακού στρώματος μεγαλύτερης πλεγματικής σταθεράς (στο επίπεδο της διεπιφάνειας) από το υπόστρωμα.

Οι τάσεις παραμόρφωσης δεν διατηρούνται σε όλο το πάχος του νέου στρώματος, αλλά εκτονώνονται μέσω εξαρμώσεων πλεγματικής διαφοράς (misfit dislocations). Μετά από ένα κρίσιμο πάχος του νέου στρώματος, οι τάσεις παραμόρφωσης εξαφανίζονται και η πλεγματική σταθερά αποκτά την τιμή ισορροπίας. Στην περίπτωση ετεροεπίταξης σε υπόστρωμα με μεγάλη πλεγματική διαφορά, οι εξαρμώσεις πλεγματικής διαφοράς δημιουργούνται στην ετεροεπαφή. Στη φωτογραφία TEM του σχήματος 1.6 φαίνονται οι εξαρμώσεις πλεγματικής διαφοράς για ετεροεπίταξη GaN πάνω σε Al_2O_3 [9].



Σχήμα 1.6: Ανάλυση Fourier εικόνας HRTEM επιταξιακού κρυστάλλου GaN πάνω σε υπόστρωμα Al_2O_3 , όπου σημειώνονται οι περιοδικές εξαρμώσεις πλεγματικής διαφοράς κατά μήκος της ετεροεπαφής. {ανατύπωση από [9]}

Γενικά, η ύπαρξη τάσης παραμόρφωσης σε ένα ημιαγωγικό στρώμα, επηρεάζει την ηλεκτρονική δομή του. Στην περίπτωση όμως των επιφανειακών τάσεων παραμόρφωσης στο επίπεδο (0001) των δομών βουρτζίτη, η επίδραση αυτή είναι πολύ μικρή και αφορά τη ελάτωση της πυκνότητας καταστάσεων των οπών κοντά στο μέγιστο της ΖΣ. Η ελάτωση αυτή είναι πιο έντονη στην περίπτωση μονοδιάστατης τάσης παραμόρφωσης στο ίδιο επίπεδο. Οι επιδράσεις αυτές φαίνονται στο σχήμα 1.7 [6], όπου η ΖΣ απαρτίζεται από τρεις υποζώνες λόγω των αλληλεπιδράσεων κρυστάλλου-πεδίου (crystal-field split off) και σπίντροχιακού (spin-orbit split off), οι οποίες όσο μεγαλύτερη απόσταση έχουν μεταξύ τους, τόσο μειώνεται η πυκνότητα καταστάσεων των οπών στη ΖΣ. Όπως θα περιγραφεί παρακάτω, η μεταβολή της πυκνότητας καταστάσεων των ενεργειακών ζωνών επηρεάζει τις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες του ημιαγωγού.



Σχήμα 1.7: Παραμόρφωση της ΖΣ του GaN δομής βουρτζίτη, λόγω συμπιεστικών τάσεων παραμόρφωσης του κρυστάλλου. {ανατύπωση από [6]}

1.5 Πεδία πόλωσης των ΙΙΙ-νιτρίδιων

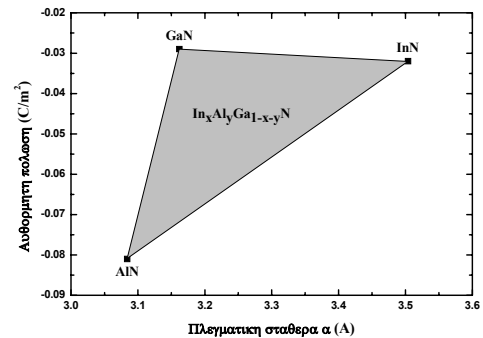
Ένα βασικό χαρακτηριστικό των ΙΙΙ-νιτρίδιων που τα κάνει να ξεχωρίζουν από τους υπόλοιπους ημιαγωγούς ΙΙΙ-V, είναι τα ισχυρά πεδία πόλωσης, τα οποία επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις ηλεκτρικές και οπτικές τους ιδιότητες. Η πόλωση P έχει δύο συνιστώσες, την αυθόρμητη $P^{(sp)}$ και την πιεζοηλεκτρική $P^{(pz)}$:

$$\vec{P} = \vec{P}^{(sp)} + \vec{P}^{(pz)} \quad (1.7)$$

1.5.1 Αυθόρμητη πόλωση

Η ύπαρξη αυθόρμητης πόλωσης $P^{(sp)}$ στους ημιαγωγούς ΙΙΙ-νιτρίδιων εξαγωνικής δομής βουρτζίτη, είναι συνέπεια του χαμηλού βαθμού συμμετρίας της δομής και της υψηλής ιοντικότητας των ομοιοπολικών δεσμών. Σε δομές υψηλότερης συμμετρίας, όπως είναι η δομή σφαλερίτη, δεν υπάρχει αυθόρμητη πόλωση.

Η $P^{(sp)}$ είναι χαρακτηριστικό του κρυστάλλου και υπάρχει απουσία οποιασδήποτε εξωτερικής επίδρασης, όπως η τάση παραμόρφωσης ή ένα εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Το αποτέλεσμα της είναι η ανάπτυξη στάσιμου επιφανειακού ηλεκτρικού φορτίου στις ελεύθερες επιφάνειες του κρυστάλλου που είναι κάθετες στην $\langle 0001 \rangle$, με συνέπεια την εμφάνιση εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Στην περίπτωση βέβαια της ανάπτυξης ενός κρυσταλλικού στρώματος (bulk), τα επιφανειακά φορτία πόλωσης εξουδετερώνονται είτε από τη φόρτιση των επιφανειακών καταστάσεων είτε από τη μετακίνηση ελεύθερων φορέων προς την επιφάνεια, με αποτέλεσμα τη μη-δημιουργία εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου [10]. Δεν συμβαίνει το ίδιο όμως στην περίπτωση ετεροεπαφών, όπου η ασυνέχεια της $P^{(sp)}$ των δύο διαφορετικής σύστασης υλικών προκαλεί την εμφάνιση διεπιφανειακών φορτίων πόλωσης που με τη σειρά τους δημιουργούν ηλεκτρικό πεδίο κοντά στη διεπιφάνεια. Η φορά της αυθόρμητης πόλωσης είναι η $[0001]$, επομένως είναι αντίθετη για δύο κρυστάλλους GaN διαφορετικού μετώπου.



Σχήμα 1.8: Αυθόρμητη πόλωση των ΙΙΙ-νιτρίδιων και οι αντίστοιχες πλεγματικές σταθερές.

Η κρυσταλλική απόκλιση από την τέλεια δομή βουρτζίτη αυξάνει το μέτρο της $P^{(sp)}$, φαινόμενο που φαίνεται και στον πίνακα 1.2, όπου το AlN (βλ.Πίν.1.1) εμφανίζει την

υψηλότερη αυθόρμητη πόλωση μεταξύ των διμερών νιτρίδιων. Με βάση το νόμο του Vegard, η $P^{(sp)}$ για τα τετραμερή κράματα ΙΙΙ-νιτρίδιων δίνεται από τη σχέση [10, 11]:

$$P_{In_xAl_yGa_{1-x-y}N}^{(sp)} = xP_{AlN}^{(sp)} + yP_{InN}^{(sp)} + (1-x-y)P_{GaN}^{(sp)} \quad (1.8)$$

και αντιστοιχεί στην περιοχή που περικλείεται από τις γραμμές που ενώνουν τα διμερή, στο διάγραμμα του σχήματος 1.8 [10].

Σημαντική εφαρμογή αποτελεί το τρανζίστορ επίδρασης πεδίου υψηλής ευκινησίας ηλεκτρονίων (High Electron Mobility Transistor, HEMT) που εκμεταλλεύεται κυρίως τα πεδία αυθόρμητης πόλωσης που αναπτύσσονται σε ετεροεπαφές GaN/AlGaN, προκειμένου να δημιουργηθούν δυδιάστατα ηλεκτρονικά αέρια (2 Dimensional Electron Gas, 2DEG) υψηλής ευκινησίας [12].

Δομή βουρτζίτη	GaN	AlN	InN
$P^{(sp)}$ (Cm ⁻²)	-0.029	-0.081	-0.032
e_{33} (Cm ⁻²)	0.73	1.46	0.97
e_{31} (Cm ⁻²)	-0.49	-0.60	-0.57
e_{15} (Cm ⁻²)	-0.48	-0.3	
ϵ_{11}	9.5	9.0	
ϵ_{33}	10.4	10.7	14.6
C_{13}	70	120	121
C_{33}	379	395	182

Πίνακας 1.2: Αυθόρμητη πόλωση, πιεζοηλεκτρικές, διηλεκτρικές και ελαστικές σταθερές των GaN, AlN και InN [12]

1.5.2 Πιεζοηλεκτρική πόλωση

Ο δεύτερος παράγοντας δημιουργίας ηλεκτρικού πεδίου πόλωσης είναι η πιεζοηλεκτρική συμπεριφορά των ΙΙΙ-νιτρίδιων. Σε αυτή την περίπτωση, το ηλεκτρικό πεδίο πόλωσης οφείλεται στη ελαστική παραμόρφωση του κρυστάλλου, δηλαδή στην απόκλιση της πλεγματικής σταθεράς από την τιμή ισορροπίας. Συγκεκριμένα, για την περίπτωση των ημιαγωγών, όπως περιγράφηκε στην ενότητα 1.4, τάσεις ελαστικής παραμόρφωσης δημιουργούνται κοντά στις διεπιφάνειες κατά την ετεροεπίταξη, λόγω των διαφορετικών πλεγματικών σταθερών των διαδοχικών ημιαγωγικών στρωμάτων. Για παράδειγμα, κατά την ανάπτυξη AlN ($\alpha_{AlN}=3.112$) πάνω σε υπόστρωμα GaN ($\alpha_{GaN}=3.185$), η πλεγματική σταθερά λεπτών στρωμάτων AlN είναι σχεδόν ίση με αυτή του GaN και προσεγγίζει την τιμή ισορροπίας α_{AlN} για πάχος AlN μεγαλύτερο από μία κρίσιμη τιμή. Το αποτέλεσμα της ελαστικής παραμόρφωσης του AlN είναι η τοπική εμφάνιση πιεζοηλεκτρικού πεδίου με φορά κάθετη στην διεπιφάνεια.

Γενικά, η πιεζοηλεκτρική πόλωση $P^{(pz)}$ των διμερών νιτρίδιων για μικρές παραμορφώσεις δίνεται προσεγγιστικά από τη γραμμική σχέση [11]:

$$\overline{P^{(pz)}} = \vec{e} \cdot \vec{\varepsilon} \quad (1.9)$$

όπου \vec{e} ο πιεζοηλεκτρικός τανυστής και $\vec{\varepsilon}$ η κρυσταλλική παραμόρφωση (strain). Για εξαγωνικές δομές βουρτζίτη, όπως είναι τα νιτρίδια, ο πιεζοηλεκτρικός τανυστής έχει τρία ανεξάρτητα στοιχεία $e_{31}(=e_{32})$, e_{33} και $e_{15}(=e_{24})$, οι τιμές των οποίων για τα δυμερή νιτρίδια περιέχονται στον πίνακα 1.2. Επειδή οι συνήθεις κρυσταλλικές διευθύνσεις ανάπτυξης είναι οι $\langle 0001 \rangle$, οι συνιστώσες της πόλωσης σ'αυτές τις διευθύνσεις είναι αυτές που έχουν ιδιαίτερη σημασία. Η $P^{(pz)}$ κατά μήκος του c-άξονα λοιπόν, είναι [11]:

$$P_c^{(pz)} = e_{33} \cdot \varepsilon_z + e_{31} \cdot (\varepsilon_x + \varepsilon_y) \quad (1.10)$$

όπου το επίπεδο xy είναι κάθετο στη διεύθυνση ανάπτυξης $\langle 0001 \rangle$ και ο άξονας z παράλληλος στον c. Τα ε_z , ε_x και ε_y , θεωρώντας ισοτροπική τάση ελαστικής παραμόρφωσης στο επίπεδο xy, δίνονται από τις σχέσεις [3]:

$$\varepsilon_z = \frac{c - c_0}{c_0} \quad (1.11)$$

$$\varepsilon_x = \varepsilon_y = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (1.12)$$

όπου c και a είναι οι πλεγματικές σταθερές του υπό τάση παραμόρφωσης κρυστάλλου, ενώ c_0 και a_0 είναι οι πλεγματικές σταθερές ισορροπίας του κρυστάλλου, δηλαδή απουσία τάσεων παραμόρφωσης. Τα c και a συνδέονται μέσω της σχέσης [3]:

$$\frac{c - c_0}{c_0} = -2 \frac{C_{13}}{C_{33}} \frac{a - a_0}{a_0} \quad (1.13)$$

όπου C_{13} και C_{33} είναι ελαστικές σταθερές, χαρακτηριστικές για κάθε διμερή ένωση νιτρίδιου, οι τιμές των οποίων για υλικά μετώπου III περιέχονται στον πίνακα 1.2. Τελικά, η $P^{(pz)}$ στον c-άξονα παίρνει τη μορφή:

$$P_c^{(pz)} = 2 \frac{a - a_0}{a_0} \left(e_{31} - e_{33} \frac{C_{13}}{C_{33}} \right) \quad (1.14)$$

Από την τελευταία σχέση φαίνεται, όπως ήταν αναμενόμενο, ότι η φορά της πιεζοηλεκτρικής πόλωσης σε ένα στρώμα νιτρίδιου συγκεκριμένου μετώπου εξαρτάται από το αν η πλεγματική του σταθερά a είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη από την τιμή ισορροπίας a_0 , δηλαδή αν η τάση παραμόρφωσης σε αυτό είναι εκτατική ή συμπιεστική αντίστοιχα. Η πιεζοηλεκτρική πόλωση σε ημιαγωγούς III-νιτρίδιων μετώπου N έχει αντίθετη φορά από αυτήν σε μετώπου Ga.

Η πιεζοηλεκτρική πόλωση των τριμερών και τετραμερών νιτριδίων, με βάση το νόμο του Vegard, δίνεται από τη σχέση [11]:

$$\vec{P}_{In_xAl_yGa_{1-x-y}N}^{(pz)} = \left[x \cdot \vec{e}_{InN} + y \cdot \vec{e}_{AlN} + (1-x-y) \cdot \vec{e}_{GaN} \right] \cdot \vec{\varepsilon}(x, y) \quad (1.15)$$

η οποία περιέχει τόσο γραμμικούς όσο και τετραγωνικούς όρους των x και y .

1.6 Ρύθμιση του πεδίου πόλωσης στα κράματα $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$

Από τις σχέσεις 1.7, 1.8 και 1.15, είναι εμφανές ότι σε ένα τετραμερές $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ είναι δυνατό να ρυθμιστεί η συνολική πόλωση μέσω των ποσοστών x και y των Al και In, αντίστοιχα. Αυτό είναι ένα μεγάλο πλεονέκτημα των ΙΙΙ-νιτριδίων γιατί, όπως θα φανεί στο επόμενο κεφάλαιο, τα πεδία πόλωσης καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των διατάξεων που βασίζονται σε αυτά τα υλικά.

Πιο συγκεκριμένα, επειδή το AlN έχει μεγαλύτερο συντελεστή αυθόρμητης πόλωσης από το GaN και το InN και έχει πλεγματική σταθερά πολύ κοντά σ' αυτή του GaN, αυτό που συνεπάγεται η προσθήκη Al σε ένα τετραμερές InAlGaN όσον αφορά την πόλωση, είναι κυρίως η αύξηση της αυθόρμητης πόλωσης. Αντίθετα, επειδή το InN έχει μεγαλύτερη πλεγματική σταθερά από το GaN και το AlN και έχει συντελεστή αυθόρμητης πόλωσης πολύ κοντά σ' αυτόν του GaN, αυτό που συνεπάγεται η προσθήκη In σε ένα τετραμερές InAlGaN όσον αφορά την πόλωση, είναι η αύξηση της πιεζοηλεκτρικής πόλωσης. Επομένως, είναι δυνατή, εκτός από τη ρύθμιση της συνολικής πόλωσης, η ανεξάρτητη ρύθμιση της αυθόρμητης και της πιεζοηλεκτρικής πόλωσης σε ένα τετραμερές κράμα ΙΙΙ-νιτριδίου. Το σημαντικό είναι ότι η αυθόρμητη και η πιεζοηλεκτρική πόλωση που δημιουργούνται με την προσθήκη Al και In αντίστοιχα στο τετραμερές InAlGaN, έχουν αντίθετο πρόσημο, με αποτέλεσμα να είναι εφικτή ακόμα και η εξουδετέρωση των εσωτερικών πεδίων πόλωσης σε ένα ημιαγωγικό στρώμα [10, 11].

Αναφορές

- [1] J.H.Edgar, S.Strite, I.Akasaki, H.Amano, C.Wetzel, *Properties, Processing and Applications of Gallium Nitride and Related Semiconductors*, INSPEC publ. (1999)
- [2] E.Bellet-Amalric
- [3] O. Ambacher, J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 2653 (1998)
- [4] T. Takayama et al., J. Cryst. Growth **222**, 29 (2001)
- [5] T.Takayama, M.Yuri, K.Itoh, J.S.Harris Jr, J. Appl. Phys. **90**, 2358 (2001)
- [6] B.Gil, *Group III nitride semiconductor compounds*, Oxford University Press
- [7] D.G. Ebling et al., J. Cryst. Growth **227-228**, 453(2001)
- [8] S.Mikroulis, A.Georgakilas, A.Kostopoulos, V.Cimalla, E.Dimakis, Ph.Komninou, Appl. Phys. Lett. **80**, 2086 (2002)
- [9] A.Georgakilas, H.-M.Ng and Ph.Komninou, *Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy of III-V Nitrides*, chapter 3 (pp.107-191) in *Nitride Semiconductors. Handbook on Materials and Devices*, edited by P.Ruterana, N.Albrecht and J.Neugebauer (WILEY-VCH, Weinheim, Germany, 2003)
- [10] F.Bernardini and V.Fiorentini, Phys. Stat. Sol. (b) **216**, 391 (1999)
- [11] V.Fiorentini, F.Bernardini, F.D.Sala, A.D.Carlo and Paolo Lygli, Phys. Rev. B **60**, 8849 (1999)
- [12] O.Ambacher et al., Phys. Stat. Sol. (b) **216**, 381 (1999)

ΚΒΑΝΤΙΚΕΣ ΕΤΕΡΟΔΟΜΕΣ ΙΙΙ-ΝΙΤΡΙΔΙΩΝ

-
- 2.1 Κβαντικά πηγάδια σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις
 - 2.2 Τάσεις ελαστικής παραμόρφωσης σε κβαντικές ετεροδομές
 - 2.3 Πεδία πόλωσης σε κβαντικά πηγάδια
 - 2.4 Επίδραση των πεδίων πόλωσης στις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες
-

Πολλές οπτοηλεκτρονικές ημιαγωγικές διατάξεις και κυρίως τα λέιζερ, βασίζουν τη λειτουργία τους σε κβαντικά πηγάδια και στις ιδιότητες τους. Οι ημιαγωγοί ΙΙΙ-νιτρίδιων, που μπορούν να αποτελέσουν συστατικό οπτοηλεκτρονικών διατάξεων με λειτουργία σε μικρά μήκη κύματος, χαρακτηρίζονται από υψηλούς συντελεστές αυθόρμητης και πιεζοηλεκτρικής πόλωσης που επηρεάζουν σημαντικά τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες των πηγαδιών που αποτελούνται από τέτοια υλικά. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα κρυσταλλικά χαρακτηριστικά των πηγαδιών που κατασκευάζονται με επιταξιακές τεχνικές και οι επιπτώσεις που έχουν αυτά, σε συνδυασμό με τις ιδιότητες των ΙΙΙ-νιτρίδιων, στις οπτικές ιδιότητες των κβαντικών πηγαδιών.

2.1 Κβαντικά πηγάδια σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις

Το βασικό πλεονέκτημα των νιτριδίων που τα καθιστά υποψήφια υλικά για την κατασκευή οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, είναι το μεγάλο εύρος ενεργειακών χασμάτων που μπορούν να υλοποιηθούν με κράματα διαφορετικής σύστασης. Εκτός όμως από τις ιδιότητες των συγκεκριμένων υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μίας διάταξης, η απόδοσή της εξαρτάται και από το φυσικό σχεδιασμό της διάταξης. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση κβαντικών πηγαιδίων στις οπτοηλεκτρονικές διατάξεις πλεονεκτεί σε σύγκριση με τη χρήση απλών στρωμάτων, γιατί στην περίπτωση των κβαντικών πηγαιδίων ο ρυθμός οπτικών μεταβάσεων με ενέργεια κοντά σε αυτή του ενεργειακού χάσματος είναι μεγαλύτερος. Έτσι, δίοδοι λέιζερ που χρησιμοποιούν κβαντικά πηγάδια έχουν μικρότερο ρεύμα κατωφλίου, αφού απαιτείται μικρότερη αναστροφή πληθυσμών προκειμένου το κέρδος να γίνει θετικό [1].

Πιο αναλυτικά [1], με βάση το χρυσό κανόνα του Fermi, ο ρυθμός εξαναγκασμένης εκπομπής φωτονίων R_{21} κατά τη μετάβαση ηλεκτρονίων από την κατάσταση 2 της ζώνης αγωγιμότητας στην κατάσταση 1 της ζώνης σθένους (επανασύνδεση ζευγών ηλεκτρονίου-οπής), δίνεται από τη σχέση:

$$R_{21} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_2 | H' | \psi_1 \rangle|^2 \rho_r(E_{21}) \Big|_{E_{21}=\hbar\omega} f_2(1-f_1) \quad (2.1)$$

όπου $H' = \frac{q}{2m_0} A(\mathbf{r}) \hat{e} \cdot \mathbf{p}$ είναι η χαμιλτονιανή της αλληλεπίδρασης φωτονίου-ηλεκτρονίου, A το διανυσματικό δυναμικό του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου με πλάτος A_0 , e η πόλωση του πεδίου, p ο ερμητιανός τελεστής της ορμής, ρ_r η ανοιγμένη πυκνότητα των ζευγών αρχικών και τελικών καταστάσεων μετάβασης, f_1 και f_2 οι πιθανότητες κατάληψης των ενεργειακών σταθμών 1 και 2 αντίστοιχα και E_{21} η ενέργεια μετάβασης. Το μητροστοιχείο $H'_{21} = \langle \psi_2 | H' | \psi_1 \rangle$ εκφράζει το πόσο ισχυρή είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ των καταστάσεων 1 και 2 και εξαρτάται από την επικάλυψη των περιβαλλουσών συναρτήσεων (envelope functions) του ηλεκτρονίου στην κατάσταση 2 (F_2) και της οπής στην κατάσταση 1 (F_1):

$$|H'_{21}|^2 = \left(\frac{qA_0}{2m_0} \right)^2 |\langle u_c | \hat{e} \cdot \mathbf{p} | u_v \rangle|^2 |\langle F_2 | F_1 \rangle|^2 \quad (2.2)$$

όπου u_c και u_v είναι οι κυματοσυναρτήσεις Bloch των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και στη ζώνη σθένους αντίστοιχα.

Αντίστοιχα ο ρυθμός απορρόφησης φωτονίων R_{12} κατά την μετάβαση ηλεκτρονίων από την κατάσταση 1 της ζώνης σθένους στην κατάσταση 2 της ζώνης αγωγιμότητας (γένεση ζευγών ηλεκτρονίου-οπής), δίνεται πάλι από τη σχέση 2.1 αλλάζοντας μεταξύ τους τους

δείκτες 1 και 2. Ο συνολικός ρυθμός εξαναγκασμένων μεταβάσεων είναι η διαφορά των R_{21} και R_{12} , ενώ το οπτικό κέρδος g δίνεται από τη σχέση:

$$g = \frac{1}{N_{ph}} \frac{dN_{ph}}{dz} = \frac{1}{u_g N_{ph}} \frac{dN_{ph}}{dt} = \frac{1}{u_g N_{ph}} (R_{21} - R_{12}) \quad (2.3)$$

όπου N_{ph} είναι η πυκνότητα των φωτονίων και u_g η ομαδική ταχύτητα. Η σχέση που συνδέει το πλάτος του πεδίου με την πυκνότητα φωτονίων είναι:

$$|A_0|^2 = \frac{2\hbar}{nn_g \varepsilon_0 \omega} N_{ph} \quad (2.4)$$

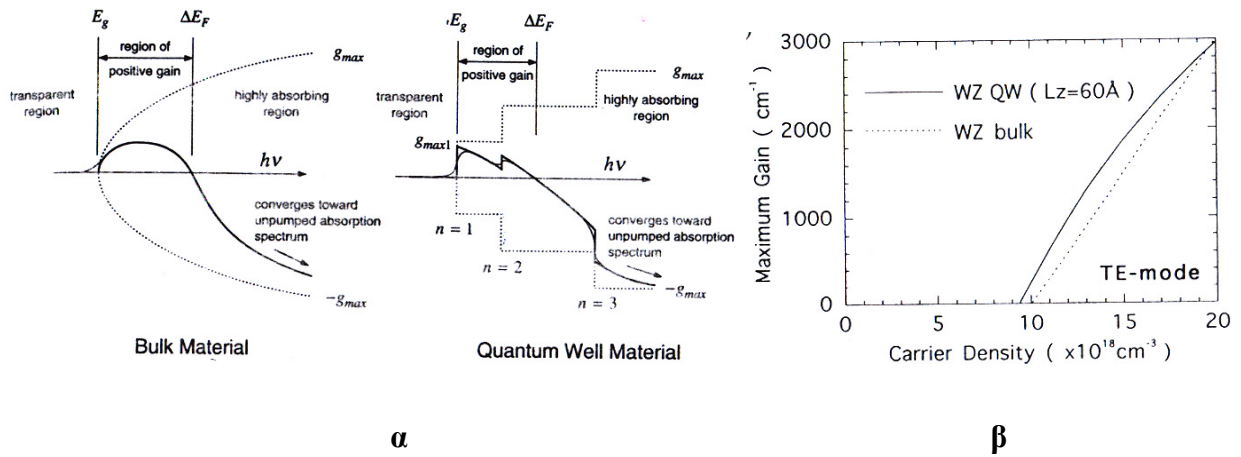
Συνδυάζοντας τις σχέσεις 2.1, 2.3, και 2.4, καταλήγουμε ότι το οπτικό κέρδος δίνεται από τη σχέση:

$$g = \frac{q^2 \hbar}{\varepsilon_0 c m_0^2 \hbar v_{21}} \left| \langle u_c | \hat{e} \cdot p | u_v \rangle \right|^2 \left| \langle F_2 | F_1 \rangle \right|^2 \rho_r(E_{21}) (f_2 - f_1) \quad (2.5)$$

Από την τελευταία σχέση φαίνεται ότι το οπτικό κέρδος εξαρτάται από την ανοιγμένη πυκνότητα καταστάσεων ρ_r και από την επικάλυψη των περιβαλλουσών συναρτήσεων ηλεκτρονίου και οπής. Η ανοιγμένη πυκνότητα ρ_r σε ένα ημιαγωγικό στρώμα (3D) και σε ένα κβαντικό πηγάδι (2D), δίνεται από τις σχέσεις:

$$\rho_r = \begin{cases} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_r}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_{21} - E_g} & (3D) \\ \frac{m_r}{\pi \hbar^2 L} & (2D) \end{cases} \quad (2.6)$$

όπου m_r η ανοιγμένη μάζα ηλεκτρονίου και οπής, E_g το ενεργειακό χάσμα και L το πλάτος του κβαντικού πηγαδιού. Το αποτέλεσμα, όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.1α, είναι ότι το οπτικό κέρδος για τις ελάχιστες επιτρεπτές ενέργειες μεταβάσεων, στην περίπτωση του κβαντικού πηγαδιού παίρνει τη μέγιστή του τιμή, ενώ στην περίπτωση ενός στρώματος αυξάνει σταδιακά ξεκινώντας από το μηδέν [1]. Αυτό συνεπάγεται ότι η αναστροφή πληθυσμών που απαιτείται για να επιτευχθεί μία συγκεκριμένη τιμή κέρδους (ίση με τις απώλειες της κοιλότητας του λέιζερ) είναι μικρότερη για τα κβαντικά πηγάδια συγκριτικά με τα απλά ημιαγωγικά στρώματα. Στο σχήμα 2.1β φαίνεται το οπτικό κέρδος για ένα πηγάδι GaN/Al_{0.2}Ga_{0.8}N και για ένα στρώμα GaN, καθώς και το μικρότερο κατώφλι για την πρώτη περίπτωση [2].



Σχήμα 2.1: α) Θεωρητικοί υπολογισμοί οπτικού κέρδους για μονό στρώμα (αριστερά) και κβαντικό πηγάδι (δεξιά) {ανατύπωση από [1]}. β) Υπολογισμοί της συγκέντρωσης κατωφλίου των φορέων για στρώμα GaN (διακοπτόμενη καμπύλη) και για κβαντικό πηγάδι GaN/Al_{0.2}Ga_{0.8}N πλάτους 60Å (συνεχής καμπύλη). {ανατύπωση από [2]}

Ωστόσο, για το οπτικό κέρδος κβαντικού πηγαδιού που δίνεται από τη σχέση 2.6, έχει σημασία η σχέση μεταξύ των ζωνών σθένους που αντιστοιχούν στις βαριές οπές, στις ελαφριές οπές και στη σύζευξη σπίν-τροχιακών.

2.2 Τάσεις ελαστικής παραμόρφωσης σε κβαντικές ετεροδομές

Τα κβαντικά πηγάδια σχηματίζονται με την ετεροεπίταξη ημιαγωγικών στρωμάτων διαφορετικού ενεργειακού χάσματος. Πιο συγκεκριμένα, ένα ημιαγωγικό στρώμα που έχει αναπτυχθεί ανάμεσα σε άλλα με μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα, παίζει το ρόλο του κβαντικού πηγαδιού. Αν τα στρώματα που το περιβάλλουν έχουν μεταξύ τους το ίδιο ενεργειακό χάσμα, τότε το κβαντικό πηγάδι θα είναι συμμετρικό, ενώ σε διαφορετική περίπτωση θα είναι ασύμμετρο.

Οι επιταξιακές τεχνικές ανάπτυξης κβαντικών ετεροδομών επιβάλλουν την διαδοχική ανάπτυξη των διαφορετικών στρωμάτων, ξεκινώντας στην περίπτωση ενός πηγαδιού από το πρώτο φράγμα δυναμικού πάνω στο υπόστρωμα, συνεχίζοντας με το πηγάδι και καταλήγοντας με το δεύτερο φράγμα δυναμικού. Εάν τα διαφορετικά στρώματα αποτελούνται από ημιαγωγούς με διαφορετική πλεγματική σταθερά, τότε θα αναπτύσσονται τάσεις ελαστικής παραμόρφωσης σε κάποια στρώματα. Αν υποθέσουμε ότι μόνο ο ημιαγωγός του πηγαδιού διαφέρει πλεγματικά από το υπόστρωμα, τότε εάν το πάχος του πηγαδιού είναι μικρότερο από το κρίσιμο πάχος εκτόνωσης της τάσης παραμόρφωσης, το πηγάδι θα έχει την ίδια πλεγματική σταθερά με τα φράγματα δυναμικού και το υπόστρωμα, ενώ στο δεύτερο φράγμα δεν θα υπάρχουν τάσεις παραμόρφωσης. Στην περίπτωση που το πάχος του πηγαδιού υπερβαίνει το κρίσιμο πάχος και προκαλείται μερική χαλάρωση της παραμόρφωσής του (με εξαρμώσεις πλεγματικής διαφοράς), τότε θα εμφανίζονται τάσεις παραμόρφωσης τόσο στο πηγάδι όσο και στο δεύτερο φράγμα δυναμικού. Τα παραπάνω αφορούν π.χ. το σχηματισμό πηγαδιού GaN/InGaN/GaN πάνω σε υπόστρωμα GaN.

2.3 Πεδία πόλωσης σε κβαντικά πηγάδια

Όπως έχει αναφερθεί, η συνολική πόλωση που είναι το άθροισμα της αυθόρμητης και της πιεζοηλεκτρικής, εμφανίζεται κυρίως σε λεπτά ημιαγωγικά στρώματα. Έτσι, οι κβαντικές ετεροδομές των ΙΙΙ-νιτρίδιων με τους μεγάλους συντελεστές αυθόρμητης και πιεζοηλεκτρικής πόλωσης, χαρακτηρίζονται από υψηλά εσωτερικά ηλεκτρικά πεδία λόγω πόλωσης. Στην περίπτωση κβαντικών πηγαδιών από τέτοια υλικά, προκαλούνται δραματικές αλλαγές στο ενεργειακό τους διάγραμμα, αφού το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο πόλωσης μεταφράζεται σε κάμψη των ενεργειακών ζωνών. Ένα ποιοτικό γράφημα κβαντικού πηγαδιού InGaN/GaN, φαίνεται στο σχήμα 2.2.

Γνωρίζοντας την αυθόρμητη $P^{(sp)}$ από τη σχέση 1.8 και την πιεζοηλεκτρική $P^{(pz)}$ πόλωση από τη σχέση 1.15 της ενότητας 1.4, είναι δυνατό να υπολογιστεί το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο \vec{E} που αυτές επάγουν. Για μία κβαντική ακολουθία ημιαγωγικών στρωμάτων A-B-A-B-..., με πλάτος L_A για κάθε στρώμα A και πλάτος L_B για κάθε στρώμα B, από τους νόμους της ηλεκτροστατικής το ηλεκτρικό πεδίο στο εσωτερικό κάθε στρώματος i συνδέεται με την πόλωση σύμφωνα με τη σχέση:

$$\vec{E}_i = \frac{\vec{D}_i - \vec{P}_i}{\epsilon_0} \quad (2.7)$$

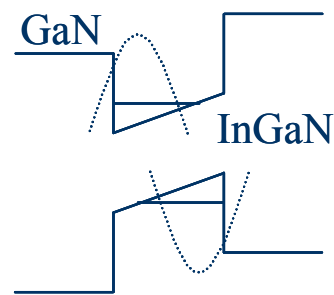
όπου $i=A$ ή B , \vec{D}_i και \vec{P}_i είναι η ηλεκτρική μετατόπιση και η συνολική πόλωση αντίστοιχα στο στρώμα i και ϵ_0 είναι η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού. Εκατέρωθεν κάθε ετεροεπαφής θα πρέπει να ισχύει η διατήρηση της κάθετης συνιστώσας της ηλεκτρικής μετατόπισης [3] (από εδώ και στο εξής, όλα τα μεγέθη που θα αναφέρονται, αφορούν τις συνιστώσες τους που είναι κάθετες στο επίπεδο των ετεροεπαφών):

$$D_A = D_B \quad (2.8)$$

Θεωρώντας γραμμική τη εξάρτηση της εγκάρσιας πόλωσης (δηλ. της συνιστώσας της πόλωσης που είναι κάθετη στην επιφάνεια της ετεροεπαφής) από το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, η συνολική πόλωση σε κάθε στρώμα i δίνεται από τη σχέση:

$$P_i(E_i) = P_i^{(0)} + \epsilon_0 \chi_i E_i \quad (2.9)$$

όπου $P^{(0)}=P^{(sp)}+P^{(pz)}$ είναι η συνολική πόλωση απουσία εξωτερικού πεδίου και χ είναι η ηλεκτρική επιδεκτικότητα. Συνδυάζοντας τις σχέσεις 2.7, 2.8, 2.9 και συμβολίζοντας την



Σχήμα 2.2: Παραμόρφωση των ενεργειακών ζωνών σε κβαντικό πηγάδι InGaN/GaN, ως αποτέλεσμα της συμπίεστικής τάσης παραμόρφωσης.

ασυνέχεια της συνολικής πόλωσης απουσία εξωτερικού πεδίου σε κάθε ετεροεπιφάνεια ως $\Delta P = P_B^{(0)} - P_A^{(0)}$, προκύπτει ότι:

$$\Delta P = \varepsilon_A E_A - \varepsilon_B E_B \quad (2.10)$$

όπου ε_A και ε_B η ηλεκτρική διαπερατότητα των στρωμάτων A και B αντίστοιχα. Η ηλεκτρική διαπερατότητα έχει υπολογιστεί [4] ίση με 10.28, 10.31 και 14.61 για το GaN, το AlN και το InN αντίστοιχα. Η περιοδικότητα της ακολουθίας επιβάλλει η συνολική διαφορά δυναμικού σε κάθε περίοδο να είναι ίση με μηδέν, δηλ. $V_A + V_B = 0$ ή αλλιώς:

$$L_A E_A + L_B E_B = 0 \quad (2.11)$$

Από τις σχέσεις 2.4 και 2.5, προκύπτουν οι σχέσεις για το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο σε κάθε στρώμα A και B της ακολουθίας, με διεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια των ετεροεπαφών:

$$E_A = \frac{L_B}{\varepsilon_B L_A + \varepsilon_A L_B} \Delta P \quad (2.12)$$

$$E_B = -\frac{L_A}{\varepsilon_A L_B + \varepsilon_B L_A} \Delta P \quad (2.13)$$

Στην περίπτωση των κβαντικών πηγαδιών, για απλοποίηση των υπολογισμών, πολλές φορές γίνεται η προσέγγιση ότι το πάχος των πηγαδιών είναι αρκετά μικρό σε σχέση με αυτό των φραγμάτων δυναμικού. Ακόμη γίνεται η προσέγγιση ότι στο εσωτερικό των κβαντικών πηγαδιών μικρού πάχους, δεν υπάρχει ανακούφιση (relaxation) των τάσεων παραμόρφωσης, δηλαδή τα κβαντικά πηγάδια έχουν την ίδια πλεγματική σταθερά με αυτήν των φραγμάτων δυναμικού, με αποτέλεσμα να ασκούνται τάσεις παραμόρφωσης, επομένως και πιεζοηλεκτρικά πεδία, μόνο στο εσωτερικό των πηγαδιών και όχι στα φράγματα δυναμικού. Οι παραπάνω προσεγγίσεις καταλήγουν στο γεγονός ότι η πτώση του δυναμικού, λόγω του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, συμβαίνει κυρίως στα κβαντικά πηγάδια, παρά στα φράγματα δυναμικού.

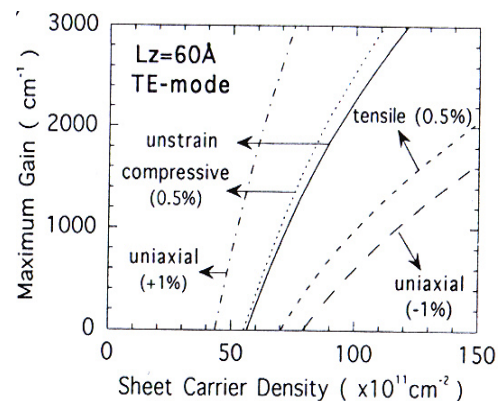
2.4 Επίδραση των πεδίων πόλωσης στις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες

Οι οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των κβαντικών ετεροδομών των ΙΙΙ-νιτρίδιων καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από τα πεδία πόλωσης που τις χαρακτηρίζουν. Ωστόσο, ο ρόλος των εσωτερικών πεδίων σε μία οπτοηλεκτρονική διάταξη μπορεί να είναι θετικός ή αρνητικός ανάλογα με την εφαρμογή. Γενικά, η δυνατότητα ρύθμισης της πόλωσης σε μία τέτοια διάταξη, όπως περιγράφηκε στην ενότητα 1.6, δίνει τη δυνατότητα βελτιστοποίησης εκείνων των οπτοηλεκτρονικών χαρακτηριστικών που είναι σημαντικότερα για κάθε εφαρμογή [2, 5].

Το βασικό πλεονέκτημα που προσφέρει η ρύθμιση των πεδίων πόλωσης είναι ο έλεγχος του μήκους κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από μία οπτοηλεκτρονική διάταξη. Όπως περιγράφηκε στην ενότητα 2.3, συνέπεια της πόλωσης είναι η κάμψη των ενεργειακών ζωνών. Με τον τρόπο αυτό μειώνεται η διαφορά μεταξύ των ενεργειακών σταθμών της ΖΑ και της ΖΣ, με αποτέλεσμα να ελατώνεται η ενέργεια των μεταβάσεων. Έτσι, με κατάλληλη επιλογή των ποσοστών Al και In στα τριμερή και τετραμερή κράματα νιτρίδιων, είναι δυνατή η ρύθμιση των οπτικών μεταβάσεων μέσω της ρύθμισης των πεδίων πόλωσης.

Υπάρχουν όμως και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές όπου τα πεδία πόλωσης είναι μάλλον ανεπιθύμητα γιατί οδηγούν στη μείωση του ρυθμού εκπομπής φωτονίων. Λόγω της κάμψης των κβαντικών πηγαδιών που προκαλεί η πόλωση, τα ηλεκτρόνια της ΖΑ και οι οπές της ΖΣ εντοπίζονται στα ακρότατα των αντίστοιχων ζωνών, τα οποία βρίσκονται στα δύο αντίθετα άκρα του πηγαδιού. Έτσι μειώνεται η επικάλυψη των περιβαλλουσών συναρτήσεων των φορέων με αποτέλεσμα να μειώνεται το οπτικό κέρδος και να αυξάνεται το κατώφλι του πληθυσμού των φορέων για δράση λέιζερ. Η επίδραση αυτή φαίνεται στο σχήμα 2.3. Σε περιπτώσεις σαν αυτή, με τη ρύθμιση της πόλωσης που προσφέρουν τα τετραμερή είναι δυνατή η επίτευξη κβαντικών πηγαδιών χωρίς εσωτερικό πεδίο πόλωσης, τα οποία δίνουν μεγαλύτερο κέρδος.

Επειδή όμως τα εσωτερικά ηλεκτρικά πεδία πόλωσης σε κβαντικές ετεροδομές είναι ακόμα αντικείμενο έρευνας, υπάρχει και η άποψη που αντικρούει όσα περιγράφηκαν στην



Σχήμα 2.3: Επίδραση των τάσεων ελαστικής παραμόρφωσης στο οπτικό κέρδος κβαντικού πηγαδιού GaN/AlGaIn, πλάτους 60Å. {ανατύπωση από [2]}

προηγούμενη παράγραφο. Και αυτό γιατί σε ένα κβαντικό πηγάδι με πεδίο πόλωσης, η περιορισμένη επικάλυψη των περιβαλλουσών συναρτήσεων συνεπάγεται την αύξηση του χρόνου ζωής των φορέων και συνεπώς τη μείωση της αυθόρμητης επανασύνδεσης και του κατωφλίου του πληθυσμού των φορέων για δράση λέιζερ [6]. Έτσι, είναι θέμα προς διερεύνηση ποιος από τους δύο μηχανισμούς είναι, και πότε, πιο ισχυρός, ούτως ώστε να καθορίζει τις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των κβαντικών πηγαδιών και των οπτοηλεκτρονικών διατάξεων που βασίζονται σ'αυτά.

Αναφορές

- [1] L.A.Coldren and S.W.Cortzine, *Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits*, John Wiley & Sons (1995)
- [2] B.Gil, *Group III nitride semiconductor compounds*, Oxford University Press
- [3] F.Bernardini and V.Fiorentini, *Phys. Stat. Sol. (b)* **216**, 391 (1999)
- [4] F. Bernardini, V.Fiorentini, and D.Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3958 (1997)
F. Bernardini and V.Fiorentini, *Phys. Rev. B* **58**, 15292 (1998)
- [5] N.Le Thomas, N.T.Pelekanos, *Microelec. J.*, (2002)
- [6] W.W.Chow, H.Amano, T.Takeuchi, J.Han, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 244 (1999)

ΘΕΜΑΤΑ ΑΝΑΜΕΙΞΙΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΓΙΑ ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ InAlGaN

-
- 3.1 Η τεχνική της επίταξης με μοριακές δέσμες (MBE)
 - 3.2 Επιφανειακές διεργασίες επιταξιακής ανάπτυξης
 - 3.3 Συνθήκες επιταξιακής ανάπτυξης
 - 3.3.1 Η θερμοκρασία ανάπτυξης
 - 3.3.2 Ο λόγος των ροών III/V
 - 3.4 Το Al_2O_3 ως υπόστρωμα του GaN
 - 3.4 Θερμοδυναμική ανάλυση της αναμειξιμότητας του In
 - 3.4.1 Διαχωρισμός φάσεων
 - 3.4.2 Επιφανειακός διαχωρισμός
 - 3.5 Οι προκλήσεις της ανάπτυξης InAlGaN με την τεχνική PAMBE
-

Όπως παρουσιάστηκε στα δύο πρώτα κεφάλαια, τα τετραμερή κράματα $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ έχουν μεγάλα πλεονεκτήματα τόσο συγκριτικά με άλλα είδη ημιαγωγών (III-V, IV και II-VI), όσο και με τα διμερή και τριμερή III-νιτρίδια GaN, AlN, InN και AlGaN. Η επιταξιακή ανάπτυξη των τελευταίων, εκτός του InN, έχει ελεγχθεί σημαντικά και ειδικά στην περίπτωση της τεχνικής MOVPE, έχει επιτευχθεί ικανοποιητικό επίπεδο κρυσταλλικής ποιότητας. Μέχρι και σήμερα όμως, αποτελεί σημαντικό ερευνητικό πρόβλημα, για όλες τις επιταξιακές τεχνικές, η συμβατότητα του In στους κρυστάλλους των τριμερών και τετραμερών κραμάτων III-νιτρίδιων, καθώς και οι ιδιομορφίες της επιταξιακής ανάπτυξης των κρυστάλλων αυτών. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται θεωρητικά μοντέλα που επιχειρούν να προσομοιάσουν της επιφανειακές διεργασίες κατά την κρυσταλλική ανάπτυξη με την τεχνική PAMBE και τα χαρακτηριστικά της αναμειξιμότητας των Al, Ga και κυρίως του In στα κράματα III-νιτρίδιων.

3.1 Η τεχνική της επίταξης με μοριακές δέσμες (MBE)

Η ανάπτυξη των ημιαγωγικών κρυστάλλων μέχρι και σήμερα, πραγματοποιείται με διάφορες τεχνικές. Οι βασικές και πιο δημοφιλείς είναι η επίταξη με μοριακές δέσμες (Molecular Beam Epitaxy, MBE), η επίταξη φάσης ατμών (Vapor Phase Epitaxy, VPE) και η επίταξη υγρής φάσης (Liquid Phase Epitaxy, LPE), των οποίων διάφορες παραλλαγές είναι αρκετά διαδεδομένες. Στην παρούσα εργασία, για την ανάπτυξη των κραμάτων III-νιτριδίων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική MBE, η οποία, λόγω του απόλυτου ελέγχου της ανάπτυξης που προσφέρει, είναι η πιο κατάλληλη για τη μελέτη και την κατανόηση των φυσικών διεργασιών που λαμβάνουν μέρος κατά την ανάπτυξη των ημιαγωγών.

Η επίταξη με μοριακές δέσμες είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη επιταξιακών δομών (επιστρώματα) από ημιαγωγούς, μέταλλα ή μονωτές. Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής είναι η ανάπτυξη κρυστάλλου μέσω αντιδράσεων μεταξύ των θερμικών μοριακών ή ατομικών δεσμών των συστατικών στοιχείων και της επιφάνειας ενός υποστρώματος, το οποίο βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία και σε υπερυψηλό κενό [1]. Οι δέσμες των στοιχείων (στην κλασική μέθοδο MBE) δημιουργούνται από εξάχνωση πηγών στερεάς κατάστασης και οφείλουν την κατευθυντικότητά τους στη γεωμετρία των πηγών και στο υπερυψηλό κενό. Η σύσταση και ο βαθμός εμπλουτισμού του αναπτυσσόμενου επιστρώματος εξαρτώνται από τις σχετικές ροές με τις οποίες προσπίπτουν στην επιφάνεια του υποστρώματος τα συστατικά στοιχεία, οι οποίες με τη σειρά τους εξαρτώνται από τους ρυθμούς εξάχνωσης των στοιχείων από τις πηγές τους.

Για την ανάπτυξη κραμάτων III-νιτριδίων είναι απαραίτητη η χρήση μίας παραλλαγής της τεχνικής MBE, η οποία προσφέρει τη δυνατότητα δημιουργίας ατομικών ή μοριακών δεσμών από πηγές αέριας κατάστασης, όπως είναι το μοριακό άζωτο (N_2) και η αμμωνία (NH_3). Γενικά, η τεχνική MBE με πηγές αέριας κατάστασης ονομάζεται MBE αερίων πηγών (Gas Source MBE, GSMBE), ενώ πιο συγκεκριμένα όταν χρησιμοποιείται πηγή πλάσματος για την ενεργοποίηση των μορίων N_2 (άτομα, διεγερμένα μόρια), ονομάζεται τεχνική MBE υποβοηθούμενη από πηγή πλάσματος (Plasma Assisted MBE, PAMBE) [1]. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η τεχνική PAMBE με πηγές στερεού Ga, Al και In για τη δημιουργία ατομικών δεσμών των στοιχείων της ομάδας III.

Τα βασικά χαρακτηριστικά της τεχνικής MBE είναι ότι η ανάπτυξη πραγματοποιείται σε συνθήκες μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία (ΘΙ) και καθορίζεται από την κινητική των επιφανειακών διεργασιών που πραγματοποιούνται όταν οι προσπίπτουσες δέσμες αντιδρούν με τα εξώτατα ατομικά στρώματα του κρυσταλλικού υποστρώματος. Το τελευταίο

αποτελεί το πιο σημαντικό πλεονέκτημα της τεχνικής, γιατί ουσιαστικά η ανάπτυξη είναι επιφανειακή και γίνεται στρώμα με στρώμα (layer by layer), με αποτέλεσμα την επίτευξη πολύ ομαλών επιφανειών και καλά καθορισμένων ετεροεπαφών. Αντίθετα, στις τεχνικές VPE και κυρίως LPE, η ανάπτυξη πραγματοποιείται σε συνθήκες πιο κοντά στη ΘΙ και καθορίζεται και από τη διάχυση που πραγματοποιείται μέσα στην κρυσταλλική φάση των ανώτερων στρωμάτων του κρυσταλλικού υποστρώματος.

Ένα άλλο συγκριτικό πλεονέκτημα της τεχνικής MBE είναι η δυνατότητα χρήσης διαγνωστικών μεθόδων κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης (in situ). Αυτό οφείλεται στο υπερυψηλό κενό, μέσα στο οποίο διεξάγεται η ανάπτυξη. Διαγνωστικές μέθοδοι που είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν, είναι η περίθλαση ανακλώμενων ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (Reflected High-Energy Electron Diffraction, RHEED), η φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger (Auger Electron Spectroscopy, AES) και η ελλειψομετρία [2].

3.2 Επιφανειακές διεργασίες επιταξιακής ανάπτυξης

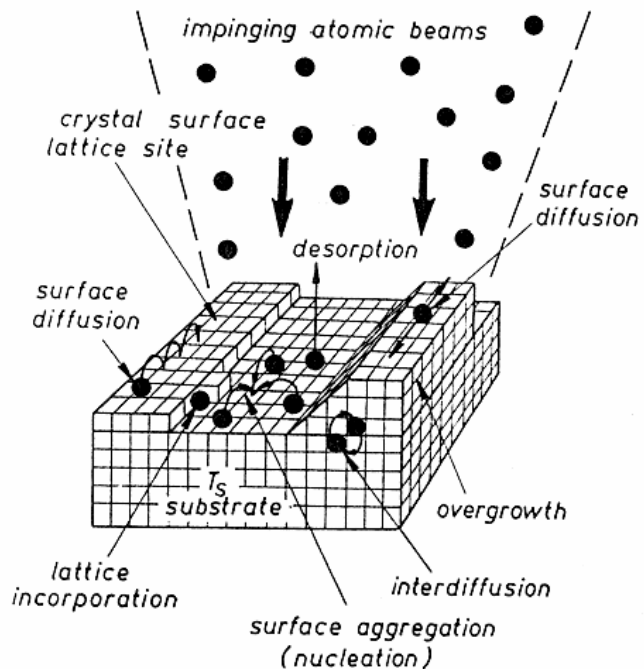
Η κατανόηση των διεργασιών που λαμβάνουν μέρος στην επιφάνεια του υποστρώματος με την πρόσπτωση των ατομικών/μοριακών δεσμών, είναι πολύ σημαντική προκειμένου να γίνει επιλογή των συνθηκών ανάπτυξης που οδηγούν στη βέλτιστη κρυσταλλική ποιότητα του επιταξιακού ημιαγωγικού στρώματος. Οι βασικές διεργασίες είναι:

- i) προσρόφηση των προσπίπτοντων ατόμων στην επιφάνεια του υποστρώματος
- ii) επιφανειακή διάχυση των ατόμων
- iii) ενσωμάτωση των ατόμων στον κρύσταλλο
- iv) επανεξάχνωση από την επιφάνεια των μη-ενσωματωμένων ατόμων

Οι διεργασίες αυτές παρουσιάζονται γραφικά στο σχήμα 3.1 [2]. Τα άτομα των συστατικών στοιχείων που προσπίπτουν στην επιφάνεια συνήθως δεν έχουν την ίδια θερμοκρασία με το υπόστρωμα, αλλά τείνουν να την αποκτήσουν με την πάροδο του χρόνου καθώς παραμένουν στην επιφάνεια. Τα προσπίπτοντα άτομα προσροφούνται στην επιφάνεια του υποστρώματος δημιουργώντας ασθενείς δεσμούς

Van der Waals (physisorption), οι οποίοι τους επιτρέπουν να παραμένουν για κάποιο μικρό χρονικό διάστημα στην επιφάνεια, όπου διαχέονται αναζητώντας την ενσωμάτωσή τους σε κάποια πλεγματική θέση με το σχημασμό ομοιοπολικών δεσμών (chemisorption), μειώνοντας έτσι τη συνολική ενέργεια του συστήματος. Ένα ποιοτικό διάγραμμα των δυναμικών των πιθανών καταστάσεων που μπορεί να βρεθεί ένα άτομο που προσπίπτει στην επιφάνεια του υποστρώματος,

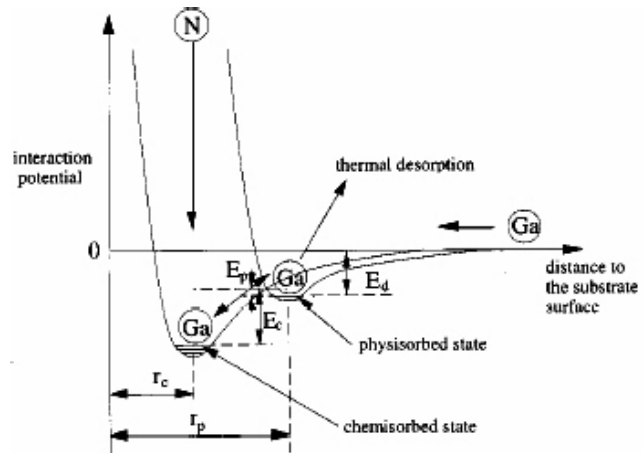
φαίνεται στο σχήμα 3.2. Οι θέσεις που μειώνουν την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος, εντοπίζονται σε σημεία όπου τα άτομα που κατέχουν πλεγματικές θέσεις στα εξώτατα στρώματα του υποστρώματος, μπορούν να δημιουργήσουν κάποιους ακόμα δεσμούς με τα άτομα που διαχέονται στην επιφάνεια, έχουν δηλαδή ακόρεστους δεσμούς (dangling bonds).



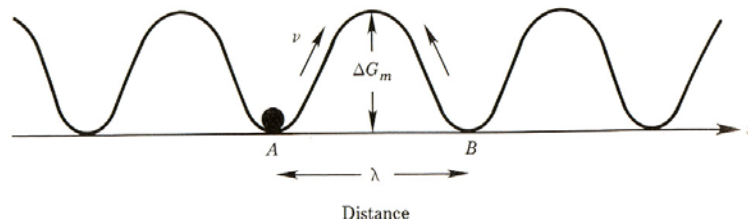
Σχήμα 3.1: Επιφανειακές διεργασίες κατά την επιταξιακή ανάπτυξη με ατομικές δέσμες. {ανατύπωση από [2]}

Όσο περισσότεροι ακόρεστοι δεσμοί υπάρχουν σε μία πλεγματική θέση της επιφάνειας τόσο πιθανότερη είναι η κατάληψή της, αφού έτσι μειώνεται περισσότερο η συνολική ενέργεια του συστήματος. Τέτοιες πλεγματικές θέσεις είναι τα όρια των ατομικών σκαλοπατιών που υπάρχουν στην επιφάνεια. Έτσι δικαιολογείται η

δυδιάστατη ανάπτυξη στρώμα με στρώμα, η οποία αποτελεί πλεονέκτημα της τεχνικής MBE. Κατά τη διάρκεια της παραμονής των προσροφημένων ατόμων στην επιφάνεια, μεταφέρεται σε αυτά θερμική ενέργεια λόγω της υψηλής θερμοκρασίας του υποστρώματος και έτσι εντείνεται η διάχυσή τους στην επιφάνεια υπερβαίνοντας τα τοπικά δυναμικά, η μορφή των οποίων παρουσιάζεται ποιοτικά στο σχήμα 3.3 [3].



Σχήμα 3.2: Ποιοτικό διάγραμμα της μορφής του δυναμικού για ένα άτομο Ga που προσπίπτει στην επιφάνεια ανάπτυξης και σχηματίζει ασθενείς δεσμούς van der Waals (physisorbed state) ή ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς με άτομα N (chemisorbed state). {ανατύπωση από [2]}



Σχήμα 3.3: Ποιοτικό διάγραμμα της μορφής του επιφανειακού κρυσταλλικού δυναμικού. {ανατύπωση από [3]}

Τα προσροφημένα άτομα δεν παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα διαχεόμενα στην επιφάνεια, αλλά επανεξαχνώνονται λόγω της υψηλής θερμοκρασίας του υποστρώματος. Για τον ίδιο λόγο, είναι δυνατή η διάσπαση των κρυσταλλικών δεσμών των εξώτατων στρωμάτων του υποστρώματος, με αποτέλεσμα και σε αυτή την περίπτωση την επανεξάχνωση των ενσωματωμένων ατόμων από την επιφάνεια.

3.3 Συνθήκες επιταξιακής ανάπτυξης

Όλοι οι χρόνοι και οι ρυθμοί που χαρακτηρίζουν τις παραπάνω διεργασίες, εξαρτώνται από τις συνθήκες ανάπτυξης, δηλαδή από τα συστατικά στοιχεία, τις ροές των ατομικών δεσμών, τη θερμοκρασία του υποστρώματος και τη χαρακτηριστική ενέργεια που απαιτείται για κάθε διεργασία. Για την ανάπτυξη ενός ημιαγωγού υψηλής κρυσταλλικής ποιότητας απαιτείται ο έλεγχος των διεργασιών, μέσω της ρύθμισης των συνθηκών ανάπτυξης, με τέτοιο τρόπο ώστε να ευνοούνται οι διεργασίες (ii) και (iii) της προηγούμενης ενότητας και να περιορίζεται η (iv).

Τα πειράματα που παρουσιάζονται στη συνέχεια της παρούσας εργασίας, είχαν ως στόχο τον προσδιορισμό κατάλληλων συνθηκών ανάπτυξης των τετραμερών κραμάτων InAlGaN. Ο σχεδιασμός των πειραμάτων βασίστηκε σε εμπειρικά μοντέλα που περιγράφουν τις διεργασίες ανάπτυξης του GaN και το πως επηρεάζονται αυτές από τις συνθήκες ανάπτυξης, με σκοπό τη διαμόρφωση των τελευταίων ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του In και του Al. Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζεται η επίδραση των συνθηκών ανάπτυξης στις επιφανειακές διεργασίες κατά την ανάπτυξη GaN δομής βουρτζίτη, οι οποίες, μετά από κάποιες προσαρμογές που θα αναφερθούν παρακάτω, αναμένεται να χαρακτηρίζουν και τα τετραμερή κράματα.

3.3.1 Η θερμοκρασία ανάπτυξης

Η θερμοκρασία υποστρώματος είναι ο βασικός παράγοντας που ελέγχει τις διεργασίες επιταξιακής ανάπτυξης. Οι ρυθμοί διάχυσης R_{diff} και επανεξάχνωσης R_{des} των ατόμων που προσπίπτουν στην επιφάνεια του υποστρώματος, εξαρτώνται από τη θερμοκρασία σύμφωνα με τις σχέσεις [3]:

$$R_{diff} = \nu_s e^{-\frac{\Delta G_{diff}}{kT}} \quad (3.1)$$

$$R_{des} = \nu_s e^{-\frac{\Delta G_{des}}{kT}} \quad (3.2)$$

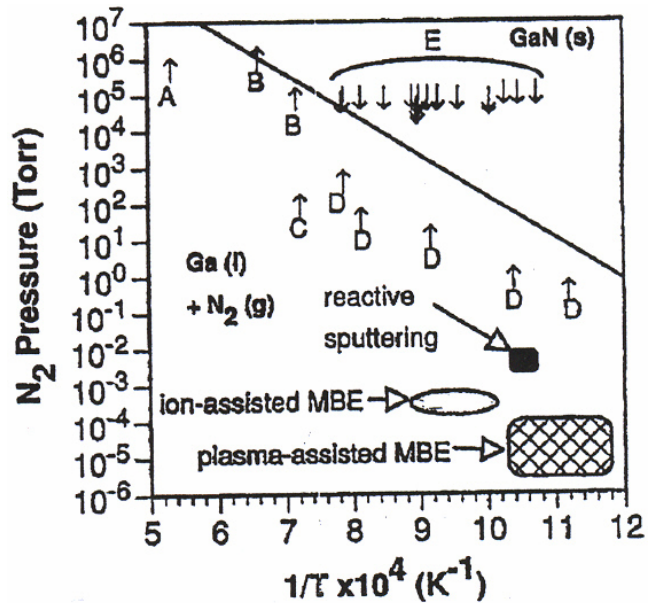
όπου ν_s είναι η συχνότητα ταλάντωσης (Debye) των ατόμων της επιφάνειας του υποστρώματος, ενώ ΔG_{diff} και ΔG_{des} είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά τη διάχυση ενός ατόμου από μία πλεγματική θέση σε μία γειτονική και κατά την επανεξάχνωση ενός ατόμου αντίστοιχα. Ο χρόνος παραμονής τ_0 των ατόμων που προσπίπτουν στην επιφάνεια μέχρι την επανεξάχυσή τους, δίνεται από τη σχέση [3]:

$$\tau_0 = R_{des}^{-1} = \nu_s^{-1} e^{\frac{\Delta G_{des}}{kT}} \quad (3.3)$$

Από τις σχέσεις 3.1-3.3, είναι προφανές ότι στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες αυξάνεται η διάχυση των ατόμων στην επιφάνεια, όπως όμως και η επανεξάχνωσή τους από αυτήν, μειώνοντας έτσι το χρόνο παραμονής τους στην επιφάνεια. Επομένως, το ποιά από τις δύο διεργασίες θα υπερισχύει, εξαρτάται από τις ενέργειες ΔG_{diff} και ΔG_{des} . Αυτό εκφράζεται μέσα από το συντελεστή προσκόλλησης S_c (sticking coefficient), ο οποίος δίνεται από τη σχέση [3]:

$$S_c = \frac{\tau_0}{\tau_D} = \frac{\lambda^2}{L_0^2} e^{\frac{\Delta E_{des} - \Delta E_{diff}}{kT}} \quad (3.4)$$

όπου τ_D είναι ο χρόνος που απαιτείται μέχρι να φτάσει ένα άτομο που προσπίπτει στην επιφάνεια σε ένα σκαλοπάτι της επιφάνειας, λ είναι η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών πλεγματικών θέσεων και L_0 είναι η μέση απόσταση μεταξύ των σκαλοπατιών της επιφάνειας. Για $S_c=1$ ένα άτομο έχει αρκετό χρόνο για να διαχυθεί στην επιφάνεια μέχρι να ενσωματωθεί στα όρια ενός σκαλοπατιού, ενώ για $S_c < 1$ είναι πιο πιθανή η επανεξάχνωσή του πριν ενσωματωθεί στον κρύσταλλο. Συνήθως $\Delta G_{diff} < \Delta G_{des}$ και επομένως, σύμφωνα με τη σχέση 3.4, για σταθερές ροές των ατομικών δεσμών υπάρχει ένα ανώτατο όριο θερμοκρασίας ανάπτυξης προκειμένου να ευνοούνται περισσότερο οι διεργασίες (ii) και (iii) παρά η (iv). Για τα άτομα Ga που προσπίπτουν στην (0001) επιφάνεια υποστρώματος GaN, έχει προσδιοριστεί πειραματικά ότι, απουσία δέσμης αζώτου, $\tau_0=0.5-5\text{ns}$ για θερμοκρασία ανάπτυξης $700-750^\circ\text{C}$, ενώ $\Delta G_{des}=2.2\pm 0.2\text{eV}$ [4].



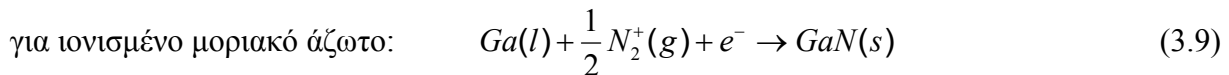
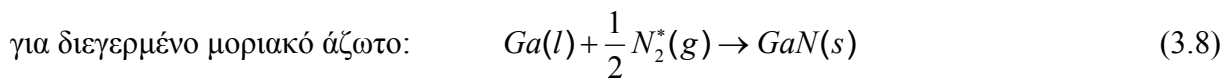
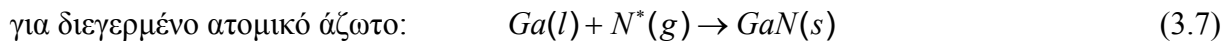
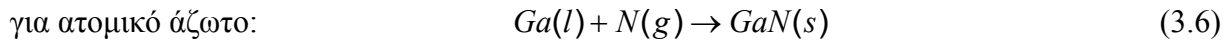
Σχήμα 3.4: Διάγραμμα φάσεων σχηματισμού του GaN, στο οποίο φαίνονται οι περιοχές πίεσης N και θερμοκρασίας υποστρώματος που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξή του με διαφορετικές τεχνικές. {ανάπτυξη από [5]}

Για τον προσδιορισμό των κατάλληλων συνθηκών για ανάπτυξη ΙΙΙ-νιτριδίων υψηλής κρυσταλλικής ποιότητας με την τεχνική MBE, εκτός από την κινητική ανάλυση των επιφανειακών διεργασιών ανάπτυξης απαιτείται και η θερμοδυναμική τους ανάλυση. Στο σχήμα 3.4 φαίνεται το διάγραμμα φάσεων σχηματισμού του GaN και η περιοχή πιέσεων και θερμοκρασιών στις οποίες γίνεται η ανάπτυξη με την τεχνική PAMBE [5]. Στην περιοχή

αυτή, το GaN προβλέπεται να είναι θερμοδυναμικά ασταθές και να ευνοείται η υγρή φάση για το ατομικό Ga και η αέρια φάση του μοριακού N₂. Το διάγραμμα όμως αφορά την αντίδραση:

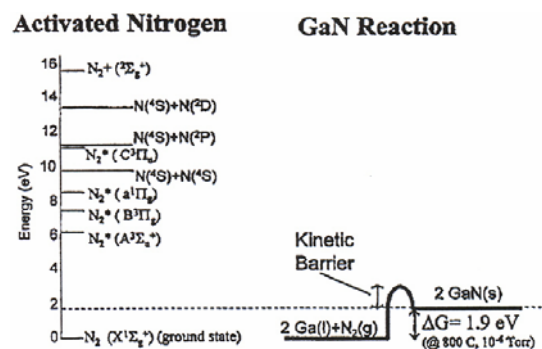


η οποία δεν ευνοείται στη συγκεκριμένη περιοχή γιατί το N₂ δεν έχει την απαραίτητη ενέργεια (1.9eV στους 800°C και 10⁻⁶Torr) για να ενσωματωθεί στον κρύσταλλο GaN σχηματίζοντας δεσμούς με άτομα Ga. Την ενέργεια αυτή όμως, την έχουν τα συστατικά του πλάσματος του αζώτου, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5, τα οποία χρησιμοποιεί η τεχνική PAMBE [5]. Σε αυτή την περίπτωση, για κάθε συστατικό του πλάσματος, η ανάπτυξη του κρυστάλλου γίνεται σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Χρησιμοποιώντας πλάσμα αζώτου αντί μοριακό άζωτο ευνοείται λοιπόν ο σχηματισμός GaN. Η αντίστροφη διεργασία, η αποσύνθεση του κρυστάλλου, εμποδίζεται από το γεγονός ότι τα άτομα του κρυστάλλου πρέπει να υπερκεράσουν ένα ενεργειακό φράγμα (σχήμα 3.5), το οποίο είναι ασυνήθιστα υψηλό λόγω των ισχυρών δεσμών III-N.

Έχει προσδιοριστεί πειραματικά ότι ο ρυθμός αποσύνθεσης του κρυστάλλου GaN είναι σχεδόν μηδενικός για θερμοκρασίες ανάπτυξης κάτω από τους 750°C, αυξάνει απότομα πάνω από τους 800°C και φτάνει το 1μm/h στους 850°C [6]. Το AlN, λόγω των ισχυρότερων δεσμών Al-N σε σχέση με τους δεσμούς Ga-N του GaN, έχει υψηλότερο ΔG_{des} από το GaN, δηλαδή το AlN αποσυντίθεται σε υψηλότερη θερμοκρασία απ'ότι το GaN.



Σχήμα 3.5: Ενέργειες των διαφόρων συστατικών του πλάσματος αζώτου και η απαιτούμενη ελεύθερη ενέργεια Gibbs για το σχηματισμό GaN. {ανατύπωση από [5]}

Αντίθετα, το InN, λόγω των ασθενέστερων δεσμών In-N, αποσυντίθεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία απ'ότι το GaN.

Η ύπαρξη ιονισμένων μορίων αζώτου στο πλάσμα αζώτου έχει ως αποτέλεσμα, εκτός από το σχηματισμό GaN σύμφωνα με την αντίδραση 3.9, την αύξηση της επανεξάχνωσης των ατόμων Ga από την επιφάνεια αλλά και την καταστροφή της επιφάνειας του κρυστάλλου [7]. Όπως θα παρουσιαστεί στο επόμενο κεφάλαιο, οι διάφορες τεχνικές δημιουργίας πλάσματος αζώτου χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη διαφορετικών ποσοστών ιόντων στο πλάσμα.

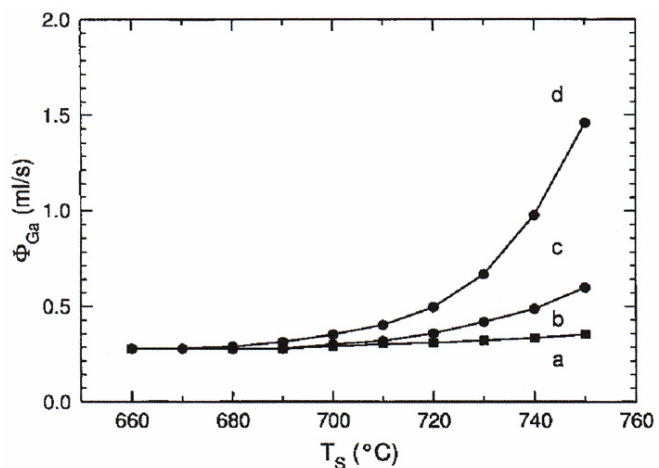
3.3.2 Ο λόγος των ροών III/V

Στην προηγούμενη ενότητα παρουσιάστηκε ο ρόλος της θερμοκρασίας ανάπτυξης για σταθερές ροές των ατομικών δεσμών των στοιχείων της ομάδας III και της ροής του ενεργού πλάσματος αζώτου. Ο ρόλος των ροών και της μεταξύ τους σχέσης, είναι καθοριστικός όσον αφορά την ποιότητα και τη μορφολογία του αναπτυσσόμενου κρυστάλλου.

Στο σχήμα 3.6 παρουσιάζεται το πειραματικό διάγραμμα φάσεων του GaN για PAMBE [8]. Η ροή της προσπίπτουσας δέσμης του ενεργού αζώτου είναι σταθερή και περίπου ίση με 0.3ML/s. Μεταβάλλοντας τη ροή της προσπίπτουσας δέσμης του Ga, ανάλογα με τη θερμοκρασία υποστρώματος, η ανάπτυξη μπορεί να πραγματοποιηθεί υπό συνθήκες

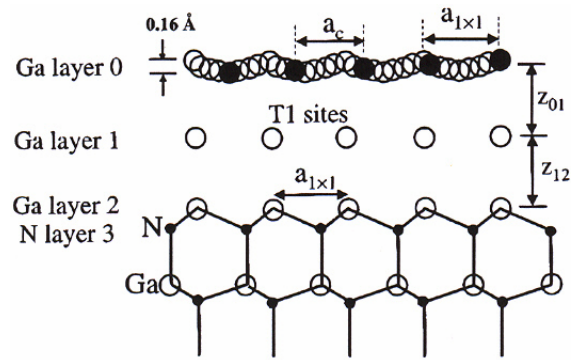
περίσσειας ατόμων Ga (Ga-rich) ή περίσσειας ατόμων N (N-rich) στην επιφάνεια. Η καμπύλη του διαγράμματος με τη μικρότερη κλίση, ορίζει δύο περιοχές κάθε μία από τις οποίες αντιστοιχεί σε μία από τις παραπάνω συνθήκες περίσσειας. Πιο συγκεκριμένα, η περιοχή Ga-rich στην οποία ο λόγος της προσπίπτουσας ροής της δέσμης Ga προς την προσπίπτουσα ροή της δέσμης ενεργού πλάσματος αζώτου είναι μεγαλύτερος της μονάδας ($III/V > 1$), αποτελείται από τις

υποπεριοχές b, c και d, ενώ στην περιοχή a ο λόγος των ροών είναι μικρότερος της μονάδας ($III/V < 1$). Σε συνθήκες περίσσειας Ga, ανάλογα με το λόγο III/V και τη θερμοκρασία, η



Σχήμα 3.6: Διάγραμμα φάσεων σχηματισμού GaN με την τεχνική PAMBE. Το διάγραμμα χωρίζεται σε περιοχές περίσσειας ενεργού αζώτου (a), μικρής περίσσειας Ga (b), σχηματισμού διπλού επιφανειακού στρώματος ατόμων Ga (c) και δημιουργίας σταγονιδίων Ga (d). {ανατύπωση από [8]}

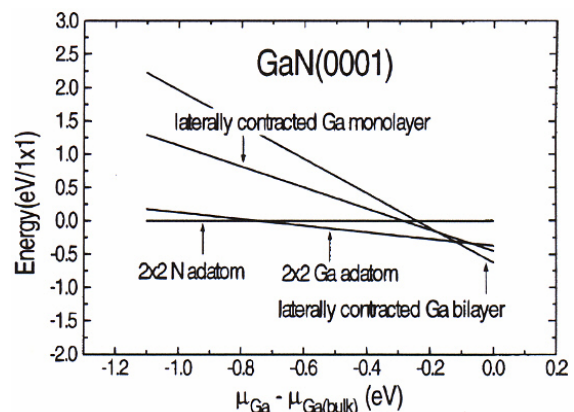
ανάπτυξη μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό σταγονιδίων Ga (Ga-droplets) στην επιφάνεια του GaN ή στην δημιουργία ενός διπλού επιφανειακού στρώματος ατόμων Ga (Ga-bilayer) κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης, το οποίο έχει πάχος $\sim 2.33\text{ML}$ (monolayers) του εξαγωνικού πλέγματος βουρτζίτη και τη μορφή που φαίνεται στο σχήμα 3.7 [9]. Η πρώτη περίπτωση αντιστοιχεί στην περιοχή d και η δεύτερη στην περιοχή c. Η ενδιάμεση περιοχή b αντιστοιχεί σε συνθήκες μικρής περίσσειας Ga και στη συσσώρευση ατόμων Ga στην επιφάνεια, λιγότερο από 2ML, χωρίς την εμφάνιση σταγονιδίων Ga.



Σχήμα 3.7: Αναπαράσταση του μοντέλου ανάπτυξης GaN που προβλέπει την ύπαρξη διπλού επιφανειακού στρώματος ατόμων Ga. {ανατύπωση από [9]}

Το μοντέλο της ύπαρξης του διπλού επιφανειακού στρώματος Ga σε συνθήκες περίσσειας Ga, αντιστοιχεί στη μικρότερη επιφανειακή ενέργεια συγκριτικά με άλλα προτεινόμενα μοντέλα και αναπαράγει την επιφανειακή αναδόμηση (1×1) που παρατηρείται πειραματικά κατά την ανάπτυξη. Στο διάγραμμα του σχήματος 3.8 [9] φαίνονται οι επιφανειακές αναδομήσεις, σε ποια άτομα οφείλονται και οι αντίστοιχες επιφανειακές ενέργειες συναρτήσει του χημικού δυναμικού των επιφανειακών ατόμων Ga, δηλαδή για διαφορετικούς λόγους ατόμων Ga/N πάνω στην (0001) επιφάνεια κρυστάλλου GaN μετώπου-Ga [9]. Σύμφωνα με το διάγραμμα αυτό, για ανάπτυξη σε συνθήκες περίσσειας N ευνοείται η επιφανειακή αναδόμηση 2×2 ατόμων N, για ανάπτυξη σε συνθήκες μικρής περίσσειας Ga ευνοείται η επιφανειακή αναδόμηση 2×2 ατόμων Ga, ενώ για ανάπτυξη σε συνθήκες μεγάλης περίσσειας Ga ευνοείται η δημιουργία διπλού επιφανειακού στρώματος ατόμων Ga.

Ο όρος επιφανειακή αναδόμηση αναφέρεται στην αναδιάταξη των ατόμων της επιφάνειας, σε δομή με περιοδικότητα η οποία είναι διαφορετική από αυτή του κρυστάλλου και εξυπηρετεί την



Σχήμα 3.8: Θεωρητικοί υπολογισμοί των επιφανειακών ενεργειών για διάφορες επιφανειακές αναδομήσεις κατά την ανάπτυξη GaN μετώπου Ga, συναρτήσει του χημικού δυναμικού των ατόμων Ga της επιφάνειας. {ανατύπωση από [9]}

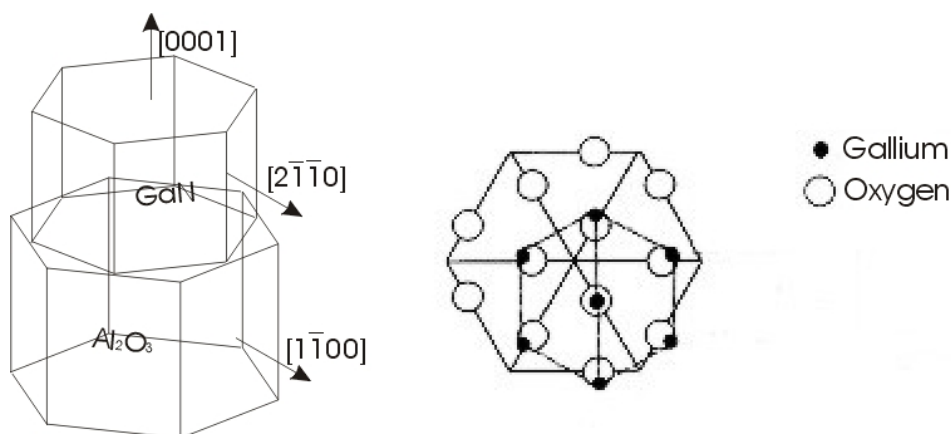
ελαχιστοποίηση της επιφανειακής ενέργειας. Το είδος της επιφανειακής αναδόμησης εξαρτάται από τις συνθήκες ανάπτυξης (αναλογία των ατόμων πάνω στην επιφάνεια, θερμοκρασία υποστρώματος) και την πολικότητα του κρυστάλλου [10, 11]. Έτσι, η παρατήρησή τους κατά τη διάρκεια ή μετά την ανάπτυξη, είναι ένα πολύ ισχυρό εργαλείο για την κατανόηση των επιφανειακών διεργασιών αλλά και για την διάγνωση της πολικότητας του κρυστάλλου.

Έχει παρατηρηθεί πειραματικά ότι η ανάπτυξη GaN σε συνθήκες περίσσειας Ga (περιοχές c και d) είναι δυδιάστατη και χαρακτηρίζεται από πολύ ομαλές επιφάνειες, εξαιρουμένων των τυχόν σταγονιδίων Ga, ενώ αντίθετα η ανάπτυξη σε συνθήκες περίσσειας N (περιοχή a) ή μικρής περίσσειας Ga (περιοχή b) είναι κυρίως τρισδιάστατη, με τη μορφή νησίδων (islands) που συνεπάγονται κολωνοειδή κρυσταλλική ανάπτυξη, εισαγωγή κρυσταλλικών ατελειών στοίβαξης (stacking faults) και αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας [12, 13]. Θεωρητικοί υπολογισμοί [12] του επιφανειακού δυναμικού στο οποίο υπόκειται ένα άτομο Ga ή N που διαχέεται στην επιφάνεια (0001) ή (000 $\bar{1}$) του GaN, οι οποίες τερματίζονται με στρώματα Ga ή N, έδειξαν ότι τα άτομα Ga έχουν πολύ μεγαλύτερη ευκινησία (μικρότερα φράγματα δυναμικού ανάμεσα στις γειτονικές πλεγματικές θέσεις) πάνω στην επιφάνεια από αυτήν των ατόμων N. Επίσης, όσο μικρότερος είναι ο λόγος των ροών Ga/N, τόσο μειώνεται η ευκινησία των ατόμων Ga στην επιφάνεια. Η αιτία είναι ότι σε επιφάνεια με περίσσεια N, όπου ευνοείται η επανεξάχνωση των ατόμων N μέσω του σχηματισμού N₂ με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιείται συσσώρευση ατομικών στρωμάτων N όπως συμβαίνει με το Ga σε συνθήκες περίσσειας Ga, κυριαρχούν οι ισχυροί δεσμοί N-Ga που μειώνουν την ευκινησία των ατόμων Ga. Αντίθετα, σε επιφάνεια με περίσσεια Ga, όπως είναι το διπλό στρώμα Ga, κυριαρχούν οι ασθενείς μεταλλικοί δεσμοί Ga-Ga οι οποίοι επιτρέπουν την εύκολη διάχυση των ατόμων Ga, ευνοώντας τη δυδιάστατη ανάπτυξη.

3.4 Το Al_2O_3 ως υπόστρωμα του GaN

Η ανάπτυξη κρυσταλλικών ημιαγωγών με τις τεχνικές επίταξης πραγματοποιείται πάνω σε κατάλληλα υποστρώματα. Η καταλληλότητα αφορά τη δομή και την πλεγματική σταθερά που τη χαρακτηρίζει, ούτως ώστε να ευνοείται η ανάπτυξη του ημιαγωγικού κρυστάλλου πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος. Η ιδανική περίπτωση επίταξης είναι η ομοεπίταξη, δηλαδή η ανάπτυξη ενός κρυστάλλου πάνω σε υπόστρωμα της ίδιας σύστασης. Τα υποστρώματα κατασκευάζονται με τεχνικές διαφορετικές από τις επιταξιακές, οι οποίες όμως δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν για όλα τα υλικά. Συγκεκριμένα, δεν υπάρχει ακόμα τρόπος κατασκευής υποστρωμάτων GaN με αρκετό μέγεθος που να μην χαρακτηρίζονται από μεγάλη πυκνότητα κρυσταλλικών ατελειών και εξαρμώσεων. Αναγκαστικά, λοιπόν, χρησιμοποιούνται υποστρώματα διαφορετικής σύστασης, τα οποία όμως περιορίζουν την κρυσταλλική ποιότητα των επιταξιακών III-νιτρίδιων λόγω της διαφοράς των πλεγματικών σταθερών (lattice mismatch) και της διαφοράς των συντελεστών θερμικής διαστολής του υποστρώματος και του κράματος. Γενικά, επιταξιακά στρώματα υψηλής κρυσταλλικής ποιότητας απαιτούν υποστρώματα που έχουν κρυσταλλική σταθερά και συντελεστή θερμικής διαστολής κοντά σ' αυτούς των επιστρώσεων. Το ζαφείρι (Al_2O_3) και το 6H SiC είναι δύο από τα ελάχιστα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται για τα νιτρίδια ομάδας III και τα κράματά τους, αφού μέχρι τώρα είναι τα μοναδικά υποστρώματα πάνω στα οποία έχουν κατασκευαστεί υψηλής απόδοσης LEDs και λέιζερ.

Το Al_2O_3 που είναι το πιο δημοφιλές υπόστρωμα για την επίταξη των III-νιτρίδιων, έχει ρομβοεδρική δομή με τριγωνική κρυσταλλική συμμετρία. Το γεγονός που το καθιστά κατάλληλο υπόστρωμα, είναι ότι σε δύο κρυσταλλικά του επίπεδα στην διεύθυνση $[0001]$ τα άτομα οξυγόνου σχηματίζουν ένα εξαγωνικό πλέγμα με πλεγματική σταθερά κοντά σε αυτήν



Σχήμα 3.9: Επιταξιακή σχέση μεταξύ GaN και $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$

του GaN δομής βουρτζίτη. Κατά την επιταξιακή ανάπτυξη, το εξαγωνικό πλέγμα από άτομα οξυγόνου στο (0001) επίπεδο του Al_2O_3 συσχετίζεται με το (0001) επίπεδο στον εξαγωνικό κρύσταλλο του GaN ή γενικότερα των III-νιτριδίων, όταν οι έδρες των εξαγωνικών κρυστάλλων Al_2O_3 και GaN περιστραφούν η μία ως προς την άλλη γύρω από τον c-άξονα κατά 30° , όπως φαίνεται στο σχήμα 3.9. Με αυτόν τον τρόπο η αρχική κρυσταλλική διαφορά του Al_2O_3 ($a=4.758\text{\AA}$ σε θερμοκρασία 25°C) με το GaN ($a=3.189\text{\AA}$ σε θερμοκρασία 25°C), που ήταν $\sim 32\%$, γίνεται πλέον $\sim 13.9\%$, με το GaN να έχει με τον τρόπο αυτό μεγαλύτερη πλεγματική σταθερά. Επίσης με τον τρόπο αυτό η διαφορά των συντελεστών θερμικής διαστολής φτάνει το $\sim 25.5\%$ [14].

Άλλο ένα πλεονέκτημα του Al_2O_3 είναι η σταθερότητά του σε υψηλές θερμοκρασίες ($\sim 1000^\circ\text{C}$) σε κενό και σε ατμόσφαιρες υδρογόνου και αζώτου. Όσον αφορά την αλληλεπίδρασή του με το φως, είναι οπτικά διαφανές σε μήκη κύματος από 260 έως 5000nm (με διαπερατότητα μεγαλύτερη από 80%) [15, 16] και έχει δείκτη διάθλασης στο ορατό περίπου ίσο με 1.77 [17]. Η διαφάνεια αυτή σε συνδυασμό με το χαμηλό συντελεστή διάθλασης, είναι χρήσιμα για τα LEDs ώστε να αξιοποιούν το ανακλώμενο φως από ένα καθρέφτη, γεγονός που αυξάνει την απόδοση των LEDs από GaN πάνω σε Al_2O_3 . Τέλος, η κατασκευή υποστρωμάτων ζαφειριού αρκετά μεγάλων διαστάσεων και καλής κρυσταλλικής ποιότητας, είναι εφικτή με σχετικά χαμηλό κόστος.

Το SiC ως υπόστρωμα, πλεονεκτεί σε σχέση με το Al_2O_3 γιατί έχει μικρότερη κρυσταλλική διαφορά ($\sim 3.1\%$) με το GaN και μεγαλύτερο συντελεστή θερμικής διαστολής. Επίσης ως ημιαγωγός, προσφέρει τη δυνατότητα ανάπτυξης εγκάρσιων διατάξεων με επαφές τόσο στο επιταξιακό στρώμα όσο και στο υπόστρωμα, σε αντίθεση με το Al_2O_3 που είναι μονωτής. Η ηλεκτρική του αγωγιμότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και κατά τη διάρκεια της επίταξης νιτριδίων για την μείωση της ενέργειας των ιόντων αζώτου που ενδεχομένως χρησιμοποιούνται, εφαρμόζοντας μία σταθερή θετική τάση στο υπόστρωμα. Το μοναδικό μειονέκτημα του SiC έναντι του Al_2O_3 είναι το πολύ υψηλότερο κόστος παραγωγής του.

Όπως έχει αναφερθεί στο πρώτο κεφάλαιο, η κρυσταλλική διαφορά μεταξύ υποστρώματος και επιταξιακών στρωμάτων, δημιουργεί στα τελευταία ελαστικές τάσεις που παραμορφώνουν τον κρύσταλλο. Στην περίπτωση του ετεροεπιταξιακού συστήματος GaN/ Al_2O_3 , οι πιέσεις αυτές είναι συμπιεστικές και έντονες κοντά στην ετεροεπαφή υποστρώματος-επίστρωσης, ενώ τείνουν να ανακουφιστούν καθώς αυξάνει το πάχος του GaN μέσω της εισαγωγής κρυσταλλικών εξαρμώσεων πλεγματικής διαφοράς.

3.4 Θερμοδυναμική ανάλυση της αναμειξιμότητας του In

Η μεγαλύτερη δυσκολία όλων των τεχνικών ανάπτυξης κραμάτων ΙΙΙ-νιτρίδιων είναι η ενσωμάτωση του In. Η χωρική ανομοιογένεια της σύστασης είναι το κοινό χαρακτηριστικό των περισσότερων προσπαθειών κρυσταλλικής ανάπτυξης που έχουν γίνει. Οι βασικοί παράγοντες ανομοιογένειας είναι ο διαχωρισμός φάσεων (phase separation) και ο επιφανειακός διαχωρισμός (surface segregation). Το κοινό χαρακτηριστικό τους είναι η χαμηλή αναμειξιμότητα του In που οφείλεται στη μεγαλύτερη ιοντική του ακτίνα (0.79\AA) σε σχέση με το Ga (0.47\AA) και το Al (0.39\AA), και στους ασθενέστερους δεσμούς In-N (1.98eV) σε σχέση με τους δεσμούς Ga-N (2.20eV) και Al-N (2.88eV).

3.4.1 Διαχωρισμός φάσεων

Η μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα του In έχει ως αποτέλεσμα το μήκος των δεσμών In-N σε κατάσταση ισορροπίας σε ένα κρύσταλλο InN να είναι μεγαλύτερο απ' αυτό των δεσμών Ga-N και Al-N σε κρυστάλλους GaN και AlN αντίστοιχα. Επομένως, είναι αναμενόμενη η δυσκολία ανάμειξης του In σε κρυστάλλους InGaN, InAlN και InAlGaN.

Για τη θεωρητική προσέγγιση της αναμειξιμότητας του In χρησιμοποιείται, συνήθως, το τροποποιημένο μοντέλο πεδίου δυνάμεων σθένους για δομές βουρτζίτη (modified valence force field model), στο οποίο υπολογίζεται η ελεύθερη ενέργεια ανάμειξης για τα τετραμερή $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ [18, 19]. Η μέθοδος βασίζεται στον υπολογισμό της συνολικής ενέργειας ελαστικής παραμόρφωσης που υπάρχει σε ένα κρύσταλλο InAlGaN σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας (Θ), λόγω της απόκλισης των δεσμών In-N, Ga-N και Al-N από τις τιμές ισορροπίας τους στους αντίστοιχους διμερείς κρυστάλλους InN, GaN και AlN. Η διευκρίνιση ότι το θεωρητικό μοντέλο αναφέρεται σε μεθόδους ανάπτυξης σε (ή κοντά σε) συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας, έχει ιδιαίτερη σημασία γιατί η τεχνική MBE, η οποία χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, είναι μία τεχνική ανάπτυξης ημιαγωγών σε συνθήκες εκτός Θ . Η θεωρητική ανάλυση της αναμειξιμότητας σε συνθήκες Θ , μπορεί να αποτελέσει τη βάση για την εξαγωγή υποθετικών συμπερασμάτων και για συνθήκες ανάπτυξης εκτός Θ .

Στη βάση του μοντέλου αυτού [18, 19], η διαδικασία της πλεγματικής χαλάρωσης (lattice relaxation) πραγματοποιείται με την κίνηση του κάθε ατόμου σε θέση που ελαχιστοποιεί την τοπική ενέργεια παραμόρφωσης. Η ενέργεια και η γωνίες του κάθε δεσμού

είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους. Το τοπικό δυναμικό για ένα άτομο j που βρίσκεται στο κέντρο ενός τετραεδρικού περιβάλλοντος τεσσάρων ατόμων i , δίνεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned}
 U_j = & \sum_{i=1}^3 (3a_{ji} / 8d_{ji}^3)(\mathbf{r}_{ji}^2 - d_{ji}^{e2}) + (3a_{j4} / 8d_{j4}^c)(\mathbf{r}_{j4}^2 - d_{j4}^{e2})^2 \\
 & + 2 \sum_{i=1}^3 \left\{ \sum_{k>i}^3 (3\beta_{ijk} / 8d_{ji}^e d_{jk}^e)(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{jk} - d_{ji}^e d_{jk}^e \cos \theta_{ijk}^e) \right\}^2 \\
 & + 2 \sum_{i=1}^3 (3\beta_{ij4} / 8d_{ji}^e d_{j4}^c) \times (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{j4} - d_{ji}^e d_{j4}^c \cos \theta_{ij4}^c)^2
 \end{aligned} \quad (3.10)$$

όπου $d_{j4} = d^c$, $d_{ji} = d^e$, $\theta_{ij4}^c = \theta_c$, $\theta_{ijk}^e = \theta_e$ (όπως είχαν οριστεί στις σχέσεις 1.1-1.4) και α , β οι σταθερές παραμόρφωσης και κάμψης των δεσμών αντίστοιχα, οι τιμές των οποίων περιέχονται στον πίνακα 3.1. Η ελεύθερη ενέργεια ανάμειξης δίνεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned}
 \Delta G = & \Omega_{InN-AIN} xy + \Omega_{GaN-InN} x(1-x-y) + \Omega_{GaN-AIN} y(1-x-y) \\
 & + RT \{x \ln(x) + y \ln(y) + (1-x-y) \ln(1-x-y)\}
 \end{aligned} \quad (3.11)$$

όπου T είναι η απόλυτη θερμοκρασία ανάπτυξης του τετραμερούς και $\Omega_{InN-AIN}$, $\Omega_{GaN-InN}$ και $\Omega_{GaN-AIN}$ οι παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ των υποπλεγμάτων InN και AlN, GaN και InN, και GaN και AlN αντίστοιχα. Οι τρεις πρώτοι όροι στο δεξιό μέλος της σχέσης 3.11 είναι οι ενθαλπίες ανάμειξης των τριμερών. Για τα τριμερή κράματα $In_x Ga_{1-x} N$ θα ισχύει η σχέση 3.11 για $y=0$:

$$\Delta G = \Omega_{GaN-InN} x(1-x) + RT \{x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)\} \quad (3.12)$$

Όμως η ενθαλπία ανάμειξης είναι ίση με τη συνολική ενέργεια παραμόρφωσης σε ένα τριμερές, η οποία δίνεται από το άθροισμα των όρων τοπικού δυναμικού της σχέσης 3.10:

$$\Omega_{GaN-InN} x(1-x) = \sum U_j \quad (3.13)$$

Αντίστοιχες σχέσεις με τις 3.12 και 3.13 ισχύουν και για τα τριμερή AlGaIn και InAlIn. Επομένως, ο υπολογισμός της ελεύθερης ενέργειας ανάμειξης ανάγεται σε υπολογισμό της συνολικής ενέργειας παραμόρφωσης του κάθε τριμερούς από τη σχέση 3.10, του οποίου τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 3.10. Προσαρμόζοντας στα θεωρητικά αποτελέσματα του διαγράμματος μία καμπύλη με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, εξάγονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης των τριμερών, οι οποίες περιέχονται στον πίνακα 3.2. Στο σχήμα 3.11 παριστάνονται τα θεωρητικά αλλά και τα πειραματικά αποτελέσματα για τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης, συναρτήσει της διαφοράς μεταξύ των πλεγματικών σταθερών ισορροπίας των διμερών ενώσεων νιτριδίων. Οι παράμετροι

	α (N/m)	β (N/m)
GaN	96.3	14.8
AlN	98.0	15.0
InN	79.2	7.1

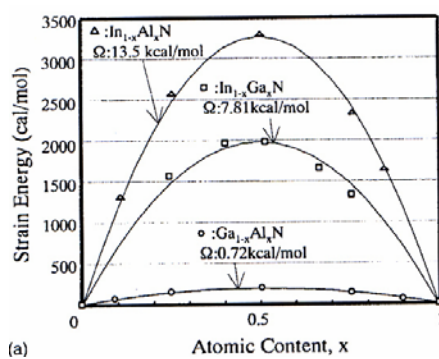
Πίνακας 3.1: Σταθερές (α) παραμόρφωσης (stretching) και (β) κάμψης (bending) των διμερών III-νιτριδίων

	Παράμετρος αλληλεπίδρασης (kcal/mol)	Κρίσιμη θερμοκρασία (K)
GaN-AlN	0.720	181
InN-AlN	13.5	3400
InN-GaN	7.81	1970

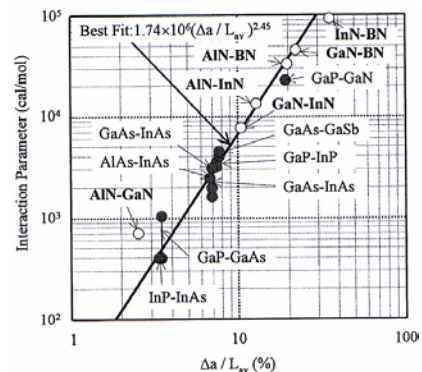
Πίνακας 3.2: Παράμετροι αλληλεπίδρασης και κρίσιμες θερμοκρασίες των τριμερών III-νιτριδίων

αλληλεπίδρασης υπολογίζονται πειραματικά με εμπειρικό τρόπο, χρησιμοποιώντας την πλεγματική διαφορά μεταξύ των διμερών ενώσεων.

Στο διάγραμμα του σχήματος 3.12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών ανάμειξης σε διάφορες θερμοκρασίες. Η κρίσιμη θερμοκρασία αποσύνθεσης $T_c = \Omega/2R$ για κάθε τριμερές περιέχεται στον πίνακα 3.2. Η T_c είναι η ελάχιστη θερμοκρασία ανάπτυξης για την οποία μπορούν θεωρητικά να επιτευχθούν όλα τα ατομικά ποσοστά x για ένα τριμερές $A_xB_{1-x}N$. Για κάθε τριμερές, οι επιτρεπτές θερμοκρασίες ανάπτυξης είναι αυτές που βρίσκονται πάνω από τις καμπύλες του σχήματος 3.12. Για τις θερμοκρασίες ανάπτυξης κάτω από τις καμπύλες, πραγματοποιείται διαχωρισμός φάσεων, δηλαδή στους κρυστάλλους των τριμερών υπάρχουν και περιοχές διμερών, π.χ. σε έναν κρύσταλλο InGaN θα υπάρχουν και περιοχές InN και GaN [20]. Αυτό συμβαίνει γιατί σε ποσοστά x που πλησιάζουν την τιμή 0.5, μεγαλύτερη ενέργεια παραμόρφωσης συσσωρεύεται στον κρύσταλλο αφού οι δεσμοί αποκλίνουν περισσότερο από τις τιμές ισορροπίας τους. Την ενέργεια αυτή τη μεταφέρουν στον κρύσταλλο τα άτομα, τα οποία την έχουν αποκτήσει με τη μεταφορά θερμότητας από το υπόστρωμα κατά την ανάπτυξη. Αν η θερμοκρασία ανάπτυξης (υποστρώματος) δεν είναι



Σχήμα 3.10: Ενέργεια κρυσταλλικής παραμόρφωσης των $In_{1-x}Ga_xN$, $Al_xGa_{1-x}N$ και $In_{1-x}Al_xN$, συναρτήσει της σύστασής τους. Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε το τροποποιημένο μοντέλο πεδίου δυνάμεων σθένους για δομές βουρτζίτη. {ανατύπωση από [18]}



Σχήμα 3.11: Θεωρητικοί (άσπροι κύκλοι) και πειραματικοί (μαύροι κύκλοι) υπολογισμοί της παραμέτρου αλληλεπίδρασης για την ανάπτυξη διαφόρων τριμερών ημιαγωγών III-V. Δa είναι η πλεγματική διαφορά μεταξύ των διμερών συστατικών, L_{av} είναι η μέση πλεγματική σταθερά. {ανατύπωση από [19]}

αρκετή, τα άτομα δεν θα έχουν την απαιτούμενη αυτή ενέργεια για να καταλάβουν πλεγματικές θέσεις μεγάλης ενέργειας, όπως απαιτεί ένας κρύσταλλος που περιέχει In. Έτσι, το αποτέλεσμα θα είναι η ανάπτυξη δύο φάσεων, χαμηλότερης συνολικής ενέργειας παραμόρφωσης.

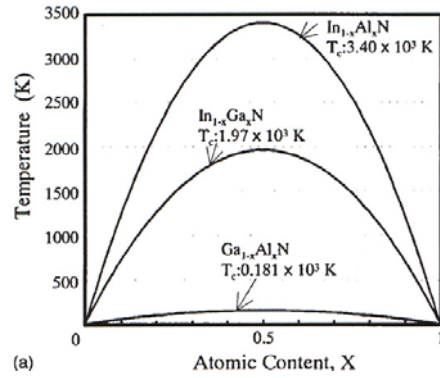
Από το διάγραμμα 3.12, φαίνεται ότι για συνήθεις θερμοκρασίες ανάπτυξης, ~800°C, δεν υπάρχουν περιορισμοί στο ποσοστό x του Al_xGa_{1-x}N που μπορούν να επιτευχθούν. Αυτό διακαίολογείται από τη μικρή πλεγματική διαφορά των αντίστοιχων δυμερών AlN και GaN. Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο με τα κράματα που περιέχουν In. Χαρακτηριστικό είναι ότι για το In_xGa_{1-x}N σε συνήθεις θερμοκρασίες ανάπτυξης, ~800°C, το μέγιστο ποσοστό x που μπορεί να επιτευχθεί χωρίς να πραγματοποιηθεί διαχωρισμός φάσεων, είναι 16%. Με τη χρήση ενός διαφορετικού μοντέλου, έχει αναφερθεί ότι το μέγιστο ποσοστό In στην ίδια θερμοκρασία είναι 20% [21].

Αντίστοιχα, τα αποτελέσματα που δίνει το συγκεκριμένο μοντέλο για τα τετραμερή φαίνονται στο διάγραμμα του σχήματος 3.13. Οι καμπύλες του διαγράμματος (spinodal isotherms) είναι ισόθερμες και προκύπτουν από τη σχέση:

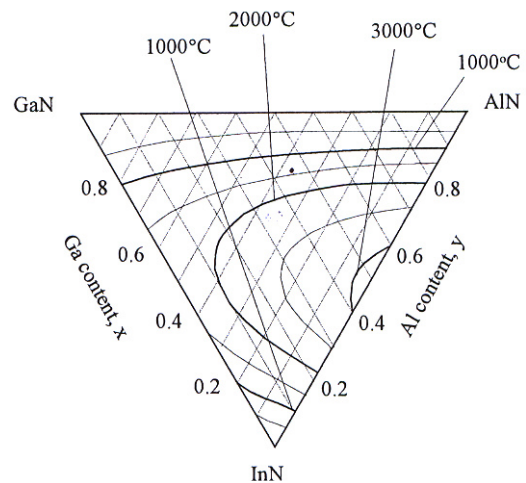
$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial y^2} = \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x \partial y} \right)^2 \tag{3.14}$$

η οποία, χρησιμοποιώντας τη σχέση 3.11, παίρνει τη μορφή:

$$F_{\Omega} xy(1-x-y) + \{2\Omega_{InN-AlN} xy + 2\Omega_{GaN-InN} x(1-x-y) + 2\Omega_{GaN-AlN} y(1-x-y)\} RT = (RT)^2 \tag{3.15}$$



Σχήμα 3.12: Η ελάχιστη θερμοκρασία ανάπτυξης των In_{1-x}Ga_xN, Al_xGa_{1-x}N και In_{1-x}Al_xN, συναρτήσει της σύστασής τους. {ανατύπωση από [18]}



Σχήμα 3.13: Περιοχές ασταθούς ανάμειξης, που ορίζονται από τις ισόθερμες καμπύλες, όπου θεωρητικά είναι αδύνατη η ανάπτυξη κρυστάλλων In_xAl_yGa_{1-x-y}N με τα ποσοστά που αντιστοιχούν σε κάθε περιοχή. {ανατύπωση από [19]}

όπου $F_{\Omega} = \Omega_{InN-AlN}^2 + \Omega_{GaN-InN}^2 + \Omega_{GaN-AlN}^2 - 2\Omega_{InN-AlN}\Omega_{GaN-InN} - 2\Omega_{InN-AlN}\Omega_{GaN-AlN}$. Κάθε περιοχή που περικλείεται από μία ισόθερμη, αντιστοιχεί σε περιοχή διαχωρισμού φάσεων για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία ανάπτυξης. Έτσι, για θερμοκρασίες ανάπτυξης $<1000^{\circ}C$ είναι εφικτή η ανάπτυξη τετραμερών μόνο με μικρό ποσοστό In ($<10\%$).

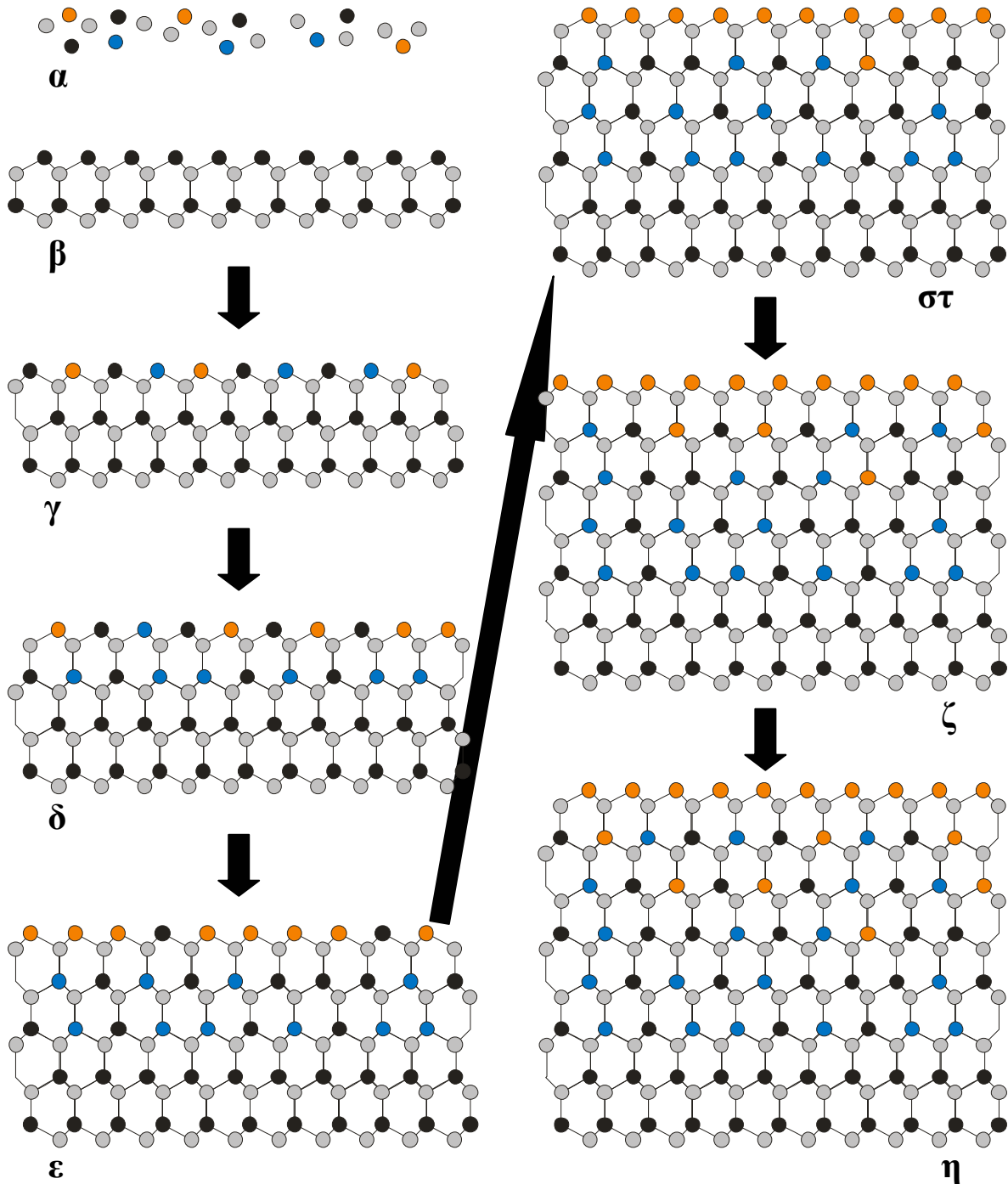
3.4.2 Επιφανειακός διαχωρισμός

Η συνολική επιφανειακή ενέργεια κατά την ανάπτυξη ενός κράματος InGaN, μειώνεται περισσότερο όταν σε μία επιφάνεια όπου βρίσκονται άτομα Ga και In ενσωματωθούν κατά πρώτο λόγο όλα τα άτομα Ga και κατά δεύτερο τα άτομα In, λόγω των ασθενέστερων δεσμών In-N σε σχέση με τους δεσμούς Ga-N [22]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα ενσωματωμένα άτομα In της επιφάνειας να εκτοπίζονται σχετικά εύκολα από τα άτομα Ga. Η σειρά προτεραιότητας στην ενσωμάτωση των στοιχείων της ομάδας III οδηγεί στον επιφανειακό διαχωρισμό του In, δηλαδή στη συγκέντρωση ατόμων In στην επιφάνεια. Ανάλογη αναμένεται να είναι η κατάσταση και στην περίπτωση των τετραμερών, αφού οι δεσμοί Al-N είναι ισχυρότεροι και από τους δεσμούς Ga-N, με αποτέλεσμα να μειώνεται περισσότερο η επιφανειακή ενέργεια με την ενσωμάτωσή τους στον κρύσταλλο. Το αποτέλεσμα θα είναι η ενσωμάτωση κατά πρώτο λόγο όλων των ατόμων Al, κατά δεύτερο όλων των ατόμων Ga και κατά τρίτο των ατόμων In.

Έχει προταθεί ότι ο επιφανειακός διαχωρισμός του In έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη ενός διπλού επιφανειακού στρώματος ατόμων In κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης κραμάτων In σε συνθήκες περίσσειας In. Πιο συγκεκριμένα, το στρώμα που βρίσκεται πιο κοντά στην επιφάνεια είναι μεικτό, δηλαδή αποτελείται από άτομα In και Ga (για την περίπτωση κραμάτων InGaN), ενώ το δεύτερο στρώμα αποτελείται αποκλειστικά από άτομα In [22, 23].

Το φαινόμενο του επιφανειακού διαχωρισμού αποτελεί σημαντικό πρόβλημα όσον αφορά την ανάπτυξη κβαντικών ετεροδομών όπου απαιτούνται ετεροεπαφές με απότομη αλλαγή της σύστασης. Στην περίπτωση ανάπτυξης ετροδομών GaN/InGaN και GaN/InAlGaN, έχει παρατηρηθεί ότι κατά την ανάπτυξη του στρώματος InGaN και InAlGaN, αντίστοιχα, το ποσοστό του In αυξάνεται σταδιακά μέχρι τη μέγιστη τιμή του, ενώ στο στρώμα GaN που ακολουθεί το ποσοστό του In μειώνεται και πάλι σταδιακά και όχι απότομα (όπως θα περίμενε κανείς αφού δεν υπάρχει πλέον ροή In προς την επιφάνεια του υποστρώματος) [24]. Το φαινόμενο είναι πιο έντονο στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Στο

σχήμα 3.14 φαίνεται μία ποιοτική εξήγηση της σταδιακής αύξησης της ενσωμάτωσης του In σε ένα κρύσταλλο InAlGaN.



Σχήμα 3.14: Ποιοτικό γράφημα που αναπαριστά την εξέλιξη επιταξιακής ανάπτυξης στρώμα με στρώμα που χαρακτηρίζεται από τον επιφανειακό διαχωρισμό του In. (α) Η ανάπτυξη εξελίσσεται από το ένα στάδιο στο επόμενο ($\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \epsilon \rightarrow \sigma\tau \rightarrow \zeta \rightarrow \eta$) με την πρόσπτωση ατόμων Al (●), Ga (●), In (●) και N (●) στην εκάστοτε επιφάνεια, με αναλογία 4:3:3:1 (δεν λαμβάνεται υπόψη η επανεξάχνωση των ατόμων από την επιφάνεια). (β) Το υπόστρωμα είναι κρύσταλλος GaN μετώπου Ga. Λόγω του επιφανειακού διαχωρισμού του In, τα άτομα In που έχουν ενσωματωθεί στο επιφανειακό στρώμα του κρυστάλλου αντικαθίστανται από άτομα Al και Ga ($\gamma \rightarrow \delta$, $\delta \rightarrow \epsilon$), με αποτέλεσμα η ενσωμάτωση του In να αρχίζει όταν τα άτομα In στο επιφανειακό στρώμα είναι περισσότερα από τα άτομα Al και Ga ($\epsilon \rightarrow \sigma\tau$). Το ποσοστό του In στον κρύσταλλο παίρνει τη μέγιστή του τιμή (ζ) και σταθεροποιείται (η) όταν δημιουργηθεί πλέον ένα επιφανειακό στρώμα που αποτελείται αποκλειστικά από άτομα In ($\sigma\tau$).

3.5 Οι προκλήσεις της ανάπτυξης InAlGaN με την τεχνική PAMBE

Ο συνδυασμός των ιδιοτήτων των τετραμερών κραμάτων InAlGaN και των πλεονεκτημάτων της τεχνικής PAMBE είναι μία μεγάλη πρόκληση. Ειδικά για τα κράματα In, τα οποία απαιτούν ασυνήθιστα χαμηλές θερμοκρασίες ανάπτυξης, η τεχνική PAMBE ίσως να είναι καταλληλότερη από τις τεχνικές VPE και LPE. Όπως παρουσιάστηκε στις προηγούμενες ενότητες του παρόντος κεφαλαίου, ο προσδιορισμός των συνθηκών ανάπτυξης είναι ένας πολύπλοκος συμβιβασμός που αφορά τις επιφανειακές διεργασίες και την αναμειξιμότητα των συστατικών στοιχείων του κρυστάλλου. Στα κεφάλαια που ακολουθούν περιγράφονται τα πειράματα ανάπτυξης κραμάτων InAlGaN που πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να προσδιοριστούν οι συνθήκες εκείνες που επιτρέπουν την ανάπτυξη στρωμάτων υψηλής κρυσταλλικής ποιότητας και να μελετηθεί με ποιό τρόπο οι συνθήκες αυτές επηρεάζουν τα κρυσταλλικά χαρακτηριστικά και τις οπτικές ιδιότητες του υλικού.

Αναφορές

-
- [1] A.Georgakilas, H.-M.Ng and Ph.Komninou, *Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy of III-N Nitrides*, chapter 3 (pp.107-191) in *Nitride Semiconductors. Handbook on Materials and Devices*, edited by P.Ruterana, M.Albrecht and J.Neugebauer (WILEY-VCH, Weinheim, Germany, 2003)
- [2] M.A.Herman, H.Sitter, *Molecular Beam Epitaxy*, Springer-Verlag (1988)
- [3] K.-N.Tu, J.W.Mayer, L.C.Feldman, *Electronic Thin Film Science*, Macmillan Pub. Com. (1992)
- [4] S.Guha, N.A.Bojarczuk and D.W.Kisker, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 879 (1996)
- [5] N.Newman, *J. Cryst. Growth* **178**, 102 (1997)
- [6] N.Grandjean, J.Massies, F.Semond, S.Yu Karpov and R.A.Talalaev, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1854 (1999)
- [7] R.C.Powell, N.-E.Lee, Y.-W.Kim and J.E.Geene, *J. Appl. Phys.* **73**, 189 (1993)
- [8] C.Adelmann, J.Brault, E.Martinez-Guerrero, G.Mula, H.Mariete, Le Si Dang and B.Daudin, *Phys. Stat. Sol. (a)* **188**, 575 (2001)
- [9] J.E.Northrup, J.Neugebauer, R.M.Feenstra, and A.R.Smith, *Phys. Rev. B* **61**, 9932 (2000)
- [10] A.R.Smith, R.M.Feenstra, D.W.Greve, J.Neugebauer, J.E.Northrup, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3934 (1997)
- [11] A.R.Smith, R.M.Feenstra, D.W.Greve, M.-S.Shin, M.Skowronski, J.Neugebauer, J.E.Northrup, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2114 (1998)
- [12] T.Zywietz, J.Neugebauer and M.Scheffler, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 487 (1998)
- [13] J.M.Myong, O.Gluschenkov, K.Kim and S.Kim, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 3019 (1999)
- [14] O.Ambacher, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 2653 (1998)
- [15] D.E.McCarthy, *Appl. Opt.* **4**, 317 (1965)
- [16] D.F.Heath, P.A.Sacher, *Appl. Opt.* **5**, 937 (1966)
- [17] I.H.Malitson, *J. Opt. Soc. Am.* **52**, 1377 (1962)
- [18] T.Takayama, M.Yuri, K.Itoh, J.S.Harris Jr, *J. Appl. Phys.* **90**, 2358 (2001)
- [19] T.Takayama, M.Yuri, K.Itoh, T.Baba, J.S.Harris Jr, *J. Cryst. Growth* **222**, 29 (2001)
- [20] D.Doppalapudi, S.N.Basu, K.F.Ludwig Jr, T.D.Moustakas, *J. Appl. Phys.* **84**, 1389 (1998)
- [21] T.Matsuoka, N.Yoshimoto, T.Sasaki, A.Katsui, *J. Electron. Mater.* **21**, 157 (2001)

- [22] H.Chen, R.M.Feenstra, J.Northrup, J.Neugebauer and D.W.Greve, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **6**, 11 (2001)
- [23] H.Chen, R.M.Feenstra, J.Northrup, T.Zywietz, J.Neugebauer and D.W.Greve, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 2284 (2000)
- [24] S.Yu Karpov and Yu.N.Makarov, Phys. Stat. Sol. (a) **188**, 611 (2001)

Η ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΡΑΜΒΕ ΚΑΙ ΟΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΙΙΙ-ΝΙΤΡΙΔΙΩΝ

4.1 Πειραματική διάταξη ΡΑΜΒΕ

4.1.1 Θάλαμος φόρτωσης

4.1.2 Θάλαμος μεταφοράς

4.1.3 Θάλαμος ανάπτυξης

4.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού

4.2.1 Οπτικός χαρακτηρισμός

4.2.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός επιφανειών

4.2.3 Χαρακτηρισμός κρυσταλλικής ποιότητας

4.2.4 Άμεσος προσδιορισμός της σύστασης

Για την επιταξιακή ανάπτυξη ημιαγωγών, οι βασικές απαιτήσεις από τα συστήματα ΜΒΕ είναι η δημιουργία υπερυψηλού κενού και μοριακών ή ατομικών δεσμών σταθερής ροής (για τις συγκεκριμένες συνθήκες που επιλέγονται) και κατάλληλης κατεύθυνσης, ούτως ώστε να επιτυγχάνεται ομοιογενής ανάπτυξη πάνω στο υπόστρωμα. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη ΡΑΜΒΕ που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία για την επιταξιακή ανάπτυξη ημιαγωγών ΙΙΙ-νιτριδίων. Επίσης, παρουσιάζονται οι τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν, τα αποτελέσματα των οποίων αναφέρονται στα επόμενα κεφάλαια.

4.1 Πειραματική διάταξη PAMBE

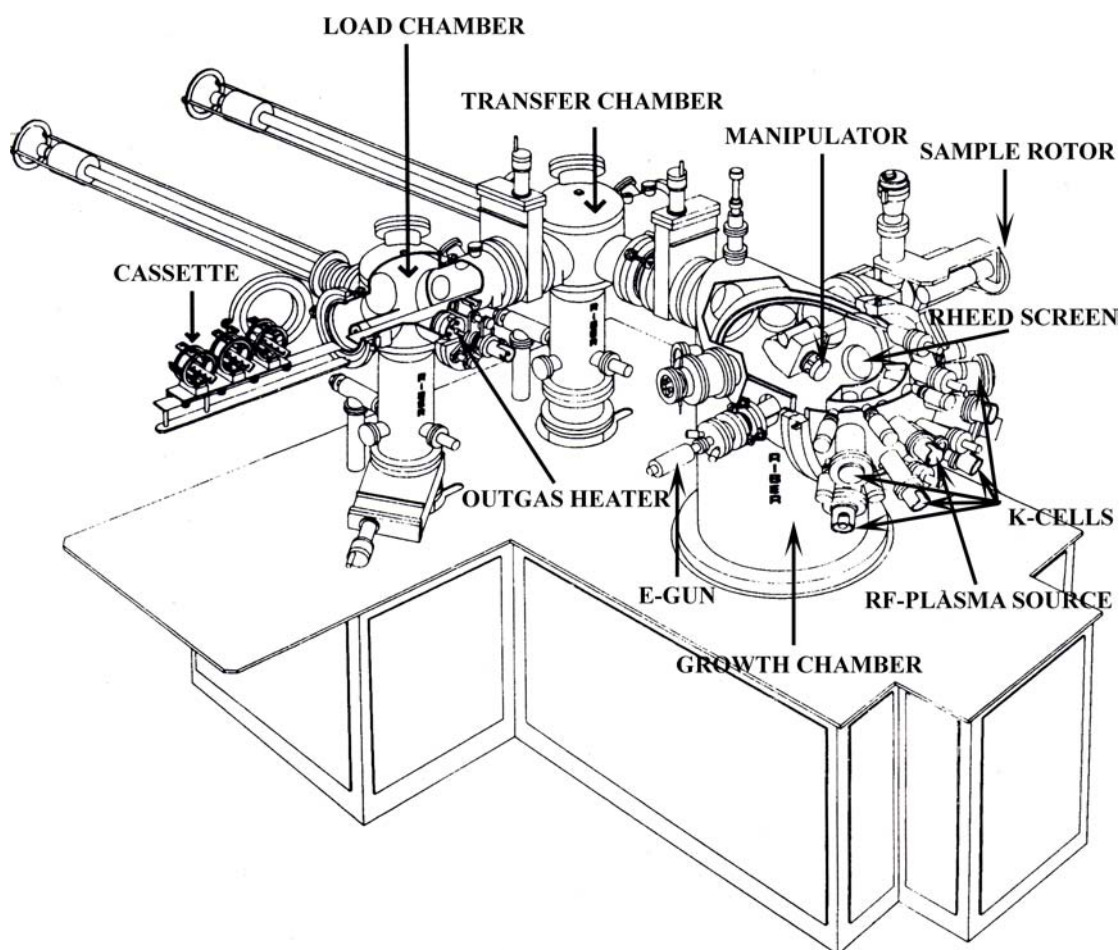
Το σύστημα επιταξιακής ανάπτυξης με την τεχνική PAMBE που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ήταν το 32P-RIBER, το οποίο φαίνεται στο σχήμα 4.1. Το σύστημα απαρτίζεται από το θάλαμο φόρτωσης (load chamber), το θάλαμο μεταφοράς (transfer chamber) και το θάλαμο ανάπτυξης (growth chamber), οι οποίοι είναι κατασκευασμένοι από ανοξείδωτο ατσάλι. Οι θάλαμοι απομονώνονται μεταξύ τους με συρόμενες μεταλλικές βάνες (gate valves) και ο καθένας διαθέτει ανεξάρτητο σύστημα άντλησης και μέτρησης κενού. Η μέτρηση του κενού γίνεται με ιοντικούς μετρητές (ion gauges).

Τα υποστρώματα τοποθετούνται πάνω σε βάσεις από μολυβδένιο (holders) και στηρίζονται σε αυτές με δύο τρόπους ανάλογα με το μέγεθός τους. Τα δισκία (wafers) διαμέτρου 2 ή 3 ιντσών προσδένονται πάνω στις βάσεις χρησιμοποιώντας σύρμα μολυβδενίου και κατάλληλους δακτυλίους. Τα κομμάτια από δισκία κολλούνται χρησιμοποιώντας In πάνω στις βάσεις μολυβδενίου. Οι βάσεις με τα δείγματα μεταφέρονται μεταξύ των θαλάμων φόρτωσης και μεταφοράς με ένα βαγόνι 8 θέσεων.

Στη συνέχεια της ενότητας, παρουσιάζεται η λειτουργία και ο τεχνολογικός εξοπλισμός του κάθε θαλάμου.

4.1.1 Θάλαμος φόρτωσης

Δια μέσου του θαλάμου φόρτωσης φορτώνεται και εκφορτώνεται το βαγόνι με τα δείγματα. Ο θάλαμος αντλείται από μία αντλία turbomolecular και το κενό του είναι υψηλό ($\sim 10^{-8}$ Torr). Λόγω του σκοπού που εξυπηρετεί, ο θάλαμος φόρτωσης έρχεται πολύ συχνά σε ατμοσφαιρική πίεση, “σπάζοντας” το κενό με αέριο N_2 (5N) δια μέσου αντίστοιχης παροχής. Στο θάλαμο υπάρχει ένας θερμαντικός σταθμός (outgas heater), στον οποίο τοποθετείται το δείγμα από το βαγόνι με τη χρήση κατάλληλου συστήματος ράβδων μεταφοράς που μπορεί να μετακινεί τις βάσεις με τα δείγματα σε διεύθυνση κάθετη σε αυτή της κίνησης του βαγονιού. Ο θερμαντικός σταθμός χρησιμεύει στο δεύτερο στάδιο καθαρισμού της επιφάνειας του υποστρώματος που γίνεται με θερμική ανόπτηση. Το πρώτο στάδιο καθαρισμού, το οποίο αφορά την απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων από την επιφάνεια, γίνεται με χημικό τρόπο (ακετόνη, προπαν-2-όλη, απιονισμένο νερό, αέριο N_2), πριν την εισαγωγή του δείγματος στο θάλαμο φόρτωσης. Ανάλογα με το είδος υποστρώματος ενδέχεται, επίσης, να χρησιμοποιηθούν και διαλύματα οξέων για καθαρισμό/προστασία της επιφάνειας.



Σχήμα 4.1: Πειραματική διάταξη PAMBE (32P-RIBER) που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη κραμμάτων ΙΙΙ-νιτρίδιων

4.1.2 Θάλαμος μεταφοράς

Ο θάλαμος μεταφοράς χρησιμεύει για τη μεταφορά των δειγμάτων από το θάλαμο φόρτωσης στο θάλαμο ανάπτυξης, χωρίς όμως αυτοί να έρχονται σε άμεση επικοινωνία, διατηρώντας έτσι την υψηλή καθαρότητα του τελευταίου. Ο θάλαμος μεταφοράς αντλείται από μία ιοντική αντλία και μία αντλία εξάχνωσης Ti (Ti-sublimation pump) και το κενό του είναι υπερυψηλό ($\sim 10^{-11}$ Torr). Η μεταφορά των δειγμάτων από το θάλαμο μεταφοράς στο θάλαμο ανάπτυξης, γίνεται με τη χρήση κατάλληλης ράβδου μεταφοράς, όπως γίνεται και στο θάλαμο φόρτωσης για την τοποθέτηση των δειγμάτων από το βαγόνι στο θερμαντικό σταθμό.

4.1.3 Θάλαμος ανάπτυξης

Στο θάλαμο ανάπτυξης πραγματοποιείται η επίταξη πάνω στο υπόστρωμα. Το σχήμα του θαλάμου είναι σφαιρικό, ούτως ώστε οι πηγές που τοποθετούνται κάθετα στα τοιχώματα του να έχουν σφαιρική συμμετρία και οι μοριακές δέσμες να προσπίπτουν στη συγκεκριμένη θέση όπου τοποθετείται το υπόστρωμα.

4.1.3.1 Συστήματα δημιουργίας και μέτρησης κενού

Όταν δεν γίνεται ανάπτυξη κάποιου υλικού, δηλαδή δεν εισάγεται αέριο N_2 στο θάλαμο ανάπτυξης, τότε ο θάλαμος αντλείται από μία ιοντική αντλία, μία αντλία εξάχνωσης Ti και μία αντλία *turbomolecular* και το κενό είναι υπερυψηλό ($\sim 10^{-11}$ Torr). Κατά τη διάρκεια ανάπτυξης κάποιου υλικού, όταν δηλαδή εισάγεται αέριο N_2 στο θάλαμο, η πίεση αυξάνεται ($\sim 10^{-5}$ - 10^{-6} Torr) και ο θάλαμος αντλείται μόνο από την αντλία *turbomolecular*, γιατί η υψηλή πίεση του θαλάμου καθιστά απαγορευτική τη χρήση της ιοντικής αντλίας. Για τον ίδιο λόγο, κατά την ανάπτυξη δεν χρησιμοποιείται και η αντλία εξάχνωσης Ti . Στη δημιουργία κενού κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης, βοηθάει και ένας κατάλληλος εσωτερικός φλοιός που περιβάλλει το θάλαμο και επιτρέπει τη διέλευση υγρού αζώτου, το οποίο ψύχει τα τοιχώματα του θαλάμου, αυξάνοντας έτσι το ρυθμό κατακράτησης των ατόμων που προσκρούουν σε αυτά.

4.1.3.2 Σταθμός ανάπτυξης υποστρωμάτων

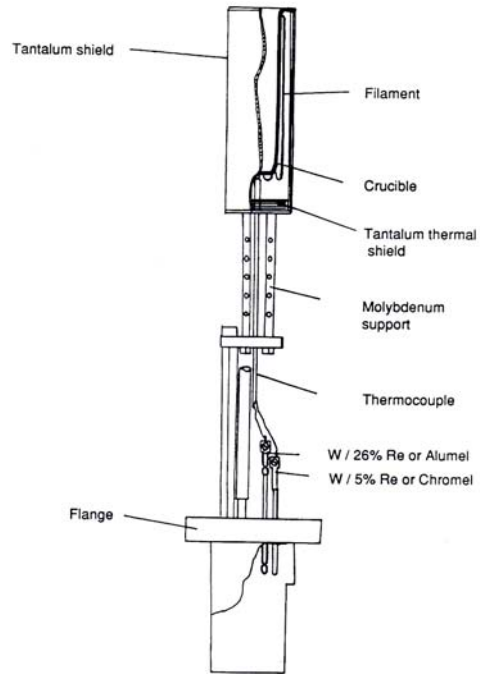
Το υπόστρωμα τοποθετείται σε κατάλληλο θερμαντικό σταθμό (*manipulator*), ο οποίος έχει τη δυνατότητα να μετακινείται και να περιστρέφεται με τέτοιο τρόπο, ώστε να είναι δυνατή η ρύθμιση της γωνίας πρόσπτωσης των δεσμών των συστατικών στοιχείων πάνω στο δείγμα. Επίσης, είναι δυνατή η περιστροφή του σταθμού γύρω από τον άξονα που είναι κάθετος στην επιφάνεια του και περνάει από το κέντρο του. Με αυτή τη δυνατότητα, επιτυγχάνεται η βελτιστοποίηση της ομοιογένειας του πάχους και της σύστασης των δειγμάτων κατά μήκος της επιφάνειάς τους. Μεταξύ του σταθμού και των πηγών των δεσμών υπάρχει ένα κλείστρο για τη διακοπή ή μη, της έκθεσης του υποστρώματος στις δέσμες.

4.1.3.3 Πηγές δεσμών των συστατικών στοιχείων

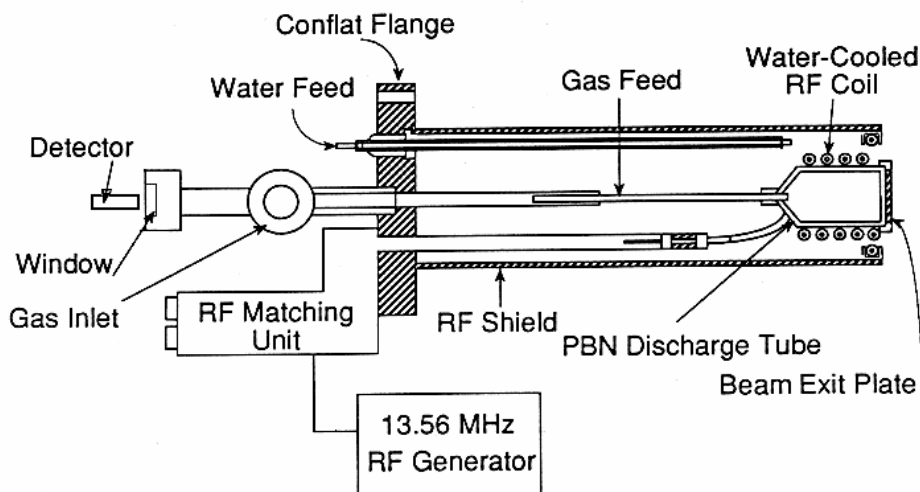
Για την ομοιογένεια των αναπτυσσόμενων ημιαγωγικών δομών απαιτείται η χρήση δεσμών με σταθερή ροή και υψηλή κατευθυντικότητα. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιούνται πηγές (*k-cells*) που αποτελούνται από κυλινδρικά χωνευτήρια PBN που περιέχουν το συστατικό στοιχείο (ΣΣ) III σε στερεά φάση, τα οποία θερμαίνονται με τη χρήση κατάλληλων τροφοδοτικών και των οποίων η θερμοκρασία μετριέται από θερμοζεύγη με τα οποία

έρχονται σε επαφή. Περισσότερες λεπτομέρειες φαίνονται στο σχήμα 4.2. Με τη θέρμανση των πηγών, η στερεά φάση του ΣΣ μετατρέπεται σε υγρή, η εξάτμιση της οποίας οδηγεί στη δημιουργία των ατομικών δεσμών των στοιχείων III. Μπροστά από κάθε πηγή υπάρχει ένα ταχύτατο πέτασμα για τη διακοπή ή μη, της κάθε δέσμης.

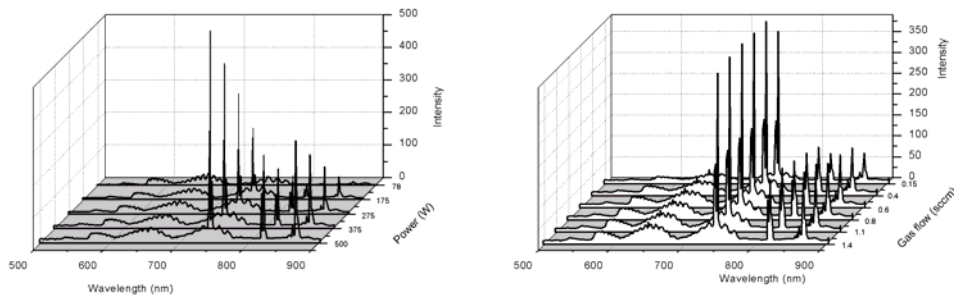
Όπως έχουμε αναφέρει, στην τεχνική PAMBE το άζωτο παρέχεται με τη μορφή πλάσματος που παράγεται από πηγή ραδιοσυχνοτήτων, η οποία τροφοδοτείται με αέριο N_2 . Το πλάσμα αζώτου αποτελείται από άτομα, διεγερμένα άτομα, ιόντα, μόρια και διεγερμένα μόρια αζώτου. Το διάγραμμα της πηγής πλάσματος φαίνεται στο σχήμα 4.3, ενώ το φάσμα των παραγώγων της πηγής παρουσιάζεται στο σχήμα 4.4, όπου μελετάται και η έντασή τους συναρτήσει της ισχύος της πηγής και της ροής N_2 με το οποίο τροφοδοτείται. Στα φάσματα της πηγής πλάσματος αζώτου υπάρχουν πέντε μπάντες (540, 590, 660, 760, 870 και 890nm) χαμηλής έντασης που αντιστοιχούν σε μεταβάσεις διεγερμένων μορίων, μία κορυφή (648.2nm) χαμηλής έντασης που αντιστοιχεί σε μεταβάσεις ιονισμένων ατόμων και τρεις (742.3, 744.1 και 746.8nm) έντονες κορυφές και δύο μπάντες (818.5-824.2nm και 856.8-872.8nm) μεγάλης έντασης που αντιστοιχούν σε μεταβάσεις διεγερμένων ατόμων [1].



Σχήμα 4.2: Πηγή δημιουργίας δέσμης συστατικών στοιχείων από τη στερεά τους φάση (k-cell)



Σχήμα 4.3: Πηγή δημιουργίας δέσμης πλάσματος αζώτου, με τη χρήση γεννήτριας ραδιοσυχνοτήτων (RF-plasma source).



Σχήμα 4.4: Φάσματα εκπομπής που αντιστοιχούν σε ηλεκτρονικές μεταβάσεις των παραγώγων της πηγής πλάσματος αζώτου, συναρτήσει της ισχύος της πηγής για ροή N_2 0.56sccm (αριστερό διάγραμμα) και της ροής N_2 με την οποία τροφοδοτείται για ισχύ 300W (δεξιό διάγραμμα).

4.1.3.4 Περίθλαση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας

Σημαντικό εργαλείο για το χαρακτηρισμό του κρυστάλλου κατά την ανάπτυξή του, αποτελεί η ανάκλαση της περίθλασης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (RHEED) που προσπίπτουν στην επιφάνειά του υπό μικρή γωνία. Η δέσμη των ηλεκτρονίων παράγεται με την εκπομπή ηλεκτρονίων, από τη θέρμανση νήματος W, και την επιτάχυνσή τους σε διαφορά δυναμικού 12kV. Η σκέδαση των ηλεκτρονίων από τα κρυσταλλικά επίπεδα καταγράφεται με πρόσπτωσή τους σε φθορίζουσα οθόνη, δίνοντας έτσι πληροφορίες για την κρυσταλλική περιοδικότητα των επιφανειακών στρωμάτων (2D) του ημιαγωγού. Πιο συγκεκριμένα, στη φθορίζουσα οθόνη αποτυπώνεται το αντίστροφο πλέγμα των επιφανειακών στρωμάτων του κρυστάλλου. Οι ομαλές επιφάνειες αποτυπώνονται ως παράλληλες ευθείες γραμμές, ενώ οι τραχείς ως φωτεινές κηλίδες (spots) λόγω της διέλευσης της δέσμης μέσα από το τρισδιάστατο κρυσταλλικό υλικό των επιφανειακών νησίδων [2].

4.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού

Για το χαρακτηρισμό των ημιαγωγικών κρυστάλλων χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές που είναι ικανές να δώσουν πληροφορίες για τη σύσταση, την ομοιογένεια, την κρυσταλλικότητα και τις ατέλειές τους. Εξετάζεται επίσης η μορφολογία της επιφάνειας.

4.2.1 Οπτικός χαρακτηρισμός

Ο οπτικός χαρακτηρισμός με τη μέθοδο της φωτοφωταύγειας (photoluminescence, PL), αφορά τη μελέτη της εκπομπής φωτονίων κατά την επανασύνδεση φορέων που δημιουργούνται με οπτική διέγερση του ημιαγωγού. Η μέθοδος αυτή μπορεί να δώσει πληροφορίες για τις ενεργειακές καταστάσεις μέσω των οποίων επανασυνδέονται οι φορείς, δηλαδή το ενεργειακό χάσμα, τα εξιτόνια, τις ενεργειακές στάθμες κβαντικών πηγαδιών και τις ενεργειακές καταστάσεις μέσα στο χάσμα.

Η μέθοδος της ανάκλασης (reflectance) αφορά τη μελέτη της ανάκλασης διαφορετικών μηκών κύματος από τον υπό μελέτη ημιαγωγό. Συγκεκριμένα, παρατηρούνται κροσσοί συμβολής κατά το φωτισμό του ημιαγωγικού κρυστάλλου με φωτόνια μικρότερης ενέργειας από το ενεργειακό του χάσμα, ενώ οι κροσσοί συμβολής παύουν να υπάρχουν όταν η ενέργεια των φωτονίων ξεπεράσει το ενεργειακό χάσμα του υπό μελέτη ημιαγωγού, αφού τα φωτόνια απορροφούνται από τον κρύσταλλο.

4.2.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός επιφανειών

Για το μορφολογικό χαρακτηρισμό της επιφάνειας των ημιαγωγικών κρυστάλλων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscopy, AFM), η οποία βασίζεται στην αλληλεπίδραση των ατόμων της ακίδας του μικροσκοπίου με αυτά της επιφάνειας [3].

Επίσης χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM), προκειμένου να χαρακτηριστούν ποιοτικά οι επιφάνειες των κρυστάλλων. Η τεχνική βασίζεται στην ανάκλαση προσπίπτοντων ηλεκτρονίων από τα επιφανειακά στρώματα των υπό μελέτη ημιαγωγών.

4.2.3 Χαρακτηρισμός κρυσταλλικής ποιότητας

Για το χαρακτηρισμό της κρυσταλλικής ποιότητας των ημιαγωγών, χρησιμοποιήθηκε η περίθλαση ακτίνων-X (High Resolution X-Ray Diffraction), η οποία υπακούει το νόμο του

Bragg και μπορεί να δώσει πληροφορίες για την ομοιογένεια του κρυστάλλου, τη σύστασή του και τις πλεγματικές παραμέτρους. Επίσης μπορεί να δώσει πληροφορίες για την περιοδικότητα πολυστρωματικών ετεροδομών και την ύπαρξη ελαστικής παραμόρφωσης στα επιμέρους στρώματα [4].

Για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό της κρυσταλλικότητας των ημιαγωγών, χρησιμοποιήθηκε και η μικροσκοπία διέλευσης ηλεκτρονίων (High Resolution Transmitted Electron Microscopy, HRTEM), η οποία βασίζεται στη σκέδαση ηλεκτρονίων από τα άτομα του κρυστάλλου τον οποίο διασχίζουν.

4.2.4 Άμεσος προσδιορισμός της σύστασης

Ο προσδιορισμός της σύστασης των διμερών ενώσεων και των τριμερών κραμμάτων που αναπτύχθηκαν, πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της οπισθοσκέδασης Rutherford (Rutherford Backscattering, RBS), η οποία βασίζεται στην οπισθοσκέδαση προσπίπτοντων ιόντων $^4\text{He}^+$ από τα άτομα του κρυστάλλου.

Αναφορές

- [1] A.Georgakilas, H.-M.Ng and Ph.Komninou, *Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy of III-N Nitrides*, chapter 3 (pp.107-191) in *Nitride Semiconductors. Handbook on Materials and Devices*, edited by P.Ruterana, M.Albrecht and J.Neugebauer (WILEY-VCH, Weinheim, Germany, 2003)
- [2] R.L.Park, M.G.Lagally, *Solid State Physics: Surfaces*, Academic Press, (1985)
- [3] G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber and E.Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982)
G.Binnig, C.F.Quate, Ch.Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986)
- [4] D.K.Bowen, B.K.Tanner, *High Resolution X-ray Diffractometry and Topography*, Taylor & Francis (2001)

ΕΠΙΤΑΞΙΑΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΤΕΤΡΑΜΕΡΩΝ InAlGaN

-
- 5.1 Υπολογισμοί ροών των συστατικών στοιχείων
 - 5.2 Επιφανειακές αναδομήσεις σε επιφάνεια GaN (0001)
 - 5.3 Ενσωμάτωση του In
 - 5.3.1 Η θερμοκρασία ανάπτυξης
 - 5.3.2 Ο λόγος των ροών III/N
 - 5.4 Ενεργειακό χάσμα
 - 5.5 Κρυσταλλική ποιότητα
-

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται τα πειράματα MBE που πραγματοποιήθηκαν για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων από τετραμερή κράματα $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$. Βασικός στόχος ήταν η επίτευξη ομοιογενούς ενσωμάτωσης του In και η διερεύνηση του τρόπου με τον οποίο καθορίζεται το ποσοστό του In και η κρυσταλλική ποιότητα από τις συνθήκες ανάπτυξης. Για το λόγο αυτό, σε κάθε σειρά πειραμάτων μεταβαλλόταν μόνο η υπό διερεύνηση παράμετρος ανάπτυξης, ενώ οι υπόλοιπες διατηρούνταν σταθερές.

5.1 Υπολογισμοί ροών των συστατικών στοιχείων

Για τη διερεύνηση της επίδρασης των συνθηκών επιταξιακής ανάπτυξης στις επιφανειακές διεργασίες, είναι απαραίτητη η γνώση των ρυθμών εναπόθεσης (ροών) των συστατικών στοιχείων στην επιφάνεια του υποστρώματος ή οι αντίστοιχοι ρυθμοί ανάπτυξης που αυτές δίνουν. Ο υπολογισμός των τελευταίων βασίζεται στο γεγονός ότι ο ρυθμός ανάπτυξης των διμερών ενώσεων και των τριμερών και τετραμερών κραμάτων, καθορίζεται από το στοιχείο με το μικρότερο ρυθμό εναπόθεσης. Έτσι, π.χ. από το πάχος στρώματος GaN που έχει αναπτυχθεί σε συνθήκες περίσσειας Ga (Ga-rich), μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός ανάπτυξης του GaN $GR_{\text{GaN(Ga-rich)}}$ (ο οποίος ονομάζεται και ρυθμός ανάπτυξης του αζώτου GR_N επειδή περιορίζεται από το ρυθμό εναπόθεσης του N) που δίνεται από τη σχέση:

$$GR_{\text{GaN(Ga-rich)}} = \frac{\text{πάχος στρώματος GaN}}{\text{αντίστοιχος χρόνος ανάπτυξης}} = GR_N \quad (5.1)$$

Ο αντίστοιχος ρυθμός εναπόθεσης του αζώτου J_N , θεωρώντας ότι το άζωτο έχει συντελεστή προσκόλλησης ίσο με 1, δίνεται από τη σχέση:

$$J_N = \frac{GR_N N_{S(\text{GaN})}}{T_{ML(\text{GaN})}} \quad (5.2)$$

όπου $N_{S(\text{GaN})}$ είναι η επιφανειακή συγκέντρωση των ατόμων N στο επίπεδο (0001) σε κρύσταλλο GaN δομής βουρτζίτη και ισούται με $2/\sqrt{3}a^2$ (όπου a είναι η πλεγματική σταθερά του GaN στο επίπεδο (0001)), $T_{ML(\text{GaN})}$ είναι το πάχος ενός στρώματος GaN (monolayer, ML) που είναι ίσο με την απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών επιπέδων (0001) που περιέχουν αποκλειστικά άτομα Ga και ισούται με $c/2$ (όπου c είναι η πλεγματική σταθερά του GaN στη διεύθυνση [0001]). Οι τιμές των N_S και T_{ML} για τις διμερείς ενώσεις GaN, AlN και InN περιέχονται στον πίνακα 5.1.

	GaN	AlN	InN
N_S (cm ⁻²)	1.14×10^{15}	1.19×10^{15}	0.92×10^{15}
T_{ML} (Å)	2.5934	2.49	2.8515

Πίνακας 5.1: Επιφανειακή συγκέντρωση (N_S) και πάχος 1ML (T_{ML}) των διμερών ενώσεων GaN, AlN και InN

Ακολουθώντας την παραπάνω μεθοδολογία για τον υπολογισμό του ρυθμού εναπόθεσης ενεργού αζώτου συναρτήσεως της ισχύος και της ροής N_2 της πηγής πλάσματος, αναπτύχθηκαν στρώματα GaN σε συνθήκες περίσσειας Ga με διαφορετικές ροές ενεργού αζώτου. Οι συνθήκες ανάπτυξης των δειγμάτων περιγράφονται στον πίνακα 5.2, όπου περιέχονται και οι υπολογισμοί των αντίστοιχων ρυθμών ανάπτυξης και εναπόθεσης του

αζώτου από τις σχέσεις 5.1 και 5.2 αντίστοιχα. Οι θερμοκρασίες που αναφέρονται στην εξάχνωση του Ga από την αντίστοιχη πηγή, εξασφάλιζαν την ανάπτυξη σε περίσσεια Ga. Αξίζει να παρατηρήσει κάποιος ότι στα δείγματα 272, 274 και 277, όπου η ροή αζώτου ήταν σταθερή αλλά διέφερε η ροή ατόμων Ga, ο ρυθμός ανάπτυξης ήταν σταθερός αφού καθοριζόταν αποκλειστικά από το ρυθμό εναπόθεσης του αζώτου (λόγω της ανάπτυξης και των τριών δειγμάτων σε περίσσεια Ga). Ο ρυθμός εναπόθεσης ενεργού αζώτου συναρτησει της ισχύος και της ροής N₂ της πηγής πλάσματος αζώτου φαίνεται στο σχήμα 5.1.

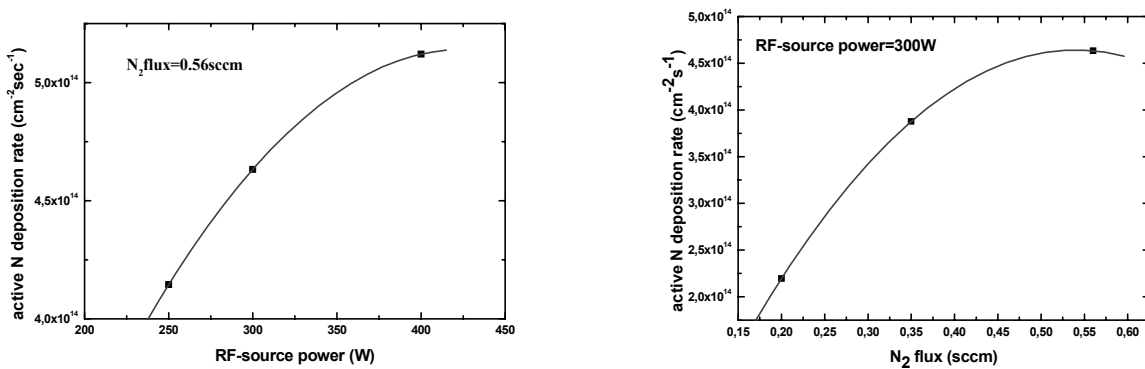
Δείγμα	RF-ισχύς (W)	Ροή N ₂ (sccm)	Θερμοκρασία εξάχνωσης Ga (°C)	GR _N (μm/h)	J _N (cm ⁻² s ⁻¹)
281	400	0.56	1025	0.42	5.12×10 ¹⁴
272, 274, 277	300	0.56	1039, 1015, 1025	0.38	4.63×10 ¹⁴
280	250	0.56	1015	0.34	4.15×10 ¹⁴
	300	0.2	990	0.18	2.19×10 ¹⁴
208	300	0.35	965(Al:1120)	0.3	3.88×10 ¹⁴

Πίνακας 5.2: Ρυθμοί ανάπτυξης και εναπόθεσης αζώτου για διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας (ισχύς, ροή N₂) της πηγής πλάσματος αζώτου.

Από τον πίνακα 5.2, γνωρίζοντας το ρυθμό ανάπτυξης GaN που περιορίζεται από το αζώτο για διάφορες συνθήκες λειτουργίας της πηγής πλάσματος, μπορούμε να υπολογίσουμε το ρυθμό ανάπτυξης που αντιστοιχεί στα διμερή AlN και InN για τις συνθήκες αυτές, μέσω των σχέσεων:

$$GR_{AlN(Al-rich)} = \frac{c_{AlN}}{c_{GaN}} GR_{GaN(Ga-rich)} \quad (5.3)$$

$$GR_{InN(In-rich)} = \frac{c_{InN}}{c_{GaN}} GR_{GaN(Ga-rich)} \quad (5.4)$$



Σχήμα 5.1: Ο ρυθμός εναπόθεσης ενεργού αζώτου συναρτησει της ισχύος για ροή N₂ 0.56sccm (αριστερά) και της ροής N₂ της πηγής πλάσματος αζώτου για ισχύ 300W (δεξιά).

Για τον υπολογισμό των ρυθμών εναπόθεσης του Al και του Ga αναπτύξαμε ένα στρώμα $Al_{0.4}Ga_{0.6}N$ σε συνθήκες περίσσειας αζώτου και σε χαμηλή θερμοκρασία, για την οποία ο συντελεστής προσκόλλησης του Al και του Ga είναι ίσος με 1. Σύμφωνα με το νόμο του Vegard και σε αντιστοιχία με τη σχέση 5.1, θα ισχύει ότι:

$$GR_{Al_xGa_{1-x}N(N-rich)} = \frac{\text{πάχος στρώματος AlGaN}}{\text{αντίστοιχος χρόνος ανάπτυξης}} = xGR_{Al} + (1-x)GR_{Ga} \quad (5.5)$$

Οι πιέσεις των ατομικών δεσμών στην επιφάνεια του υποστρώματος ήταν 6.8×10^{-8} Torr για το Al και 2.5×10^{-7} Torr για το Ga, ενώ ο ρυθμός ανάπτυξης του $Al_{0.4}Ga_{0.6}N$ υπολογίστηκε ίσος με 330nm/h. Έτσι, από τη σχέση 5.3 προκύπτει ότι $GR_{Al}=132\text{nm/h}$ και $GR_{Ga}=198\text{nm/h}$. Από τη σχέση 5.2, οι ρυθμοί εναπόθεσης για το Al και το Ga είναι $J_{Al}=1.80 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ και $J_{Ga}=2.47 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ αντίστοιχα. Αφού ο ρυθμός εναπόθεσης είναι ανάλογος της πίεσης της δέσμης των ατόμων στην επιφάνεια, για μία διαφορετική τιμή της πίεσης (και αντίστοιχα διαφορετική θερμοκρασία εξάχνωσης) ο ρυθμός θα δίνεται από τη σχέση:

$$J_{Al}(P_{Al}) = \frac{P_{Al}}{6.8 \times 10^{-8}} 1.80 \times 10^{14} = 2.65 \times 10^{21} P_{Al(Torr)} \left(\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1} \right) \quad (5.6)$$

$$J_{Ga}(P_{Ga}) = \frac{P_{Ga}}{2.5 \times 10^{-7}} 2.47 \times 10^{14} = 9.88 \times 10^{20} P_{Ga(Torr)} \left(\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1} \right) \quad (5.7)$$

Η επιταξιακή ανάπτυξη κρυσταλλικού InN αποτελεί ακόμα και σήμερα θέμα προς διερεύνηση, καθιστώντας έτσι μη εφαρμόσιμη τη χρήση της παραπάνω μεθοδολογίας για τον υπολογισμό του ρυθμού εναπόθεσης του In. Έτσι, για τον υπολογισμό του, εναποθέσαμε In (με θερμοκρασία εξάχνωσης ατόμων In ίση με 770°C που αντιστοιχούσε σε πίεση 1.3×10^{-7} Torr στην επιφάνεια του υποστρώματος) σε υπόστρωμα Si σε θερμοκρασία δωματίου. Θεωρώντας ότι το αποτέλεσμα ήταν η κρυσταλλική ανάπτυξη In τετραγωνικής δομής (με πλεγματικές σταθερές $a=3.25\text{\AA}$ και $c=4.95\text{\AA}$) με πυκνότητα $\rho_{In}=7.31\text{gr/cm}^3$ (στους 300K) και ότι ο συντελεστής προσκόλλησης ήταν ίσος με 1, μπορέσαμε από το ρυθμό ανάπτυξης GR_{In} να υπολογίσουμε το ρυθμό εναπόθεσης των ατόμων In J_{In} ως εξής:

$$\begin{aligned} \rho_{In} &= \frac{m}{V} = \frac{N \cdot AB_{(gr)}}{N_A \cdot S \cdot T} \Rightarrow \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{N}{S} \right) &= \frac{\rho_{In} \cdot N_A}{AB_{(gr)}} \frac{dT}{dt} = \frac{\rho_{In} \cdot N_A}{AB_{(gr)}} GR_{In} \Rightarrow \\ J_{In} &= 3.84 \times 10^{22} \cdot GR_{In(cm/s)} \left(\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1} \right) \end{aligned} \quad (5.8)$$

όπου S και T είναι η επιφάνεια και το πάχος του δείγματος αντίστοιχα, N είναι ο αριθμός των ατόμων In στον κρύσταλλο, το ατομικό βάρος (AB) του In είναι 114.82 και $N_A=6.024 \times 10^{23}$.

Ο ρυθμός ανάπτυξης ήταν $GR_{In}=2.3 \times 10^{-9} \text{ cm/s}$, ο οποίος σύμφωνα με την τελευταία σχέση αντιστοιχεί σε $J_{In}=8.9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Αν χρησιμοποιούσαμε τον ίδιο ρυθμό εναπόθεσης In για την ανάπτυξη InN δομής βουρτζίτη σε συνθήκες περίσσειας αζώτου, τότε ο αντίστοιχος ρυθμός ανάπτυξης του InN θα ήταν 0.097 ML/s , όπως προκύπτει από τη σχέση:

$$GR_{InN(N-rich)}^{ML} = \frac{J_{In}}{N_{S(InN)}} = \frac{J_{In(cm^{-2}s^{-1})}}{0.92 \times 10^{15}} \text{ (ML/s)} \quad (5.9)$$

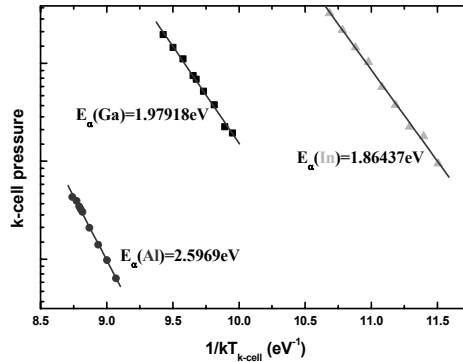
ή αλλιώς 0.28 \AA/s , όπως προκύπτει από τη σχέση:

$$GR_{InN(N-rich)} = GR_{InN(N-rich)}^{ML} \cdot T_{ML(InN)} = 3.1 \times 10^{-15} J_{In(cm^{-2}s^{-1})} \text{ (A/s)} \quad (5.10)$$

Ο ρυθμός εναπόθεσης In για διαφορετική πίεση της ατομικής δέσμης In στην επιφάνεια του υποστρώματος, δίνεται από τη σχέση:

$$J_{In}(P_{In}) = \frac{P_{In(Torr)}}{1.3 \times 10^{-7}} 8.9 \times 10^{13} = 6.85 \times 10^{20} P_{In(Torr)} \text{ (cm}^{-2} \text{ s}^{-1}) \quad (5.11)$$

Πρέπει να σημειώσουμε ότι οι πιέσεις των ατομικών δεσμών στην επιφάνεια του υποστρώματος, έχουν μετρηθεί για κάθε πηγή σε διάφορες θερμοκρασίες εξάχνωσης. Η αντιστοιχία πίεσης-θερμοκρασίας για τις πηγές Al, Ga και In αποτυπώνεται στο διάγραμμα Arrhenius του σχήματος 5.2. Η κλίση κάθε ευθείας είναι ίση με τη χαρακτηριστική ενέργεια εξάχνωσης του αντίστοιχου στοιχείου της ομάδας III.

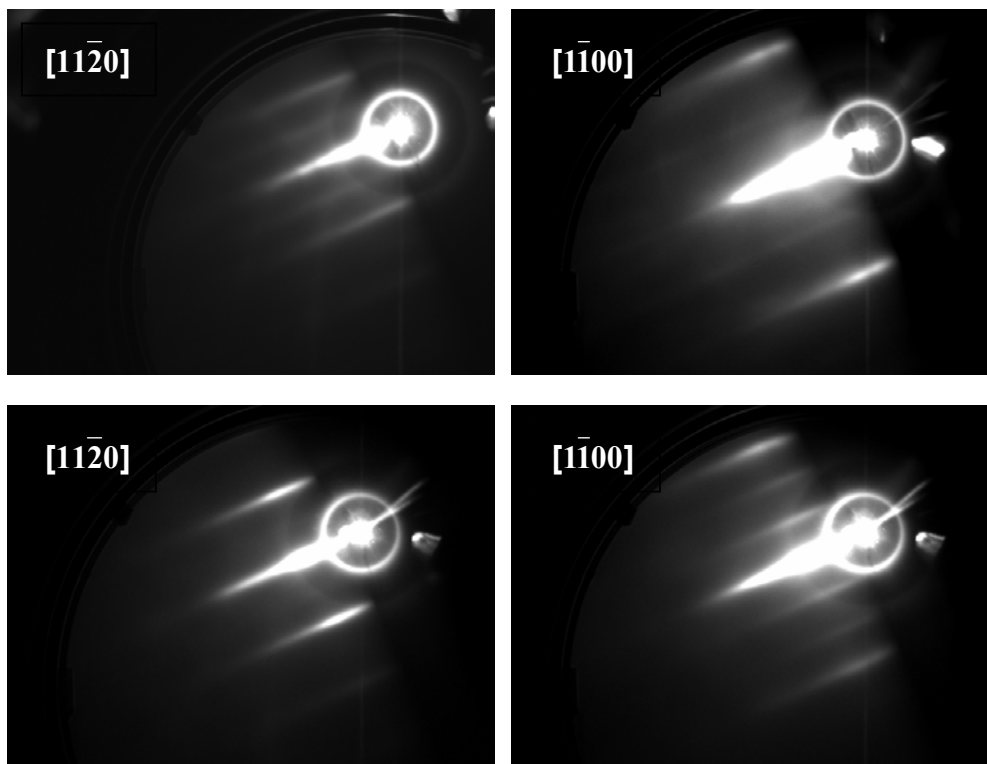


Σχήμα 5.2: Σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας των πηγών των στοιχείων της ομάδας III και της αντίστοιχης πίεσης στην επιφάνεια του υποστρώματος. Από την κλίση των ευθειών προκύπτει η αντίστοιχη ενέργεια εξάχνωσης.

5.2 Επιφανειακές αναδομήσεις σε επιφάνεια GaN (0001)

Για να μπορούμε να πραγματοποιούμε εκτιμήσεις για τη στοιχειομετρία της επιφάνειας των κρυστάλλων σε κάποιο στάδιο της επιταξιακής ανάπτυξης, αντιστοιχίσαμε διάφορες επιφάνειες (0001) GaN με περίσσεια ενός στοιχείου της ομάδας III με τις εικόνες RHEED που αυτές δημιουργούν. Αυτό έγινε με κατάλληλα σχεδιασμένα πειράματα που αφορούσαν την εναπόθεση Ga/In και ενεργού αζώτου, με λόγο ροών $\text{III/N} \gg 1$, σε επιφάνεια (0001) υποστρώματος GaN και τη μετέπειτα έκθεση της επιφάνειας στη δέσμη ενεργού αζώτου. Το αποτέλεσμα, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.3, ήταν η εμφάνιση εικόνων RHEED $2 \times 2/1 \times 3$ που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες επιφανειακές αναδομήσεις, στις οποίες εμπλέκονται άτομα Ga/In και N. Βασιζόμενοι λοιπόν σε αυτές τις παρατηρήσεις, γνωρίζαμε ότι αν εκθέταμε σε ενεργό άζωτο την επιφάνεια (0001) ενός κρυστάλλου που είχαμε αναπτύξει και εμφανιζόταν μία από τις παραπάνω εικόνες RHEED, αυτό θα σήμαινε ότι η επιφάνεια τερματίζει σε Ga (στην περίπτωση εμφάνισης εικόνας 2×2) ή ότι η επιφάνεια χαρακτηρίζεται από την παρουσία ατόμων In (στην περίπτωση εμφάνισης εικόνας 1×3).

Για συγκεκριμένες ροές των συστατικών στοιχείων των τετραμερών $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$, ο καθοριστικός παράγοντας που ρυθμίζει τα ποσοστά x και y , όπως θα παρουσιαστεί



Σχήμα 5.3: Εικόνες RHEED από επιφάνεια GaN (0001) κατά τη διάρκεια έκθεσής της σε ενεργό άζωτο, όταν αυτή τερματίζεται σε Ga (2×2 , πάνω) και όταν υπάρχουν άτομα In πάνω σε αυτήν (1×3 , κάτω).

παρακάτω, είναι η θερμοκρασία ανάπτυξης. Η μέτρησή της όμως σε κάθε πειραματική διάταξη είναι σχετική και δεν μπορεί να αποτελέσει ασφαλές κριτήριο για την επιλογή της. Όπως συνήθως γίνεται στην τεχνική MBE, ένας τρόπος για την εκτίμηση των απολύτων θερμοκρασιών είναι η παρατήρηση κάποιων επιφανειακών φαινομένων που συμβαίνουν σε χαρακτηριστικές θερμοκρασίες για συγκεκριμένους κρυστάλλους. Τέτοια φαινόμενα είναι η απομάκρυνση επιφανειακών στρωμάτων οξειδίων από διάφορα υποστρώματα και οι επιφανειακές αναδομήσεις. Η παρατήρησή τους γίνεται με τη μέθοδο RHEED.

Πιο συγκεκριμένα, για τον επαναλήψιμο προσδιορισμό της θερμοκρασίας ανάπτυξης τετραμερών $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$, αναπτύξαμε μία πειραματική μεθοδολογία, η οποία οδηγεί στην εμφάνιση μίας συγκεκριμένης επιφανειακής αναδόμησης σε χαρακτηριστική θερμοκρασία. Για τη μέθοδο αυτή, καθώς και για τις συνθήκες ανάπτυξης ετεροδομών με $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$, έχει υποβληθεί αίτηση διπλώματος ευρεσιτεχνίας.

5.3 Ενσωμάτωση του In

Οι συνθήκες θερμοκρασίες ανάπτυξης του GaN και των τριμερών κραμάτων $Al_xGa_{1-x}N$, κυμαίνονται γύρω στους $700^\circ C$. Ως σημείο εκκίνησης για τον πειραματικό προσδιορισμό των συνθηκών ανάπτυξης των τετραμερών κραμάτων, χρησιμοποιήθηκαν οι συνθήκες ανάπτυξης (ροές ατομικών δεσμών) του τριμερούς κράμματος $Al_{0.4}Ga_{0.6}N$. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό των τελευταίων δεν παρουσιάζεται στην παρούσα εργασία, αφού το βασικό ενδιαφέρον αυτής εντοπίζεται στην ενσωμάτωση του In. Οι συνθήκες αυτές είναι $T_{\text{υποστρ.}}=700^\circ C$, $T_{Ga}=965^\circ C$ (που αντιστοιχεί σε πίεση $P_{Ga}=2.5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ και ροή $J_{Ga}=2.47 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), $T_{Al}=1120^\circ C$ (που αντιστοιχεί σε πίεση $P_{Al}=6.8 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ και ροή $J_{Al}=1.80 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), πλάσμα αζώτου με ισχύ $300W$ και ροή 0.26 sccm (που αντιστοιχεί σε ροή $J_N \approx 2.98 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Οι συνθήκες αυτές αντιστοιχούν σε λόγο ροών $III/N \approx 1.43$ και σε επιταξιακή ανάπτυξη υπό συνθήκες περίσσειας Ga.

Λόγω των ασθενέστερων δεσμών In-N και του αναμενόμενου επιφανειακού διαχωρισμού του In (βλ. 3.4.1), θα πρέπει να υπάρχει στην επιφάνεια τόσο διαθέσιμο άζωτο, ώστε να ενσωματώνονται όλα τα άτομα Ga και Al αλλά και ένα ποσοστό των ατόμων In. Παράλληλα, ήταν λογικό να υποθέσει κάποιος ότι η κρυσταλλική ανάπτυξη θα πρέπει να διεξάγεται υπό συνθήκες περίσσειας In, αφού λόγω του επιφανειακού διαχωρισμού η περίσσεια Ga είναι απαγορευτική για την ενσωμάτωση In, προκειμένου να επιτευχθεί υψηλή κρυσταλλική ποιότητα μέσω της δυδιάστατης ανάπτυξης (βλ. 3.3.2). Οι παραπάνω απαιτήσεις ικανοποιούνται μέσω της σχέσης:

$$J_{Ga} + J_{Al} < J_N < J_{Ga} + J_{Al} + J_{In} \quad (5.12)$$

όπου J_x η ροή (που είναι ανάλογη της πίεσης) της προσπίπτουσας δέσμης των ατόμων x (άτομα Ga ή Al ή In ή ενεργά σωματίδια αζώτου) στην επιφάνεια του υποστρώματος. Έτσι, χρησιμοποιώντας τις συνθήκες ανάπτυξης του $Al_{0.4}Ga_{0.6}N$ με μεγαλύτερη όμως ροή N, αναπτύχθηκαν τα πρώτα δείγματα τετραμερών $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$, με $y=0.4(1-x)$.

5.3.1 Η θερμοκρασία ανάπτυξης

Η πρώτη σειρά δειγμάτων έγινε με σκοπό την πρωτογενή ανίχνευση μίας περιοχής θερμοκρασιών ανάπτυξης, η οποία θα επιτρέπει την ενσωμάτωση In. Έτσι, αναπτύχθηκαν επιστρώματα $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ σε διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος, ξεκινώντας από την περιοχή των $700^\circ C$. Τα δείγματα αυτά, η δομή τους και οι συνθήκες υπό τις οποίες

αναπτύχθηκαν, περιέχονται στον πίνακα 5.1. Σε όλες τις περιπτώσεις, η επίταξη πραγματοποιήθηκε πάνω σε υποστρώματα $2.5\mu\text{mGaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Δομή	Δείγμα	Θερμοκρασίες (°C)				Πηγή πλάσματος-N	
		Υποστρ.	In	Ga	Al	Ροή (sccm)	Ισχύς (W)
	166	750	790	965	1120	0.35	400
InAlGaN	167	700	790	965	1120	0.35	400
GaN	168	650	790	965	1120	0.35	400
Al ₂ O ₃	169	600	790	965	1120	0.35	400
	170	570	790	965	1120	0.35	400

Πίνακας 5.1: Συνθήκες ανάπτυξης δειγμάτων σε διαφορετικές τυπικές θερμοκρασίες υποστρώματος

Με μετρήσεις XRD βρέθηκε ότι όλα τα δείγματα της πρώτης σειράς είχαν ποσοστό In (x) μικρότερο από 1%, αφού είχαν παρόμοια πλεγματική σταθερά c με αυτή του $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$. Οι πιθανότερες αιτίες της μη-ενσωμάτωσης του In ήταν η υψηλή θερμοκρασία ανάπτυξης (όσον αφορά το In) και η ανεπαρκής ροή N. Ειδικότερα για τη ροή του N, παρά τις μεταβολές που έγιναν στην πηγή πλάσματος, η μετάβαση από τις συνθήκες περίσσειας Ga σε συνθήκες περίσσειας N για το $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$, δεν ήταν σίγουρο ότι πραγματοποιήθηκε. Και αυτό γιατί παράλληλα με την αύξηση της ροής του N, λόγω της μείωσης της θερμοκρασίας υποστρώματος, μειώθηκε και η μερική επανεξάχνωση των ατόμων Ga (και λιγότερο των ατόμων Al) από την επιφάνεια του υποστρώματος, με αποτέλεσμα την πιθανή εξισορρόπηση του ρυθμού εναπόθεσης αζώτου με τους ρυθμούς εναπόθεσης ατόμων Ga και Al.

Με βάση τα πρώτα συμπεράσματα, πραγματοποιήθηκε μία δεύτερη σειρά δειγμάτων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ανάπτυξης (510°C - 630°C) και με αρκετά μεγαλύτερη ροή N. Πιο συγκεκριμένα, η πηγή πλάσματος αζώτου είχε ισχύ 300W με ροή 0.56sccm, δίνοντας προσπίπτουσα ροή ενεργού αζώτου στην επιφάνεια ίση με $\sim 4.63 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Οι θερμοκρασίες των πηγών In, Al και Ga ήταν 770, 1120 και 965°C αντίστοιχα, και αντιστοιχούσαν σε προσπίπτουσες ροές των αντίστοιχων ατόμων στην επιφάνεια ίσες με $\sim 8.9 \times 10^{13}$ (In), $\sim 1.80 \times 10^{14}$ (Al) και $\sim 2.47 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (Ga). Και σε αυτή τη σειρά δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα $2.5\mu\text{m GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Η δομή ήταν κοινή για όλα τα δείγματα και ίδια με αυτή της πρώτης σειράς, με τη διαφορά ότι η ανάπτυξη του $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ έγινε σε δύο στάδια, με την ενδιάμεση ανάπτυξη ενός πολύ λεπτού στρώματος GaN (με ροή N_2 0.2sccm που αντιστοιχεί σε προσπίπτουσα ροή $\sim 2.2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) για το σχηματισμό κβαντικών πηγαδιών και την μελέτη της ποιότητας των διεπιφανειών. Οι ιδιότητες του ενδιάμεσου στρώματος GaN αναμένετο να ήταν ευαίσθητες στην ενδεχόμενη συσσώρευση ατόμων In στην επιφάνεια του InAlGaN, που θα μπορούσε να δημιουργεί είτε σταγονίδια In

είτε φαινόμενα αυτο-μπλοκαρίσματος (self-blocking) της ενσωμάτωσης του In. Τα δείγματα, η δομή τους και οι συνθήκες υπό τις οποίες αναπτύχθηκαν, περιέχονται στον πίνακα 5.2.

Δομή	Δείγμα	Θερμοκρασίες (°C)				Πηγή πλάσματος-N	
		Υποστρ.	In	Ga	Al	Ροή (sccm)	Ισχύς (W)
	205	510	770	965	1120	0.56	300
InAlGaN	204	530	770	965	1120	0.56	300
GaN	200	550	770	965	1120	0.56	300
InAlGaN	201	570	770	965	1120	0.56	300
GaN	202	590	770	965	1120	0.56	300
Al ₂ O ₃	203	610	770	965	1120	0.56	300
	209	630	770	965	1120	0.56	300

Πίνακας 5.2: Συνθήκες ανάπτυξης δειγμάτων σε διαφορετικές χαμηλές θερμοκρασίες υποστρώματος

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων RBS στα δείγματα του πίνακα 5.2 παρουσιάζονται στον πίνακα 5.3, ενώ στο διάγραμμα του σχήματος 5.3 φαίνεται η αντίστοιχη γραφική παράσταση, όπου η επίδραση της θερμοκρασίας ανάπτυξης στην ενσωμάτωση του In φαίνεται ότι είναι καθοριστική.

Δείγμα	T _{υποστρ.} (°C)	In (%)	Al (%)	Ga (%)
205	510	10	33	57
204	530	8	34	58
200	550	4.5	40	55.5
201	570	3	39	58
203	610	0.8	37	62
209	630	<0.1	40	60

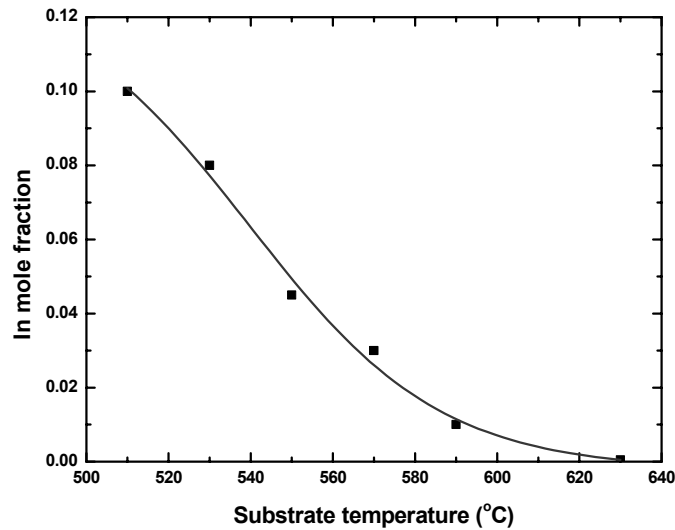
Πίνακας 5.3: Ποσοστιαία σύσταση των τετραμερών In_xAl_yGa_{1-x-y}N, για διαφορετικές θερμοκρασίες ανάπτυξης

Βάσει των ροών που χρησιμοποιήθηκαν, που ικανοποιούν τη σχέση 5.10, και της παραδοχής ότι το In κάνει δεσμούς με τα άτομα N αφού ενσωματωθούν όλα τα διαθέσιμα άτομα Al και Ga, το αναμενόμενο μέγιστο ποσοστό In στον κρύσταλλο θα δίνεται από τη σχέση:

$$x_{\max} = \frac{J_N - (J_{Al} + J_{Ga})}{J_N} \quad (5.13)$$

και θα έπρεπε να είναι ίσο με 7.8%. Το ποσοστό αυτό επιτεύχθηκε στους 530°C, ενώ ήταν μικρότερο σε υψηλότερες θερμοκρασίες ανάπτυξης και μεγαλύτερο σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ανάπτυξης.

Το ποσοστό των προσπιπτόντων ατόμων In που ενσωματώνονται στον κρύσταλλο συναρτήσει της θερμοκρασίας ανάπτυξης, παρουσιάζεται γραφικά στο διάγραμμα του



Σχήμα 5.3: Ποσοστό του In σε λεπτά υμένα $\text{In}_x\text{Al}_{0.4(1-x)}\text{Ga}_{0.6(1-x)}\text{N}$, συναρτήσει της θερμοκρασίας ανάπτυξης.

σχήματος 5.4. Με βάση τις ροές που χρησιμοποιήθηκαν, το μέγιστο ποσοστό ενσωμάτωσης In, που δίνεται από τη σχέση:

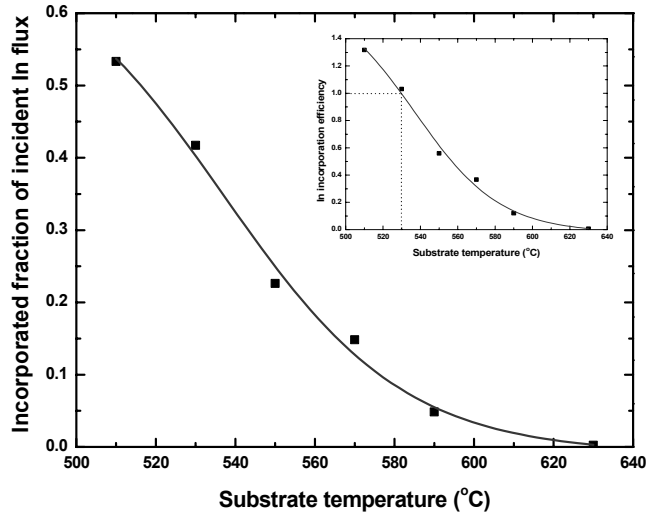
$$a_{\text{In}_{\max}} = \frac{x_{\max} J_N}{J_{\text{In}}} \quad (5.14)$$

θα έπρεπε να είναι ~40.6%. Σύμφωνα με το διάγραμμα του σχήματος 5.4, το ποσοστό αυτό πραγματοποιείται για θερμοκρασία ίση με ~530°C, ενώ το ποσοστό ενσωμάτωσης μειώνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και αυξάνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Στο ένθετο διάγραμμα του σχήματος 5.4, το ίδιο φαινόμενο παρουσιάζεται εναλλακτικά μέσω ενός συντελεστή ενσωμάτωσης f_{In} των ατόμων In, σαν το ποσοστό ως προς τα διαθέσιμα άτομα N της επιφάνειας του κρυστάλλου. Ο συντελεστής δίνεται από τη σχέση:

$$f_{\text{In}} = \frac{x}{x_{\max}} \quad (5.15)$$

Η μείωση της ενσωμάτωσης του In με την θερμοκρασία ανάπτυξης, εξηγείται από το γεγονός ότι η αύξηση της θερμοκρασίας υποστρώματος μειώνει δραστικά το χρόνο παραμονής των ατόμων In στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα την περιορισμένη ενσωμάτωσή τους στον κρύσταλλο. Οι αντίστοιχοι χρόνοι παραμονής στην επιφάνεια των ατόμων Ga και Al θεωρείται ότι δεν μεταβάλλονται για θερμοκρασίες μικρότερες από ~680°C. Αυτό άλλωστε αποδεικνύεται από το γεγονός ότι ο λόγος Ga:Al στον κρύσταλλο ήταν πρακτικά σταθερός και ίσος με 6:4. Για θερμοκρασίες ανάπτυξης μικρότερες από 530°C, στις οποίες το

ποσοστό του In στον κρύσταλλο υπερβαίνει τη μέγιστη προβλεπόμενη τιμή του, φαίνεται ότι πραγματοποιείται μερικός περιορισμός του επιφανειακού διαχωρισμού του In, με αποτέλεσμα ο συντελεστής προσκόλλησης των Al και Ga να είναι μικρότερος από 1.



Σχήμα 5.4: Το ποσοστό ενσωμάτωσης των ατόμων της προσπίπτουσας δέσμης In, συναρτήσει της θερμοκρασίας υποστρώματος. Ένθετο: Συντελεστής ενσωμάτωσης του In, συναρτήσει της θερμοκρασίας υποστρώματος.

Από τα αποτελέσματα λοιπόν, παρατηρούμε ότι παρά τη μεγάλη ροή In, για θερμοκρασίες ανάπτυξης μεγαλύτερες από 530°C, τα άτομα In δεν ενώνονται με όλα τα διαθέσιμα άτομα N. Το ερώτημα είναι αν για αυτές τις θερμοκρασίες, τα άτομα In επανεξαχνώνονται από την επιφάνεια πριν ενωθούν με άτομα N ή αν κάποιο άλλο φαινόμενο περιορίζει την ενσωμάτωσή τους. Εφόσον τα άτομα In δεν ενώνονται με όλα τα διαθέσιμα άτομα N, το ποσοστό τους στον κρύσταλλο δεν θα παίρνει τη μέγιστή του τιμή που δίνεται από τη σχέση 5.11, αλλά θα δίνεται από τη σχέση:

$$x = \frac{J_{inc}}{J_{Ga} + J_{Al} + J_{inc}} \quad (5.16)$$

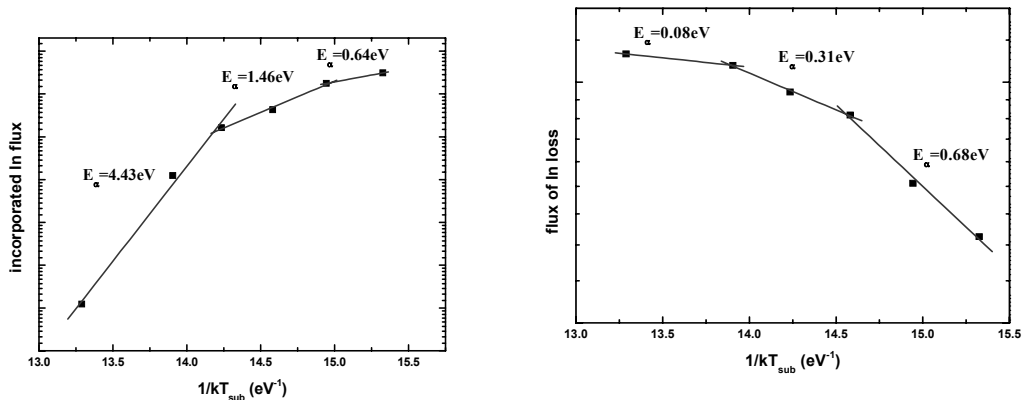
όπου J_{inc} είναι η ροή που αντιστοιχεί στα άτομα In που ενσωματώνονται στον κρύσταλλο. Από τη σχέση αυτή μπορούμε να υπολογίσουμε τη ροή των ατόμων In που ενσωματώνονται:

$$J_{inc} = \frac{x}{1-x} (J_{Ga} + J_{Al}) \quad (5.17)$$

Επομένως, η ροή των ατόμων In τα οποία δεν ενσωματώνονται θα είναι:

$$J_{loss} = J_{In} - J_{inc} \quad (5.18)$$

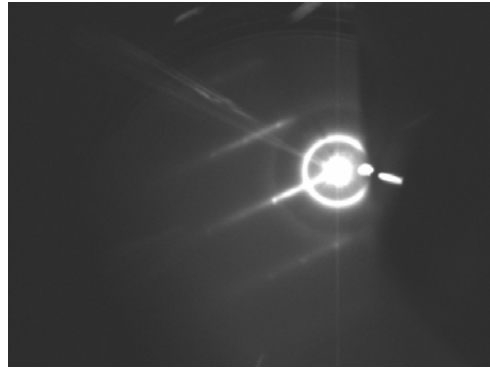
Στα διαγράμματα Arrhenius των J_{inc} και J_{loss} ($|J_{inc}|, |J_{loss}| \sim e^{E_a/kT_{sub}}$) που φαίνονται στο σχήμα 5.5, δεν παρατηρούμε γραμμική συμπεριφορά παρά μόνο σε επιμέρους περιοχές θερμοκρασιών. Από την κλίση των ευθειών των διαγραμμάτων φαίνεται ότι η ενέργεια E_a (activation energy) που χαρακτηρίζει τις επιφανειακές διεργασίες ενσωμάτωσης/μη-ενσωμάτωσης του In, αυξάνεται/μειώνεται με τη θερμοκρασία ανάπτυξης. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην ελλάτωση της παρουσίας ατόμων In στην επιφάνεια με την αύξηση της θερμοκρασίας υποστρώματος (λόγω της αύξησης της επανεξάχνωσής τους), με αποτέλεσμα τον περιορισμό της επιφανειακής διάχυσης των ατόμων N (όπως έχει δημοσιευθεί για επιφάνεια (0001) GaN [1]), ή/και στη θερμική διάσπαση των δεσμών In-N στις υψηλότερες θερμοκρασίες υποστρώματος ($E_a=3.48\text{eV}$, [2]).



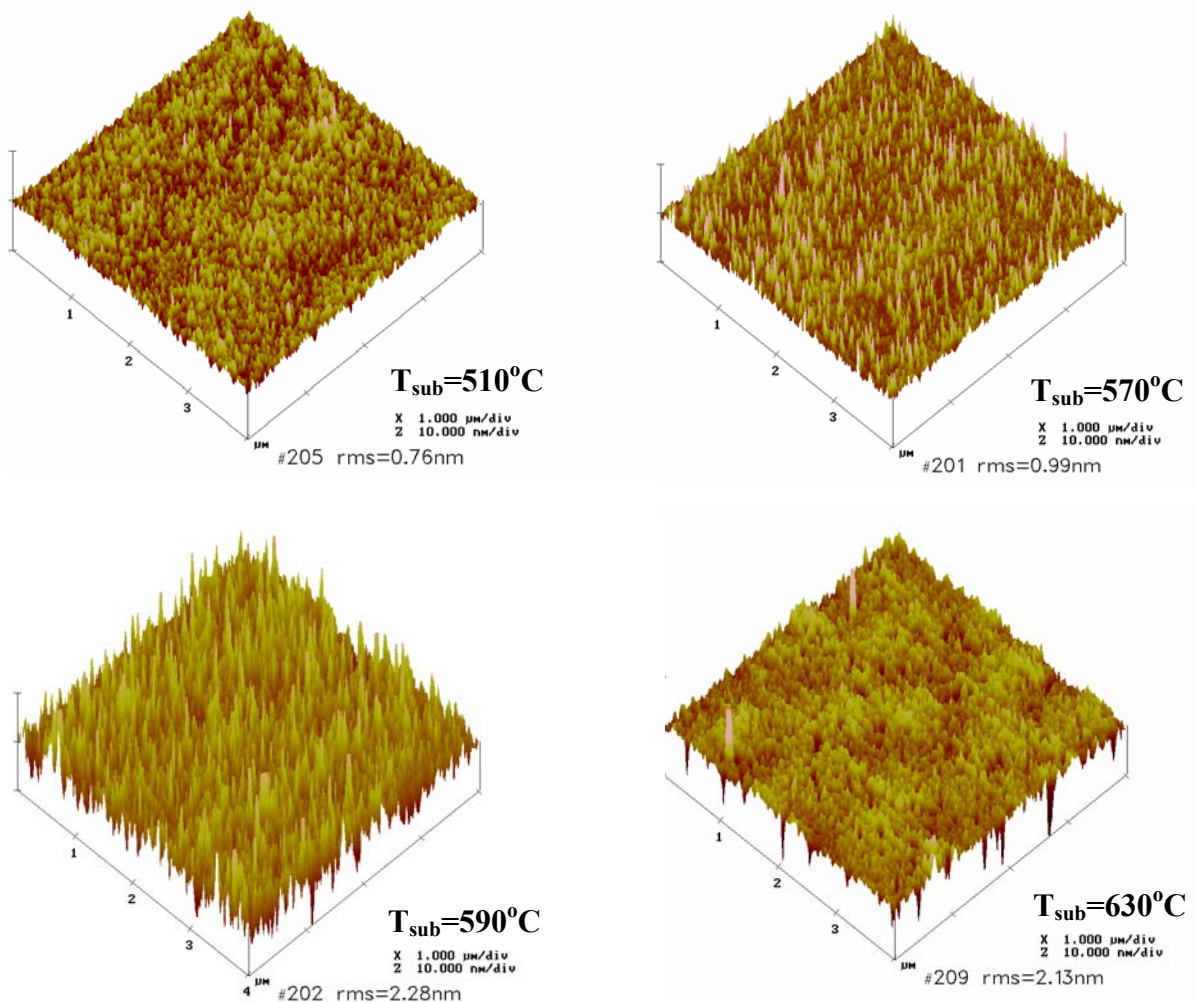
Σχήμα 5.5: Διάγραμμα Arrhenius της ροής των ατόμων In που ενσωματώνονται (αριστερά) και που δεν ενσωματώνονται (δεξιά) στον κρύσταλλο InAlGaN και οι αντίστοιχες χαρακτηριστικές ενέργειες.

Η μεταβολή των διεργασιών της επιταξιακής ανάπτυξης με την αλλαγή της θερμοκρασίας υποστρώματος, γίνεται αντιληπτή και από τις εικόνες RHEED. Για τα δείγματα του πίνακα 5.2 που η ανάπτυξή τους πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία υποστρώματος μεγαλύτερη από 550°C , οι εικόνες RHEED κατά τη διάρκεια της επιταξιακής ανάπτυξης χαρακτηρίζονταν από την εμφάνιση φωτεινών κηλίδων (spots) κατά μήκος των γραμμών (streaks) (σχήμα 5.6). Οι γραμμές που αντιστοιχούν στο αντίστροφο πλέγμα των επιφανειακών στρωμάτων είναι χαρακτηριστικές της δυδιάστατης ανάπτυξης, ενώ οι κηλίδες της τρισδιάστατης ανάπτυξης (μέσω του σχηματισμού νησίδων). Μάλιστα, όσο μεγαλύτερη ήταν η θερμοκρασία ανάπτυξης, τόσο οι κηλίδες υπερίσχυαν σε φωτεινότητα των γραμμών.

Για θερμοκρασίες ανάπτυξης μικρότερες από 550°C , οι εικόνες RHEED κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης χαρακτηρίζονταν από ευθείες γραμμές που αντιστοιχούν σε πολύ ομαλή επιφάνεια. Παράλληλα, οι εικόνες ήταν εξαιρετικά χαμηλής φωτεινότητας, γεγονός που υποδηλώνει την έντονη παρουσία συσσωρευμένων ατόμων In στην επιφάνεια. Η διαρκής παρουσία ατόμων In στην επιφάνεια των υμενίων κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης, ακόμα και μετά το λεπτό στρώμα GaN σε όλα τα δείγματα του πίνακα 5.2, γινόταν αντιληπτή όταν η επιφάνεια του GaN εκτιθόταν σε ενεργό άζωτο και εμφάνιζε εικόνες RHEED 1×3 αντί 2×2 .



Σχήμα 5.6: Χαρακτηριστική εικόνα RHEED κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ σε υψηλή θερμοκρασία υποστρώματος.



Σχήμα 5.14: Εικόνες από μικροσκοπία AFM που δείχνουν μια μικρή αύξηση της επιφανειακής τραχύτητας των υμενίων $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ με την αύξηση της θερμοκρασίας ανάπτυξης.

Η επιφανειακή τραχύτητα των ημιαγωγικών κρυστάλλων επηρεάζει σημαντικά τόσο τις επιφανειακές διεργασίες κατά την επιταξιακή ανάπτυξη (οι ομαλές επιφάνειες χαρακτηρίζονται από ταχύτερη επιφανειακή διάχυση) όσο και τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των αντίστοιχων ετεροδομών. Με μικροσκοπία AFM μελετήσαμε πως η θερμοκρασία ανάπτυξης επηρεάζει την επιφανειακή τραχύτητα. Στο σχήμα 5.13 παρουσιάζονται εικόνες από τα δείγματα #205, #201, #202 και #209, κατά την επιταξιακή ανάπτυξη των οποίων διέφερε μόνο η θερμοκρασία υποστρώματος, η οποία ήταν 510, 570, 590 και 630°C αντίστοιχα. Αν και γενικά η τραχύτητα της επιφάνειας των δειγμάτων ήταν μικρή, παρατηρήσαμε μια μικρή αύξησή της με την αύξηση της θερμοκρασίας ανάπτυξης. Πρέπει να αναφερθεί ότι τα υποστρώματα GaN/Al₂O₃ που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των τετραμερών, ήταν κομμάτια από δισκία διαμέτρου 2 ιντσών που η επιφανειακή τους τραχύτητα κυμαινόταν από ~0.4-1.9nm (κινούμενοι από το μέσο του δισκίου προς την άκρη του).

5.3.2 Ο λόγος των ροών III/N

Αφού προσδιορίστηκε η περιοχή θερμοκρασιών στην οποία είναι δυνατή η ενσωμάτωση In στα τετραμερή In_xAl_yGa_{1-x-y}N, μελετήθηκε η επίδραση του λόγου των ροών III/N στην ενσωμάτωση του In. Για το σκοπό αυτό, αναπτύχθηκαν λεπτά στρώματα τετραμερών πάνω σε υποστρώματα 2.5μm GaN/Al₂O₃. Η θερμοκρασία ανάπτυξης ήταν για όλα τα δείγματα 540°C, ούτως ώστε η ροή του In που επανεξαχνώνεται από την επιφάνεια να είναι σταθερή. Οι ροές Al και Ga ήταν ίδιες με αυτές των δειγμάτων του πίνακα 5.2, ενώ αυτή του In ήταν διαφορετική για κάθε δείγμα. Οι συνθήκες και η δομή των δειγμάτων που αναπτύχθηκαν περιέχονται στον πίνακα 5.4.

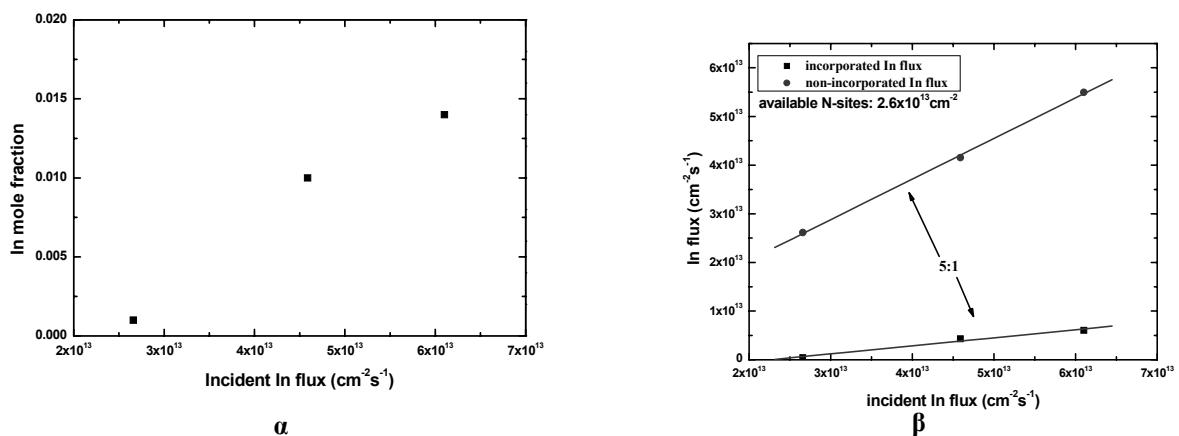
Δομή	Δείγμα	Θερμοκρασίες (°C)				Πηγή πλάσματος-N	
		Υποστρ.	In	Ga	Al	Ροή (sccm)	Ισχύς (W)
InAlGaN	206	540	710	965	1120	0.47	300
GaN	210	540	740	965	1120	0.47	300
InAlGaN	212	540	750	965	1120	0.47	300
GaN							
Al ₂ O ₃							

Πίνακας 5.4: Συνθήκες ανάπτυξης δειγμάτων με διαφορετικές ροές In

Λαμβάνοντας υπόψη ότι η ροή του N ήταν $\sim 4.53 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ και ότι οι ροές που χρησιμοποιήθηκαν ικανοποιούσαν τη σχέση 5.10, θα αναμέναμε ότι το ποσοστό x του In θα παρέμενε σταθερό και ίσο με τη μέγιστη τιμή του (7.8%) πολλαπλασιασμένη με το συντελεστή ενσωμάτωσης του In για τους 540°C (από το ένθετο του διαγράμματος 5.4 είναι ίσος με 0.8), δηλαδή ίσο με 6.2%. Όπως φαίνεται όμως από τα αποτελέσματα που περιέχονται στον πίνακα 5.5, το ποσοστό αυτό είναι μικρότερο. Στα διαγράμματα α και β του σχήματος 5.6, παρουσιάζονται αντίστοιχα το ποσοστό x και η ροή του In που δεν ενσωματώνεται ή όχι στον κρύσταλλο, συναρτήσει της προσπίπτουσας ροής In. Αξίζει να παρατηρήσουμε στο διάγραμμα β, ότι η ροή του In που ενσωματώνεται αυξάνει γραμμικά με την προσπίπτουσα ροή, γεγονός που σημαίνει ότι σε συγκεκριμένη θερμοκρασία υποστρώματος και για συγκεκριμένες προσπίπτουσες ροές Ga, Al και ενεργού αζώτου, ένα σταθερό ποσοστό της προσπίπτουσας ροής In (ίσο με 16% για τις συνθήκες ανάπτυξης του πίνακα 5.4) ενσωματώνεται στον κρύσταλλο.

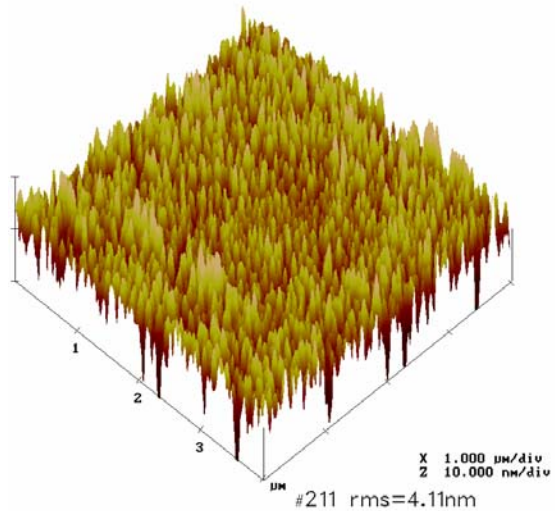
Δείγμα	T_{In} (°C)	In (%)	Al (%)	Ga (%)
206	710	0.1	37	63
210	740	1	38.5	60.5
212	750	1.4	35.6	63

Πίνακας 5.5: Ποσοστιαία σύσταση των τετραμερών $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$, για διαφορετικές ροές In.



Σχήμα 5.6: α) Το ποσοστό x του In σε υμένα $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$, συναρτήσει της προσπίπτουσας ροής In και β) η ροή του In που ενσωματώνεται (τετράγωνα) και η ροή του In που δεν ενσωματώνεται (κύκλοι) στον κρύσταλλο, συναρτήσει της προσπίπτουσας ροής In. Παρατηρούμε ότι μεταβάλλοντας την προσπίπτουσα ροή του In (σε συγκεκριμένη θερμοκρασία ανάπτυξης και συγκεκριμένες ροές Al και Ga), στον κρύσταλλο ενσωματώνεται πάντα το 16% της ροής αυτής.

Οι εικόνες RHEED των δειγμάτων του πίνακα 5.4 είχαν όμοια χαρακτηριστικά με αυτά της εικόνας RHEED του σχήματος 5.6, υποδηλώνοντας έτσι τον τρισδιάστατο τρόπο ανάπτυξης. Στην εικόνα από μικροσκόπιο AFM που παρουσιάζεται στο σχήμα 5.7, φαίνεται η αυξημένη τραχύτητα της επιφάνειας του δείγματος #211.



Σχήμα 5.7: Εικόνα από μικροσκόπιο AFM της επιφάνειας λεπτού υμενίου InAlGaN, της οποίας η εικόνα RHEED κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης χαρακτηριζόταν από την ύπαρξη κουκίδων μέσα στις ευθείες γραμμές.

Ένας άλλος τρόπος για να μεταβάλουμε το λόγο των ροών III/N, ήταν να ρυθμίσουμε τη ροή αζώτου αντί τη ροή του In. Έτσι αναπτύξαμε τρία δείγματα με ισχύ 350, 400 και 500W (δείγματα #268, #271 και #269 αντίστοιχα), διατηρώντας της υπόλοιπες συνθήκες ανάπτυξης σταθερές. Το βασικό συμπέρασμα που βγήκε από τη συγκεκριμένη σειρά δειγμάτων, ήταν το πως καθορίζεται ο τρόπος της επιταξιακής ανάπτυξης από το λόγο των ροών III/N. Από τις εικόνες RHEED που παρουσιάζονται στο σχήμα 5.8, φαίνεται ότι μειώνοντας το λόγο III/N, η ανάπτυξη μπορεί να μετατραπεί από δυδιάστατη σε τρισδιάστατη.



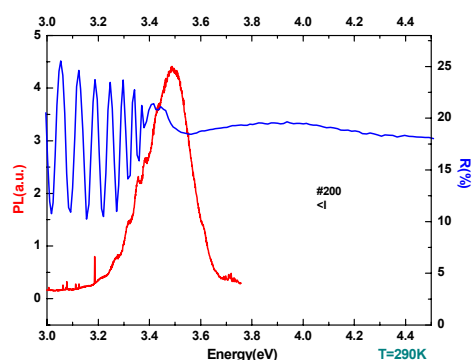
Σχήμα 5.8: (από αριστερά προς τα δεξιά) Μετάβαση από τον δυδιάστατο τρόπο ανάπτυξης στον τρισδιάστατο, μειώνοντας το λόγο των ροών III/N (αυξάνοντας την ισχύ της πηγής πλάσματος αζώτου).

5.4 Ενεργειακό χάσμα

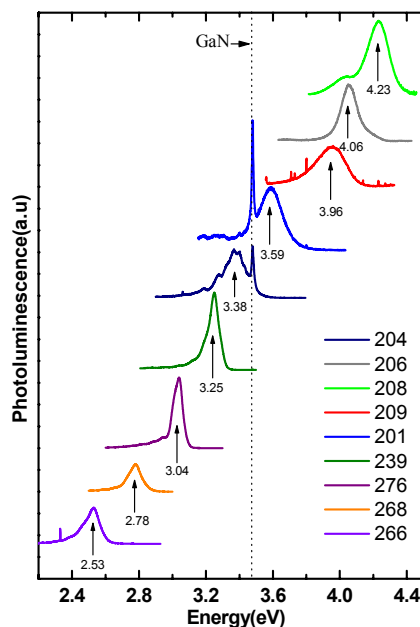
Το ενεργειακό χάσμα των τετραμερών εξαρτάται από τα ποσοστά x και y του In και του Al αντίστοιχα, με αποτέλεσμα να είναι εφικτό ένα ευρύ φάσμα ενεργειών ανάλογα με τη σύσταση του τετραμερούς. Για τη μελέτη της σχέσης του ενεργειακού χάσματος των τετραμερών $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ με το ποσοστό του In, πραγματοποιήθηκαν οπτικές μετρήσεις προκειμένου να προσδιοριστεί η τιμή του ενεργειακού χάσματος των δειγμάτων. Με τη σύγκριση φασμάτων ανάκλασης ακτινοβολίας (R) και φωτοφωταύγειας (PL), παρατηρήσαμε ότι η μέγιστη ενέργεια εμφάνισης κροσσών συμβολής στα φάσματα R (που είναι ίση με το ενεργειακό χάσμα αφού σε μεγαλύτερες ενέργειες πραγματοποιείται απορρόφηση και όχι ανάκλαση) συνέπιπτε με την ενέργεια εκπομπής των αντίστοιχων φασμάτων PL σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις. Επομένως, οι ενέργειες στις οποίες εμφανίζονται οι κορυφές έντασης των φασμάτων PL αντιστοιχούν σε μεταβάσεις από ζώνη σε ζώνη και όχι μέσω καταστάσεων του ενεργειακού χάσματος που οφείλονται σε κρυσταλλικές ατέλειες. Ένα παράδειγμα σύγκρισης φασμάτων PL και R φαίνεται στο σχήμα 5.7 (δείγμα #204). Έτσι, στα παρακάτω γραφήματα θα αναφέρουμε τις ενέργειες κορυφής των φασμάτων PL ως τιμές των ενεργειακών χασμάτων.

Στο σχήμα 5.7 φαίνονται οι διαφορετικές τιμές του ενεργειακού χάσματος τετραμερών με διαφορετική σύσταση. Η σύσταση των αντίστοιχων δειγμάτων του διαγράμματος, φαίνεται στον πίνακα 5.6.

Για να μελετήσουμε την μεταβολή που προκαλεί στο ενεργειακό χάσμα το ποσοστό του In στον κρύσταλλο του τετραμερούς, χρησιμοποιήσαμε δείγματα με ποσοστό Al ίσο



Πίνακας 5.7: Απόδοση της ενέργειας εκπομπής φάσματος PL σε μεταβάσεις από ζώνη σε ζώνη.



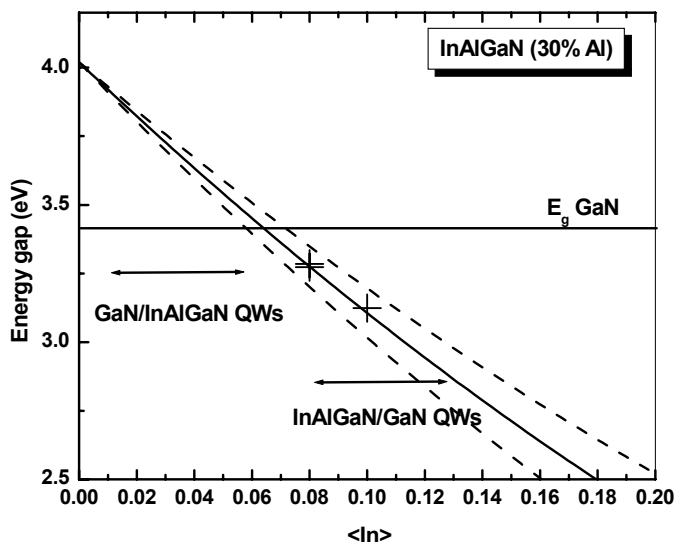
Σχήμα 5.8: Φάσματα εκπομπής PL από λεπτά υμενία $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ με διαφορετικά ποσοστά In και Al, τα οποία αναφέρονται στον πίνακα 5.6.

Δείγμα	In (%)	Al (%)	Ga (%)	E_g (eV)
208	-	42	58	4.23
206	0.1	37	63	4.06
209	-	40	60	3.96
201	3	39	58	3.59
204	8	34	58	3.38
239	8.5	28.5	63	3.25
276	10.5	-	89.5	3.04
268	16	0.4	83.6	2.78
266	19.6	0.4	80.0	2.53

Πίνακας 5.6: Ενεργειακό χάσμα τριμερών και τετραμερών νιτριδίων με διαφορετική σύσταση.

με 28.5-34% (δείγματα #239, #205, #204), ενώ αυτό του In ήταν διαφορετικό στο καθένα. Από τη σχέση 1.6, η κλίση της ευθείας του διαγράμματος του ενεργειακού χάσματος συναρτήσει του ποσοστού x του In, ισούται με τον παράγοντα απόκλισης b_{In} του In (για τα συγκεκριμένα ποσοστά Al και θεωρώντας ότι $b_{Al}=1$ και $S=0$). Το διάγραμμα αυτό παρουσιάζεται στο σχήμα 5.8 [3] και από την κλίση υπολογίσαμε ότι $b_{In}=8.4eV$ (υποθέτοντας $E_g=1.9eV$ για το InN) που είναι πολύ μεγαλύτερη τιμή από το b_{In} για τα τριμερή κράμματα InGaN. Λόγω λοιπόν του μεγάλου παράγοντα απόκλισης του ενεργειακού χάσματος, η προσθήκη In στα τετραμερή μειώνει απότομα το χάσμα τους. Από το διάγραμμα του σχήματος 5.8 φαίνεται ότι για $y \sim 0.30$ και x μεγαλύτερο από ~ 0.06 , τα τετραμερή $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$

έχουν μικρότερο ενεργειακό χάσμα από το GaN, ενώ το αντίθετο συμβαίνει για $y=0 \sim 30$ και x μικρότερο από ~ 0.06 . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ότι σε διαδοχικές ετεροεπαφές (superlattice) $In_{x<0.06}Al_{0.30}Ga_{0.7-x}N/GaN$, το GaN θα αποτελεί το κβαντικό πηγάδι ενώ το τετραμερές το ενεργειακό φράγμα. Αντίθετα, σε διαδοχικές ετεροεπαφές $In_{x>0.06}Al_{0.30}Ga_{0.7-x}N/GaN$, το τετραμερές θα αποτελεί το κβαντικό πηγάδι ενώ το GaN το ενεργειακό φράγμα.

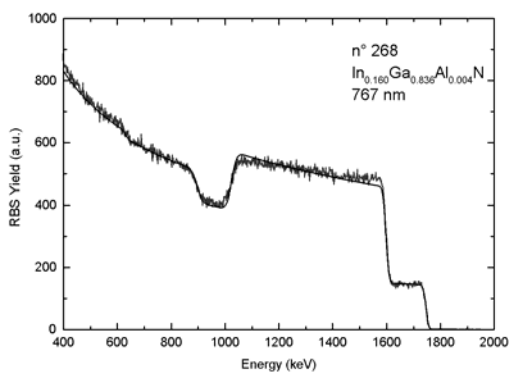


Σχήμα 5.9: Μεταβολή του ενεργειακού χάσματος του $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ για $y \sim 0.30$, συναρτήσει του ποσοστού x του In ($b_{In}=8.4$, συνεχής γραμμή). Οι διακεκομμένες γραμμές αναφέρονται σε $b_{In}=7.4$ και 9.4 . {ανάτυπωση από [3]}

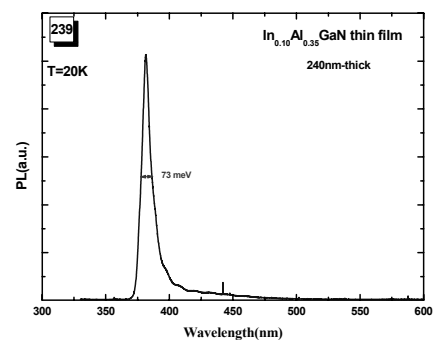
5.5 Κρυσταλλική ποιότητα

Η κρυσταλλική ποιότητα αποτελεί τη σημαντικότερη παράμετρο χαρακτηρισμού ενός ημιαγωγού, αφού αυτή καθορίζει τις οπτικές και ηλεκτρικές του ιδιότητες. Μέχρι και σήμερα, η κρυσταλλική ποιότητα των κραμμάτων ΙΙΙ-νιτριδίων είναι κατώτερη απ' αυτήν των πιο δημοφιλών GaAs και Si, με οποιαδήποτε τεχνική και αν αναπτύσσονται. Οι μικρότερες πυκνότητες κρυσταλλικών εξαρμώσεων που έχουν επιτευχθεί είναι της τάξης του 10^6cm^{-2} . Εκτός από τις εξαρμώσεις, οι υψηλές πυκνότητες των οποίων είναι χαρακτηριστικές για τα ΙΙΙ-νιτρίδια, παράγοντας που καθορίζει την κρυσταλλική ποιότητα είναι και η ομοιογένεια της σύστασης στον όγκο του κρυστάλλου.

Για την επίτευξη υψηλής κρυσταλλικής ποιότητας, απαιτείται η προσφορά αρκετής ενέργειας στα άτομα των συστατικών στοιχείων που προσπίπτουν κατά την ανάπτυξη στην επιφάνεια του υποστρώματος, προκειμένου αυτά να διαχυθούν στην επιφάνεια μέχρι να βρουν τις κατάλληλες πλεγματικές θέσεις. Όπως έχει αναφερθεί, αυτή η προσφορά ενέργειας γίνεται με τη μεταφορά θερμότητας από το υπόστρωμα στα άτομα της επιφάνειας. Το πρόβλημα των κραμμάτων νιτριδίων που περιέχουν και In είναι, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ότι η ανάπτυξή τους πρέπει να γίνεται σε θερμοκρασία υποστρώματος χαμηλότερη από τις συνήθεις θερμοκρασίες ανάπτυξης. Επομένως, είναι κατ' αρχάς αναμενόμενος ένας περιορισμός της κρυσταλλικής ποιότητας όσον αφορά τις κρυσταλλικές ατέλειες αλλά και την ομοιογένεια του υλικού.



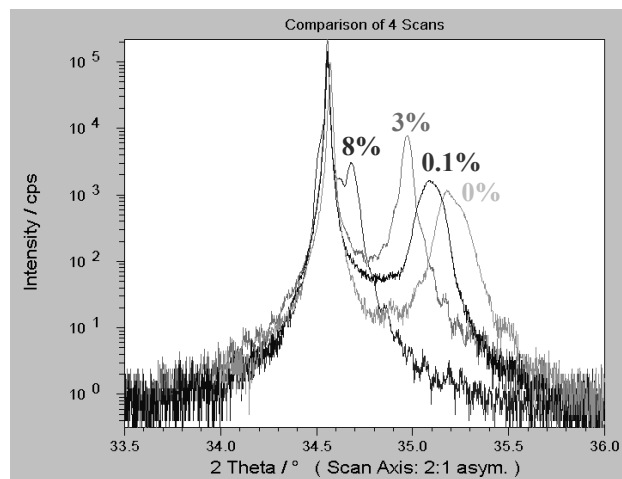
Σχήμα 5.9: Φάσμα RBS λεπτού υμενίου $\text{In}_{0.160}\text{Al}_{0.004}\text{Ga}_{0.836}\text{N}$ (#268), του οποίου η σύσταση φαίνεται να είναι ομοιογενής.



Σχήμα 5.10: Φάσμα εκπομπής PL από λεπτό υμένιο $\text{In}_{0.10}\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$ (#239), με πολύ μικρό εύρος κορυφής (73meV) που είναι ενδεικτικό της καλής κρυσταλλικής ποιότητας.

Δείκτες της κρυσταλλικής ποιότητας μπορούν να αποτελέσουν τα αποτελέσματα διαφόρων τεχνικών χαρακτηρισμού, όπως είναι οι RBS, PL και XRD. Από τα φάσματα των μετρήσεων RBS, και πιο συγκεκριμένα τις επίπεδες κορυφές τους, μπορούμε να πάρουμε μία πρώτη ένδειξη ότι όλα τα δείγματα έχουν ομοιογενή σύσταση. Ένα χαρακτηριστικό φάσμα, που αντιστοιχεί στο δείγμα #268, φαίνεται στο σχήμα 5.9. Άλλη μία ένδειξη της ομοιογένειας της σύστασης αλλά και της κρυσταλλικής ποιότητας, αποτελούν τα φάσματα των μετρήσεων PL και πιο συγκεκριμένα το FWHM των κορυφών εκπομπής. Από τα φάσματα του σχήματος 5.7 παρατηρούμε ότι και οι μετρήσεις PL επιβεβαιώνουν την υψηλή κρυσταλλική ποιότητα όλων των δειγμάτων. Ένα φάσμα με χαρακτηριστικά μικρό FWHM φαίνεται στο σχήμα 5.10, το οποίο αντιστοιχεί σε υμένιο $\text{In}_{0.085}\text{Al}_{0.285}\text{Ga}_{0.63}\text{N}$ (#239) πάχους $0.22\mu\text{m}$, που έχει αναπτυχθεί πάνω σε υπόστρωμα $\sim 2\mu\text{m}$ GaN/ Al_2O_3 .

Η πιο άμεση τεχνική χαρακτηρισμού της μακροσκοπικής κρυσταλλικής ποιότητας και της ομοιογένειας της σύστασης, είναι η XRD, αφού “ανιχνεύει” την διάταξη των κρυσταλλικών επιπέδων του υπό μελέτη κρυστάλλου. Στο σχήμα 5.11 φαίνονται τα φάσματα σάρωσης-2θ για υμένια $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ με διαφορετικό ποσοστό In, όπου είναι προφανής η μείωση της γωνίας περιθλάσης θ με την αύξηση του x , αφού παράλληλα αυξάνεται η πλεγματική παράμετρος c και η απόσταση των (0001) επιπέδων. Στον πίνακα 5.7 φαίνεται το εύρος των κορυφών σε φάσματα σάρωσης 2θ και ω , που αντιστοιχούν σε υμένια $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ με διαφορετικό ποσοστό In αλλά και στα αντίστοιχα υποστρώματα GaN. Τα αντίστοιχα διαγράμματα φαίνονται στο σχήμα 5.12. Τα αποτελέσματα του σχήματος 5.12α δείχνουν ότι η κρυσταλλική ποιότητα του τετραμερούς κράματος είναι ίδια με αυτή του υποστρώματος και ενδεχόμενη χειροτέρευση παρατηρείται μόνο όταν δεν υπάρχει καθόλου In ή το In ξεπερνάει το 8%. Πρέπει να σημειωθεί ότι με $x=0$, δηλαδή το τριμερές AlGa₃N, το κράμα αναπτύσσεται με μεγάλη πλεγματική διαφορά πάνω στο GaN και σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία υποστρώματος και είναι λογική η εισαγωγή κρυσταλλικών ατελειών. Η απόκλιση για $x=0.08-0.10$ ίσως οφείλεται μόνο στις χαμηλές θερμοκρασίες υποστρώματος που χρησιμοποιήθηκαν

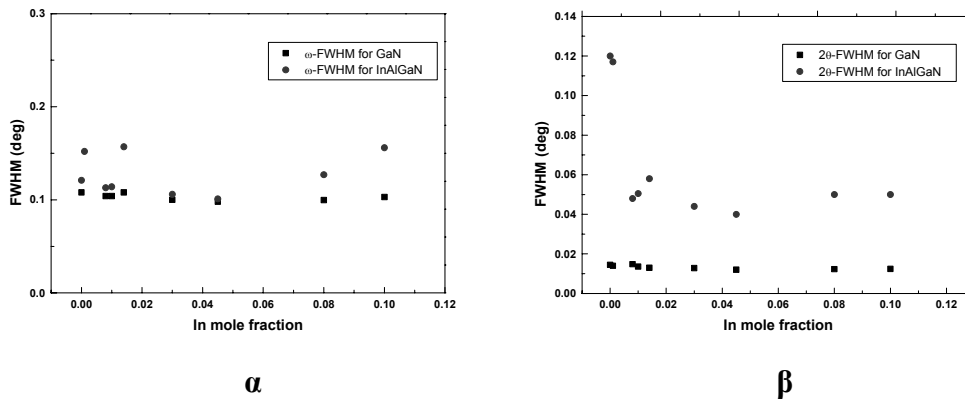


Σχήμα 5.11: Φάσματα σάρωσης-2θ μετρήσεων HRXRD, για υμένια $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ με $x=0\%$, 0.1% , 3% και 8% .

(530 και 510°C). Το σχήμα 5.12β δείχνει μία αύξηση της διακύμανσης $\Delta d/d$ στα ανακλόντα επίπεδα που αποδίδεται στους άνισους δεσμούς των επιμέρους συστατικών του κράματος.

Δείγμα #	In (%)	FWHM- ω GaN	FWHM- ω In _x Al _y Ga _{1-x-y} N	FWHM-2 θ GaN	FWHM-2 θ In _x Al _y Ga _{1-x-y} N
200	4.5	0.101	0.012	0.04	0.098
201	3	0.358	0.0128	0.044	0.1
203	0.8	0.113	0.0148	0.048	0.104
204	8	0.127	0.0123	0.05	0.0997
205	10	0.156	0.0124	0.05	0.103
206	0.1	0.152	0.014	0.117	-
208	0	0.121	0.0145	0.12	0.108
210	1	0.114	0.0136	0.0505	0.104
212	1.4	0.157	0.013	0.058	0.108

Πίνακας 5.7: Το εύρος των κορυφών στα φάσματα 2 θ και ω μετρήσεων XRD, για λεπτά υμένια In_xAl_yGa_{1-x-y}N και τα αντίστοιχα υποστρώματα GaN, συναρτήσει του ποσοστού του In.



Σχήμα 5.12: FWHM των κορυφών των φασμάτων α) σάρωσης- ω και β) σάρωσης-2 θ , μετρήσεων HRXRD σε υμένια In_xAl_yGa_{1-x-y}N/GaN/Al₂O₃, συναρτήσει του ποσοστού του In.

Αναφορές

- [1] J.Neugebauer, T.K.Zywietz, M.Scheffler, J.E.Noerthrup, H.Chen, R.M.Feenstra, Phys. Rev. Lett., **90**, (2003)
- [2] O.Ambacher, M.S.Brandt, R.Dimitrov, T.Metzger, M.Stutzman, R.A.Fischer, A.Miehr, A.Bergmaier, G.Dollinger, J. Vac. Sci. Technol. B **14**(6), 3532 (1996)
- [3] M.Androulidaki, N.T.Pelekanos, E.Dimakis, F.Kalaitzakis, E.Aperathitis, F.Bellet-Amalric, D.Jalabert, K.Tsagaraki, and A.Georgakilas, International Workshop on Nitride Semiconductors, IWN, Aachen, Germany, Aug. 4-8, 2002, Phys. Stat. Sol. (c) 0, No.1, 504 (2002)

ΕΠΙΤΑΞΙΑΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΒΑΝΤΙΚΩΝ ΕΤΕΡΟΔΟΜΩΝ InAlGaN/GaN

-
- 6.1 Επιφανειακή τραχύτητα και επίπεδες διεπιφάνειες
 - 6.2 Ομοιογένεια της σύστασης και απότομες διεπιφάνειες
 - 6.3 Εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο
 - 6.4 Δομές λείζερ
-

Λόγω των πολύ μικρών διαστάσεων των κβαντικών ετεροδομών, για τη σωστή λειτουργία τους απαιτείται υψηλή κατασκευαστική ακρίβεια, δηλαδή ομοιογενής σύσταση σε κάθε επιταξιακό στρώμα, επίπεδες διεπιφάνειες χωρίς κρυσταλλικές ατέλειες και προσμίξεις και με απότομες αλλαγές της σύστασης εκατέρωθεν αυτών. Για να τηρούνται αυτές οι προδιαγραφές απαιτείται ο πλήρης έλεγχος των επιφανειακών διεργασιών κατά τη διάρκεια της επιταξιακής ανάπτυξης του υλικού.

6.1 Επιφανειακή τραχύτητα και επίπεδες διεπιφάνειες

Στα πειράματα ανάπτυξης λεπτών υμενίων $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ που περιγράφονται στο προηγούμενο κεφάλαιο, βασικός σκοπός ήταν η μελέτη της ενσωμάτωσης In και η διερεύνηση των παραγόντων που την επηρεάζουν, χωρίς να δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στην ελαχιστοποίηση της επιφανειακής τραχύτητας. Οι συνθήκες ανάπτυξης που χρησιμοποιήθηκαν χαρακτηρίζονταν από την περίσσεια ατόμων In στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται γενικά δυδιάστατη ανάπτυξη και επομένως εξαιρετικά ομαλές επιφάνειες.

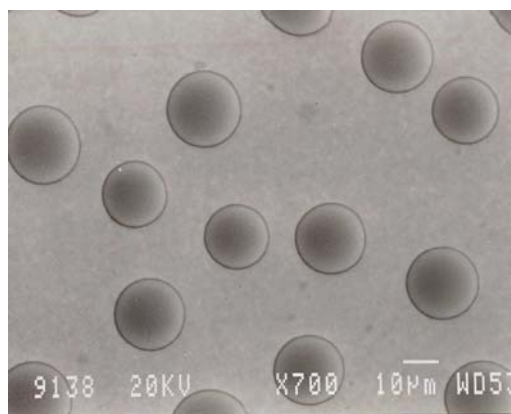
Το βασικό συμπέρασμα ήταν ότι η επιταξιακή ανάπτυξη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες υποστρώματος ή με μεγαλύτερο λόγο ροών III/N (και οι δύο τρόποι είχαν ως αποτέλεσμα την αύξηση της περίσσειας ατόμων In στην επιφάνεια) χαρακτηριζόταν από ομαλότερες επιφάνειες. Έτσι, για την επιταξιακή ανάπτυξη κβαντικών ετεροδομών που περιγράφονται παρακάτω, επιλέξαμε τις συνθήκες ανάπτυξης (θερμοκρασία υποστρώματος, ροές Al, Ga, In, ενεργού αζώτου) με τέτοιο τρόπο ώστε, εκτός της επιθυμητής σύστασης, να επιτυγχάνεται περίσσεια ατόμων In στην επιφάνεια του υποστρώματος κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης.

6.2 Ομοιογένεια της σύστασης και απότομες διεπιφάνειες

Οι συνθήκες ανάπτυξης σε περίσσεια In για το $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ και σε περίσσεια Ga για το GaN, οι οποίες εξασφαλίζουν καλή επιφάνεια για τα αντίστοιχα επιστρώματα, έχουν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό πάνω στην επιφάνεια λεπτών στρωμάτων ή/και σταγονιδίων In και Ga, αντίστοιχα (σχήμα 6.1). Η ύπαρξη των ατόμων αυτών στην επιφάνεια ενός συγκεκριμένου ημιαγωγικού στρώματος, θα επηρεάσει τη σύσταση του αρχικού σταδίου της επόμενης επίστρωσης, αφού η αναλογία των ατόμων των συστατικών στοιχείων στην επιφάνεια θα μεταβάλλεται κατά το στάδιο αυτό. Για την αποφυγή της μεταβολής της σύστασης, μετά από κάθε στρώμα, κατά τη διακοπή της ανάπτυξης για την σταθεροποίηση των ροών των πηγών που θα χρησιμοποιηθούν στο επόμενο στρώμα, αυξάνουμε τη θερμοκρασία του υποστρώματος προκειμένου να επανεξαχνωθούν τα περίσσεια άτομα In ή Ga από την επιφάνεια. Με την τεχνική αυτή, επιτυγχάνεται σταθερή αναλογία των ατομικών ροών των συστατικών στοιχείων σε όλη τη διάρκεια της ανάπτυξης του επόμενου ημιαγωγικού στρώματος.

Πιο συγκεκριμένα, μετά από ένα στρώμα $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ η επιφάνεια έχει περίσσεια ατόμων In, τα οποία πρέπει να απομακρυνθούν για να μην ενσωματωθούν στο επόμενο στρώμα GaN. Για το λόγο αυτό αυξάνουμε τη θερμοκρασία υποστρώματος πριν την ανάπτυξη του GaN, για να επανεξαχνωθούν τα άτομα In από την επιφάνεια. Ο χρόνος παραμονής της επιφάνειας σε υψηλή θερμοκρασία πρέπει να είναι περιορισμένος, ούτως ώστε να αποφευχθεί η ενδεχόμενη διάσπαση των ασθενών δεσμών In-N

από την επιφάνεια του $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$, που θα είχε ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της σύστασής του αλλά και την αύξηση της επιφανειακής του τραχύτητας. Η ανάπτυξη των στρωμάτων GaN γινόταν σε θερμοκρασία τυπική για το συγκεκριμένο υλικό, η οποία είναι αρκετά υψηλή ούτως ώστε να ευνοείται η επανεξάχνωση των ατόμων In που ενδεχομένως έχουν παραμείνει στην επιφάνεια. Τη μη-ενσωμάτωση των περίσσειων ατόμων In στο στρώμα του GaN, βοηθάει και η ανάπτυξη του τελευταίου σε συνθήκες περίσσειας Ga, σε συνδυασμό με τον ισχυρό επιφανειακό διαχωρισμό του In.



Σχήμα 6.1: Σταγονίδια Ga σε επιφάνεια κρύσταλλου GaN, που έχει αναπτυχθεί σε συνθήκες περίσσειας Ga.

Κατά τη διαδικασία της ανάπτυξης, η πιστοποίηση της παρουσίας στην επιφάνεια συσσωρευμένων ατόμων In πραγματοποιείται με την έκθεση της επιφάνειας σε ροή ενεργού αζώτου και την εμφάνιση εικόνων RHEED 1×3 . Επειδή αποφεύγουμε την έκθεση σε ενεργό άζωτο της επιφάνειας InAlGaN, για να μη δημιουργηθεί InN από τα συσσωρευμένα στην επιφάνεια άτομα In, η παραπάνω μέθοδος πιστοποίησης πραγματοποιείται στην επιφάνεια λεπτού στρώματος GaN που αναπτύσσεται πάνω στο InAlGaN για τη δημιουργία κβαντικών ετεροδομών. Με τη μέθοδο αυτή προσδιορίσαμε τη διάρκεια παραμονής του υποστρώματος σε υψηλή θερμοκρασία για την αποτελεσματική εξάχνωση των συσσωρευμένων ατόμων In από την επιφάνεια μετά την ανάπτυξη στρωμάτων InAlGaN και πριν την ανάπτυξη GaN. Όταν δηλαδή η εξάχνωση των ατόμων In από την επιφάνεια ήταν πλήρης, η έκθεση της επιφάνειας GaN/InAlGaN σε ενεργό άζωτο είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση εικόνων RHEED 2×2 και όχι 1×3 .

Στην περίπτωση της ανάπτυξης στρώματος $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ μετά από ένα στρώμα GaN, για να απομακρυνθούν τα περίσσια άτομα Ga από την επιφάνεια του τελευταίου, είτε αυξάνουμε τη θερμοκρασία υποστρώματος είτε εκθέτουμε την επιφάνεια σε ροή ενεργού αζώτου σε χαμηλή θερμοκρασία υποστρώματος. Για τη δεύτερη τεχνική, το υπόστρωμα πρέπει να είναι σε χαμηλή θερμοκρασία, ούτως ώστε τα προσπίπτοντα άτομα N να απομακρύνουν τα περίσσια άτομα Ga και να μην πραγματοποιείται ανάπτυξη GaN σε συνθήκες περίσσειας N που θα οδηγούσε σε αύξηση της επιφανειακής τραχύτητας. Η απομάκρυνση των περισίσιων ατόμων Ga από την επιφάνεια του GaN είναι πολύ κρίσιμη, επειδή η ύπαρξή τους μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη σύσταση του επόμενου στρώματος $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ λόγω του ισχυρού επιφανειακού διαχωρισμού του In.

Στην περίπτωση που ένα στρώμα GaN έπρεπε να είναι αρκετά παχύ, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγαλύτερων σταγονιδίων των οποίων η απομάκρυνση είναι δυσκολότερη, πραγματοποιήσαμε την ανάπτυξή του διακόπτοντας περιοδικά για μικρά χρονικά διαστήματα τη ροή Ga, εκθέτοντας έτσι την επιφάνεια σε ενεργό άζωτο. Με αυτό τον τρόπο συνεχιζόταν η ανάπτυξη του GaN και κατά τις διακοπές αυτές, χρησιμοποιώντας όμως τα άτομα Ga που είναι συσσωρευμένα στην επιφάνεια, ελλατώνοντας έτσι την περισίσειά τους και επομένως το μέγεθος των σταγονιδίων. Σε ορισμένες συνθήκες (πάχος, θερμοκρασία υποστρώματος, αναλογία ροών Ga/N) επιτύχαμε την αποφυγή δημιουργίας σταγονιδίων Ga στην επιφάνεια του GaN.

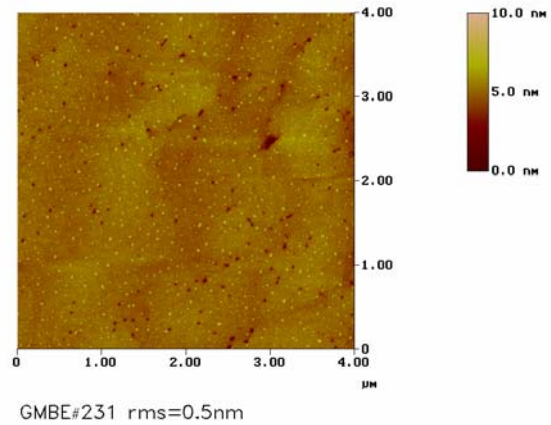
Τέλος, πρέπει να αναφέρουμε ότι η ανάπτυξη των στρωμάτων $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ υπό συνθήκες περίσσειας In, είναι επιθυμητή όχι μόνο για την επίτευξη ομαλών επιφανειών, αλλά

και για την αποφυγή μεταβολής της σύστασης στο αρχικό στάδιο ανάπτυξης του τετραμερούς λόγω του επιφανειακού διαχωρισμού του In (βλ. ενότητα 3.4.2). Και αυτό γιατί έτσι επιτυγχάνεται ταχύτερα η τελική και σταθερή σύσταση.

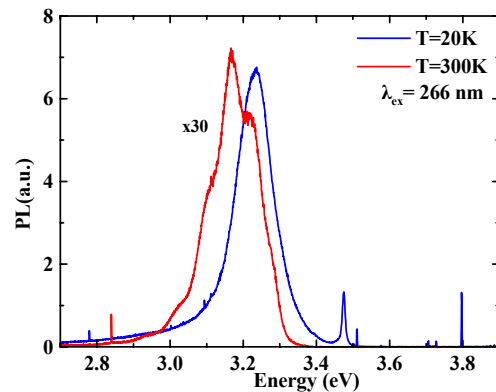
Ρυθμίζοντας τις συνθήκες ανάπτυξης έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η ανάπτυξη υμενίων $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ και GaN πληρώντας τις παραπάνω προδιαγραφές, είναι πλέον δυνατή η ανάπτυξη ετεροδομών με επίπεδες ετεροεπαφές και επιστρώματα ομοιογενούς σύστασης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί μία ετεροδομή δέκα κβαντικών πηγαδιών $\text{In}_{0.069}\text{Al}_{0.261}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ πλάτους 7.7nm με φράγματα δυναμικού GaN πλάτους 2.9nm, που αναπτύχθηκε πάνω σε σε υπόστρωμα $\sim 2.5\mu\text{m}$ GaN/ Al_2O_3 μετά από ενδιάμεσο στρώμα 91.2nm $\text{In}_{0.069}\text{Al}_{0.261}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$, η οποία είχε επιφανειακή τραχύτητα ίση με 0.5nm. Η εικόνα της επιφάνειας του συγκεκριμένου δείγματος (#231) φαίνεται στο σχήμα 6.2, όπου κάποιος μπορεί να παρατηρήσει τα ατομικά σκαλοπάτια που σχηματίζονται πάνω στην επιφάνεια κατά τη δυδιάστατη ανάπτυξη με διάδοση των σκαλοπατιών (step-flow) γύρω από τις εξαρμώσεις τύπου-βίδας (screw dislocations), διατηρώντας με αυτό τον τρόπο την τραχύτητα σε χαμηλές τιμές. Στο σχήμα 6.3 φαίνεται το φάσμα εκπομπής PL σε θερμοκρασία 300K και 20K.

Άλλο ένα παράδειγμα απότομων και επίπεδων διεπιφανειών αποτελεί μία δομή εφτά κβαντικών πηγαδιών GaN/ $\text{In}_{0.003}\text{Al}_{0.413}\text{Ga}_{0.584}\text{N}$ (δείγμα #224), της οποίας η υψηλής ποιότητας κρυσταλλική δομή φαίνεται από την εικόνα HRTEM του σχήματος 6.4.

Στο σχήμα 6.5, φαίνονται τα φάσματα HRXRD για δύο δομές δέκα κβαντικών πηγαδιών GaN/ InAlGaN , όπου στη μία περίπτωση (δείγμα #213) η ανάπτυξη των κβαντικών

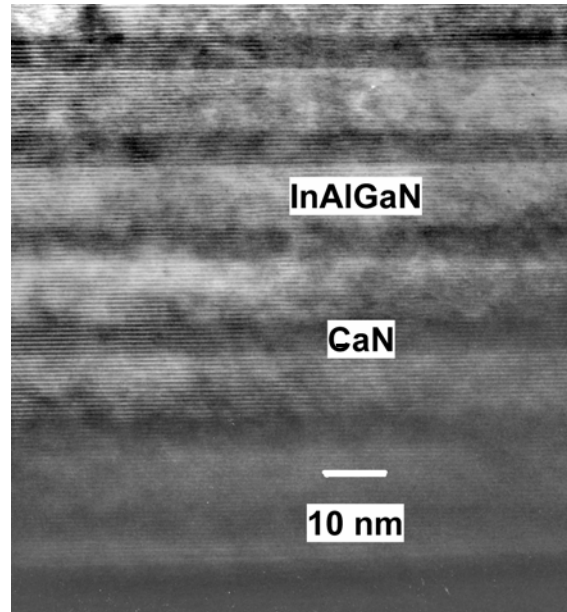


Σχήμα 6.2: Εικόνα από AFM της επιφάνειας του δείγματος #231, το οποίο αποτελείται από δέκα κβαντικά πηγάδια InAlGaN πλάτους 8nm, με φράγματα δυναμικού GaN πλάτους 3nm, πάνω σε 10nm InAlGaN σε υπόστρωμα $\sim 2.5\mu\text{m}$ GaN/ Al_2O_3 .

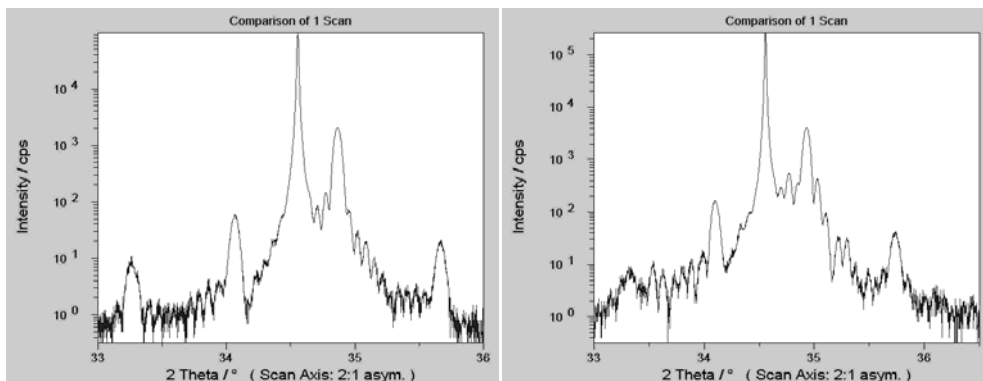


Σχήμα 6.3: Φάσματα εκπομπής PL του δείγματος #231. Φαίνεται ότι η εκπομπή σε 300K είναι μόνο 30 φορές ασθενέστερη της εκπομπής σε 20K.

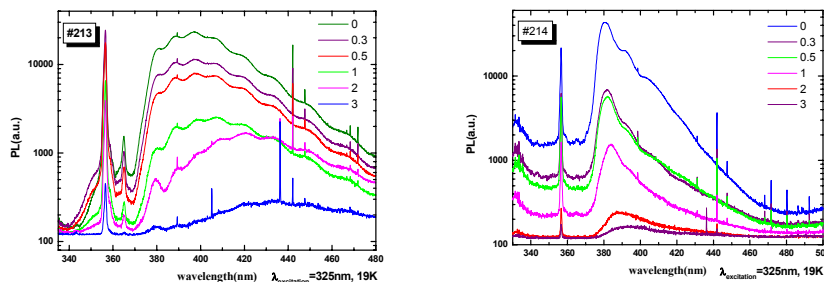
πηγαδιών GaN έγινε σε χαμηλή θερμοκρασία (540°C, όπως και τα τετραμερή φράγματα δυναμικού), ενώ στην άλλη (δείγμα #214) έγινε σε υψηλότερη θερμοκρασία (630°C). Και για τις δύο περιπτώσεις, από τις δορυφορικές κορυφές και τις κορυφές συμβολής του σχήματος 6.5, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η περιοδικότητα της κρυσταλλικής δομής είναι πολύ καλή και οι διεπιφάνειες είναι επίπεδες. Η διαφορά των δύο δειγμάτων φαίνεται από τα φάσματα εκπομπής PL (σχήμα 6.6), μέσω των οποίων αποδεικνύεται ότι η ανάπτυξη των κβαντικών πηγαδιών σε υψηλότερη θερμοκρασία από τα φράγματα δυναμικού βελτίωσε την ομοιογένεια της σύστασης και την κρυσταλλική ποιότητα των πηγαδιών GaN, μέσω της ελαχιστοποίησης της ενσωμάτωσης ατόμων In στο GaN.



Σχήμα 6.4: Εικόνα HRTEM για μία ετεροδομή αποτελούμενη από επτά κβαντικά πηγάδια GaN/In_{0.03}Al_{0.40}Ga_{0.57}N (δείγμα#224).



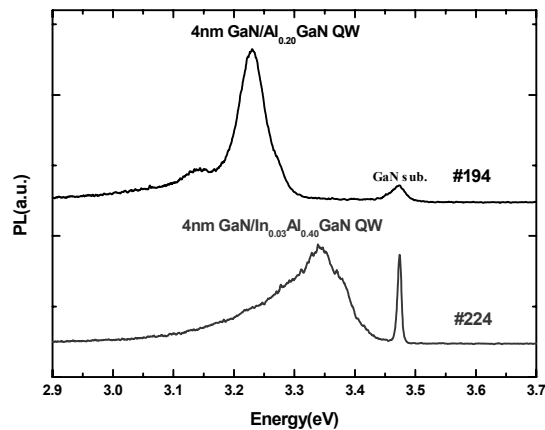
Σχήμα 6.5: Φάσματα HRXRD ασύμμετρης σάρωσης 2θ, ετεροδομών In_xAl_yGa_{1-x-y}N/GaN, με ανάπτυξη του GaN σε χαμηλή θερμοκρασία υποστρώματος (540°C) (δείγμα #213, αριστερό διάγραμμα) και σε υψηλή θερμοκρασία υποστρώματος (630°C) (δείγμα #214, δεξιο διάγραμμα).



Σχήμα 6.6: Φάσματα εκπομπής PL ετεροδομών In_xAl_yGa_{1-x-y}N/GaN, με ανάπτυξη του GaN σε χαμηλή θερμοκρασία υποστρώματος (540°C) (δείγμα #213, αριστερό διάγραμμα) και σε υψηλή θερμοκρασία υποστρώματος (630°C) (δείγμα #214, δεξιο διάγραμμα).

6.3 Εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο

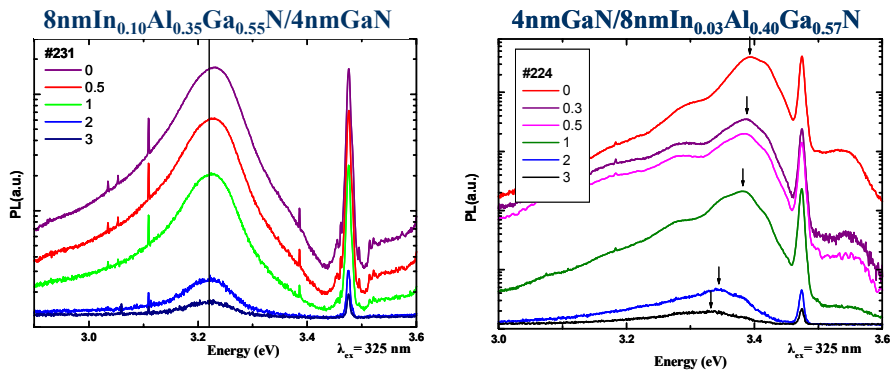
Το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο πόλωσης σε κβαντικές ετεροδομές III-νιτρίδιων γίνεται εύκολα αντιληπτό με μετρήσεις φωτοφωταύγειας (PL). Αυτό φαίνεται στην περίπτωση δύο κβαντικών ετεροδομών, όπου και στις δύο τα κβαντικά πηγάδια αποτελούνται από GaN, ενώ τα φράγματα δυναμικού αποτελούνται στη μία περίπτωση από $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ (#194) και στην άλλη από $\text{In}_{0.03}\text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.57}\text{N}$ (#224). Το δείγμα #194 αποτελείται από ένα κβαντικό πηγάδι ενώ το δείγμα #224 αποτελείται από επτά. Το βάθος και το πλάτος των πηγαδιών είναι περίπου τα ίδια και για τις δύο δομές. Τα φάσματα PL των δύο ετεροδομών παρουσιάζονται μαζί στο σχήμα 6.7. Λόγω των εσωτερικών ηλεκτρικών πεδίων, η κορυφή εκπομπής των δύο δειγμάτων εμφανίζεται σε μικρότερη ενέργεια από το ενεργειακό χάσμα του GaN.



Σχήμα 6.7: Φάσμα εκπομπής PL από ετεροδομές που αποτελούνται από τέσσερα κβαντικά πηγάδια $\text{GaN}/\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}$ (πάνω) στην μία περίπτωση και από επτά $\text{GaN}/\text{In}_{0.03}\text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.57}\text{N}$ στην άλλη (κάτω).

Με κατάλληλη ρύθμιση των ποσοστών x και y του $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ και του πλάτους του κβαντικού πηγαδιού και του φράγματος δυναμικού, είναι εφικτή η πλήρης εξουδετέρωση του εσωτερικού πεδίου στο κβαντικό πηγάδι μίας ετεροδομής $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}/\text{GaN}$. Για το σκοπό αυτό, αναπτύχθηκε σειρά ετεροδομών με διαφορετικά ποσοστά και διαστάσεις. Η ανίχνευση του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου των δομών, πραγματοποιήθηκε με τη σύγκριση των φασμάτων PL για διαφορετικές ισχύς οπτικής διέγερσης. Αν σε ένα κβαντικό πηγάδι με εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο διεγείρονται ολοένα και περισσότεροι φορείς, τότε αυτοί, κινούμενοι προς τα τοιχώματα του πηγαδιού, εξουδετερώνουν το πεδίο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της ενέργειας εκπομπής PL προς μεγαλύτερες τιμές. Αντίθετα, αν δεν υπάρχει εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο σε ένα κβαντικό πηγάδι, η ενέργεια εκπομπής PL θα είναι ανεξάρτητη από την ισχύ διέγερσης. Την τελευταία περίπτωση πλησίασε περισσότερο το δείγμα #231, στο οποίο το κβαντικό πηγάδι αποτελείται από 8nm $\text{In}_{0.08}\text{Al}_{0.30}\text{Ga}_{0.62}\text{N}$ και το φράγμα δυναμικού από 3nm GaN. Στο σχήμα 6.8, φαίνονται τα φάσματα εκπομπής PL των δειγμάτων #231 και #224, για διαφορετικές ισχύς οπτικής διέγερσης, όπου η μετατόπιση της

ενέργειας εκπομπής του δεύτερου είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή του πρώτου, η οποία και είναι πολύ μικρή.



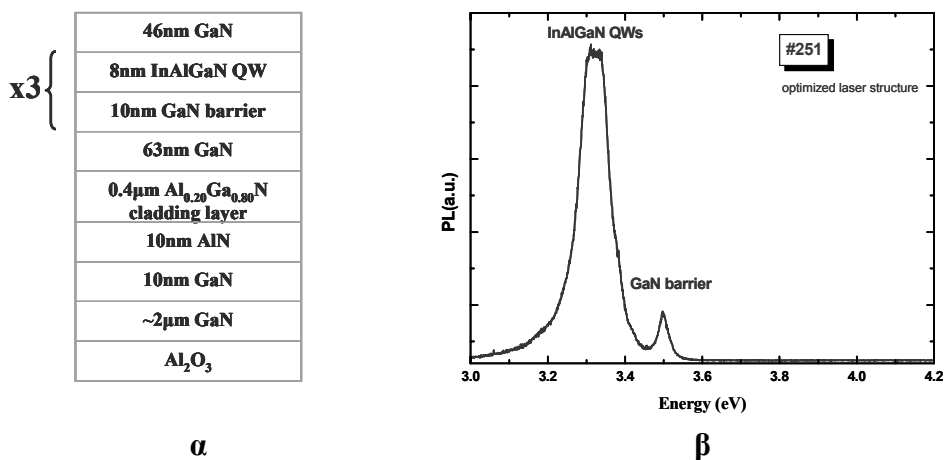
Σχήμα 6.8: Μετατόπιση της κορυφής των φασμάτων εκπομπής PL συναρτήσει της ισχύος διέγερσης, για ετεροδομές $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}/\text{GaN}$ με $x=0.10$, $y=0.35$ (δείγμα #231, αριστερό διάγραμμα) και με $x=0.03$, $y=0.40$ (δείγμα #224, δεξιό διάγραμμα). Η μικρή μετατόπιση για το δείγμα #231 υποδηλώνει την ύπαρξη ασθενέστερου εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου πόλωσης σε σχέση με αυτό του δείγματος #224

6.4 Δομές λέιζερ

Μετά την επιτυχή ανάπτυξη κβαντικών ετεροδομών με μειωμένο εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, αναπτύχθηκαν και δομές λέιζερ. Στις δομές αυτές, τα κβαντικά πηγάδια περιβάλλονται από στρώματα με υψηλότερο δείκτη διάθλασης (cladding layers), όπως είναι ο αέρας από τη μεριά της επιφάνειας και το $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$, με $y=0.2-0.4$, από τη μεριά του υποστρώματος. Τα στρώματα αυτά εξυπηρετούν την αύξηση της κβαντικής απόδοσης της διάταξης.

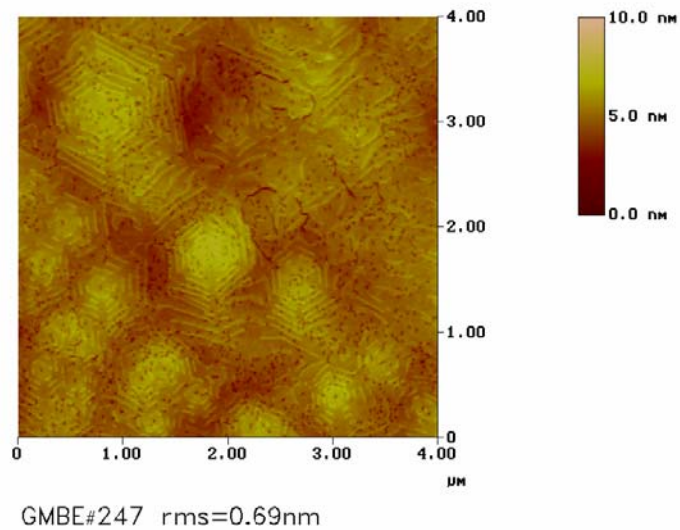
Για την ανάπτυξη των στρώματων $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ με $y>0.2$, χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα $\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$, πάνω στα οποία αναπτύχθηκε ένα λεπτό στρώμα AlN έτσι ώστε να έχουμε ένα “υπόστρωμα” με πλεγματική σταθερά ίση με αυτή του AlN . Αυτό έγινε γιατί όταν η ανάπτυξη στρωμάτων III-νιτριδίων πραγματοποιείται σε υποστρώματα μεγαλύτερης πλεγματικής παραμέτρου a από τη δική τους, δηλαδή αναπτύσσονται υπό εκτατική τάση παραμόρφωσης, μετά από ένα κρίσιμο πάχος ($\sim 300\text{nm}$) δημιουργούνται κρυσταλλικές μικρορωγμές (microcracks) κατά μήκος της επιφάνειας. Με τη χρήση του AlN ως “υπόστρωμα”, διασφαλίζεται η ανάπτυξη του $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ υπό συμπιεστική τάση παραμόρφωσης, αποφεύγοντας με αυτό τον τρόπο τις κρυσταλλικές ρωγμές.

Μία χαρακτηριστική δομή λέιζερ είναι αυτή του δείγματος #251, η οποία φαίνεται στο σχήμα 6.9α. Η ενεργός περιοχή, αποτελείται από τρία κβαντικά πηγάδια $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$, πλάτους 80\AA και φράγματα δυναμικού GaN πλάτους 100\AA . Το φάσμα εκπομπής PL του δείγματος #251, φαίνεται στο σχήμα 6.9β, όπου είναι χαρακτηριστική η πολύ μεγάλη ένταση εκπομπής που αντιστοιχεί στο $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$, ενδεικτικό του ότι η επανασύνδεση των φορέων γίνεται κυρίως μέσω μεταβάσεων μεταξύ των ενεργειακών σταθμών του κβαντικού



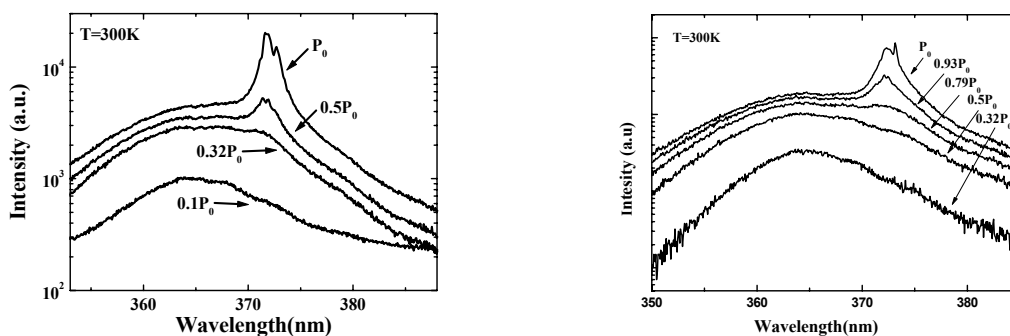
Σχήμα 6.9: α) Η δομή laser με τρία κβαντικά πηγάδια $\text{InAlGaN}/\text{GaN}$ του δείγματος #251 και β) το αντίστοιχο φάσμα εκπομπής PL

πηγαδιού της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους. Στο σχήμα 6.10, φαίνεται η φωτογραφία AFM της επιφάνειας ενός δείγματος (#247) που έχει την ίδια δομή με το δείγμα #251 (με μόνη διαφορά ότι το πλάτος του κβαντικού πηγαδιού ήταν 4nm), όπου μπορεί κανείς να παρατηρήσει την πολύ μικρή τραχύτητα (0.69nm) αλλά και τα ατομικά σκαλοπάτια γύρω από κρυσταλλικές εξαρμώσεις τύπου-βίδας.



Σχήμα 6.10: Εικόνα από AFM της επιφάνειας επιταξιακής δομής λέιζερ (δείγμα #247).

Τα πρώτα πειράματα οπτικής άντλησης έδειξαν ότι πραγματοποιείται εκπομπή λέιζερ με ισχύ κατωφλίου $\sim 1.28\text{-}2\text{MW/cm}^2$. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στη δομή του δείγματος #247, της οποίας το φάσμα εκπομπής για διαφορετικές τιμές ισχύος οπτικής διέγερσης φαίνεται στο σχήμα 6.11. Για σύγκριση, στο σχήμα 6.11 φαίνεται ακόμα το φάσμα εκπομπής από δομή λέιζερ (δείγμα #253) όμοια με αυτή του δείγματος #247, με τη διαφορά ότι αποτελείται από πέντε κβαντικά πηγάδια GaN/Al_{0.2}Ga_{0.8}N αντί InAlGaN/GaN και χρησιμοποιεί ένα στρώμα Al_{0.4}Ga_{0.6}N αντί Al_{0.2}Ga_{0.8}N, για την ενίσχυση του οπτικού εντοπισμού (optical confinement) της διάταξης. Στην περίπτωση αυτή, η ισχύς κατωφλίου για δράση λέιζερ είναι μικρότερη και ίση με $\sim 2\text{-}3.16\text{MW/cm}^2$. Η εκπομπή λέιζερ έγινε από οπτικές κοιλότητες διαστάσεων 0.4mm×0.8mm×0.9μm (πλάτος×μήκος×ύψος), κατασκευασμένες με την τεχνική απόξεσης με πλάσμα ιόντων (Reactive Ion Etching, RIE).



Σχήμα 6.11: Εκπομπή λέιζερ σε θερμοκρασία δωματίου με οπτική άντληση δομών λέιζερ αποτελούμενων από πέντε κβαντικά πηγάδια InAlGaN/GaN (δείγμα #247, αριστερό διάγραμμα) και GaN/AlGaN (δείγμα #251, δεξιό διάγραμμα) ($P_0=4\text{MW/cm}^2$).

ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι διμερείς ενώσεις και τα τριμερή κράματα III-N αποτελούν τα τελευταία χρόνια βασικό αντικείμενο έρευνας στην επιστήμη των ημιαγωγών. Το ενδιαφέρον για τη συγκεκριμένη ομάδα ημιαγωγών έγκειται στο ευρύ ενεργειακό φάσμα που καλύπτει το ενεργειακό τους χάσμα ανάλογα με την σύστασή τους και στην ισχυρή πιεζοηλεκτρική και αυθόρμητη πόλωση που τους χαρακτηρίζει. Τα τετραμερή κράματα $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ προσφέρουν επιπλέον τη δυνατότητα ανεξάρτητης ρύθμισης του ενεργειακού χάσματος από την πλεγματική σταθερά και της πιεζοηλεκτρικής πόλωσης από την αυθόρμητη. Η ανάπτυξη κρυστάλλων $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ απαιτεί χαμηλές θερμοκρασίες ανάπτυξης λόγω των ασθενών δεσμών In-N, περιορίζοντας όμως με τον τρόπο αυτό την διάχυση των ατόμων Ga, Al και N στην επιφάνεια του υποστρώματος. Ακόμα, τα διαφορετικά μήκη των δεσμών Ga-N, Al-N και In-N εισάγουν προβλήματα αναμειξιμότητας στους κρυστάλλους $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ με αποτέλεσμα την εμφάνιση διαχωρισμού φάσεων, ordering και επιφανειακού διαχωρισμού του In.

Πρωταρχικός στόχος των πειραμάτων που περιγράφονται στην παρούσα εργασία, ήταν η κατανόηση των διεργασιών επιταξιακής ανάπτυξης των τετραμερών κρυστάλλων $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ και πως επηρεάζονται από τη θερμοκρασία ανάπτυξης και από την αναλογία των ροών των συστατικών στοιχείων που προσπίπτουν στην επιφάνεια του υποστρώματος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η θερμοκρασία ανάπτυξης έχει καθοριστικό ρόλο, αφού καθορίζοντας την επανεξάχνωση των ατόμων In από την επιφάνεια, περιορίζει την ενσωμάτωση του In στον κρύσταλλο. Έτσι, για θερμοκρασίες ανάπτυξης υψηλότερες από

630°C και για τις συγκεκριμένες ροές που χρησιμοποιήσαμε ($\text{Ga} \sim 2.47 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, $\text{Al} \sim 1.80 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, $\text{In} \sim 8.9 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, $\text{N} \sim 4.63 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$), δεν πραγματοποιείται ενσωμάτωση του In στον κρύσταλλο παρά το γεγονός ότι υπάρχουν διαθέσιμα άτομα αζώτου στην επιφάνεια. Για θερμοκρασία ανάπτυξης ίση με 530°C, το ποσοστό ενσωμάτωσης του In (8%) ταυτίζεται με τις θεωρητικές προβλέψεις, οι οποίες θέλουν το In να ενσωματώνεται στον κρύσταλλο μετά το Al και το Ga. Τέλος, για θερμοκρασίες ανάπτυξης χαμηλότερες από 530°C πραγματοποιείται περιορισμός της ενσωμάτωσης του Al και του Ga στον κρύσταλλο, λόγω της αυξημένης παρουσίας ατόμων In στην επιφάνεια του υποστρώματος, με αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού του In (10% για θερμοκρασία υποστρώματος 510°C). Με την επεξεργασία των αποτελεσμάτων παρατηρήσαμε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας υποστρώματος, ολοένα και μεγαλύτερη ενέργεια (0.64, 1.46, 4.43eV) χαρακτηρίζει τις επιφανειακές διεργασίες ενσωμάτωσης του In. Ακόμα, με την αύξηση της θερμοκρασίας, συνεπώς με τη μείωση των ατόμων In της επιφάνειας, ευνοείται η ανάπτυξη του κρυστάλλου μέσω του σχηματισμού νησίδων, αυξάνοντας έτσι την επιφανειακή τραχύτητα. Αντίθετα, σε χαμηλές θερμοκρασίες υποστρώματος, όπου υπάρχει αυξημένη παρουσία ατόμων In στην επιφάνεια, ευνοείται η δυσιάστατη ανάπτυξη που έχει ως αποτέλεσμα κρυστάλλους με επιφάνειες εξαιρετικά μικρής τραχύτητας (<1nm).

Ο ρόλος του λόγου των ροών III/N των συστατικών στοιχείων μελετήθηκε μεταβάλλοντας τη ροή του In, διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία ανάπτυξης και τις ροές Ga, Al και ενεργού αζώτου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ένα συγκεκριμένο ποσοστό (16%) της προσπίπτουσα δέσμης ατόμων In ενσωματώνεται στον κρύσταλλο για θερμοκρασία ανάπτυξης 540°C. Από τις εικόνες RHEED και μικροσκοπίου AFM παρατηρήσαμε ότι η επιφανειακή τραχύτητα των κρυστάλλων $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ περιορίζεται από την παρουσία ατόμων In στην επιφάνεια κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης (όπως αποδείχτηκε και με την μεταβολή της θερμοκρασίας ανάπτυξης). Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήξαμε και με την ανάπτυξη κρυστάλλων $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ με διαφορετική ροή ενεργού αζώτου (350, 400, 500W).

Από οπτικές μετρήσεις που προσδιόρισαν το ενεργειακό χάσμα κρυστάλλων $\text{In}_x\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7-x}\text{N}$ συναρτήσεως του ποσοστού x του In, παρατηρήσαμε ότι για $x < 0.06$ το ενεργειακό χάσμα των τετραμερών είναι μικρότερο από αυτό του GaN, ενώ για $x > 0.06$ είναι μεγαλύτερο. Το γεγονός αυτό επιβάλλει τη χρήση των τετραμερών ως κβαντικά πηγάδια, αντί ως φράγματα δυναμικού, σε ετεροεπαφές $\text{In}_x\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7-x}\text{N}/\text{GaN}$, προκειμένου να επιτευχθεί ελαχιστοποίηση του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου πόλωσης (απαιτείται $x \sim 0.15$ για $y = 0.3$ [1]). Επομένως απαιτείται υψηλή κρυσταλλική ποιότητα των κβαντικών πηγαδίων από

$\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ για να μην υποβαθμίζεται η απόδοση των αντίστοιχων οπτοηλεκτρονικών διατάξεων.

Γενικά, η κρυσταλλική ποιότητα των λεπτών υμενίων $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ που αναπτύχθηκαν με την τεχνική PAMBE κυμαίνεται στο επίπεδο ποιότητας του υποστρώματος, ενώ ταυτόχρονα επιτυγχάνονται πολύ ομαλές επιφάνειες. Παρόλα αυτά, η οπτική απόδοση των κβαντικών ετεροδομών φαίνεται να περιορίζεται από την μικρή μεταβολή της σύστασης των στρωμάτων $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ και την ενσωμάτωση ατόμων In στα στρώματα GaN λόγω του επιφανειακού διαχωρισμού του In. Για την ελαχιστοποίηση του φαινομένου, αναπτύξαμε μία ακολουθία βημάτων ανάπτυξης που έχουν να κάνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας υποστρώματος πριν την ανάπτυξη των φραγμάτων δυναμικού GaN και την ανάπτυξη των τελευταίων σε υψηλή θερμοκρασία και σε περίσσεια Ga, η οποία αποσκοπούσε στην επανεξάχνωση των ατόμων In από την επιφάνεια μετά την ανάπτυξη των στρωμάτων $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$, για την αποφυγή της ενσωμάτωσής τους στα επόμενα στρώματα GaN. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου ελεγχόταν με παρατηρήσεις των επιφανειακών αναδομήσεων μέσω εικόνων RHEED 1×3 και 2×2 . Η μέθοδος αυτή βελτίωσε τα οπτικά χαρακτηριστικά των ετεροδομών, χωρίς όμως να λύσει το πρόβλημα του επιφανειακού διαχωρισμού κατά την έναρξη της ανάπτυξης των στρωμάτων $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ πάνω σε στρώματα GaN.

Η δυνατότητα μείωσης των εσωτερικών ηλεκτρικών πεδίων πόλωσης στα κβαντικά πηγάδια InAlGaN/GaN και κατά συνέπεια η ελάττωση της τιμής κατωφλίου του πληθυσμού των φορέων για δράση λείζερ, επιβεβαιώθηκε με την ανάπτυξη δομών λείζερ InAlGaN/GaN και GaN/AlGaN και τη σύγκριση των αντίστοιχων φασμάτων οπτικής διέγερσης.

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας απέδειξαν ότι η τεχνική PAMBE προσφέρει τη δυνατότητα ανάπτυξης κραμάτων InAlGaN υψηλής κρυσταλλικής ποιότητας και εξουδετέρωσης των εσωτερικών ηλεκτρικών πεδίων πόλωσης σε ετεροδομές InAlGaN/GaN. Οι επιφανειακές διεργασίες που καθορίζουν την ανάπτυξη αποδείχθηκαν ευαίσθητες στη θερμοκρασία υποστρώματος και στην αναλογία των ατόμων των συστατικών στοιχείων της επιφάνειας. Έτσι, η πλήρης κατανόηση των επιφανειακών διεργασιών απαιτεί την πλήρη διερεύνηση του ρόλου των συνθηκών ανάπτυξης. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί σχεδιάζοντας και εκτελώντας σειρές κατάλληλων πειραμάτων, μελετώντας ξεχωριστά το ρόλο κάθε παραμέτρου της ανάπτυξης (ροή Ga, ροή Al, ροή In, ροή ενεργού αζώτου).

Ακόμα, απαιτείται η μελέτη του τρόπου με τον οποίο επηρεάζονται οι διεργασίες ανάπτυξης από την ενέργεια ελαστικής παραμόρφωσης του κρυστάλλου που προκαλείται με

την ενσωμάτωση του In (λόγω του μεγάλου μήκους των δεσμών In-N). Αυτό θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί με μία σειρά πειραμάτων επιταξιακής ανάπτυξης λεπτών υμενίων $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ πάνω σε υποστρώματα με διαφορετικές πλεγματικές σταθερές, π.χ. AlN, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, InGaN ή $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$.

Τέλος, η βελτίωση των οπτικών ιδιοτήτων των κβαντικών ετεροδομών InAlGaN/GaN αποτελεί προϋπόθεση προκειμένου να αναδειχθεί το πλεονέκτημα της μείωσης των εσωτερικών πεδίων πόλωσης έναντι άλλων συστημάτων ετεροεπίταξης (π.χ. GaN/AlGaN). Η βελτίωση αφορά κυρίως τον περιορισμό του επιφανειακού διαχωρισμού του In που συμβαίνει στα πρώτα ML των στρωμάτων κβαντικών πηγαδιών InAlGaN πάνω στα στρώματα των φραγμάτων δυναμικού GaN και θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί με την αρχική εναπόθεση μερικών ML ατόμων In στην επιφάνεια του GaN, για την ταχύτερη επίτευξη σταθερής σύστασης στο τετραμερές κράμα.

Αναφορές

[1] V.Fiorentini, F.Bernardini, F.D.Sala, A.D.Carlo, P.Lugli, Phys. Rev. B **60**, 8849 (1999)

Δημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά και διεθνή συνέδρια

1. “High quality quaternary InAlGaN alloys grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy”

E.Dimakis, A.Georgakilas, G.Kittler, M.Androulidaki, K.Tsagaraki, E.Bellet-Almaric, D.Jalabert and N.T. Pelekanos

IEEE 12th Conference on Semiconducting and Insulating Materials (SIMC XII), Smolenice Castle, Slovakia, June 30-July 5, 2002

2. “Plasma-assisted MBE growth of quaternary InAlGaN quantum well heterostructures with room temperature luminescence”

E.Dimakis, A.Georgakilas, M.Androulidaki, K.Tsagaraki, G.Kittler, E.Bellet-Almaric, D.Jalabert, N.T.Pelekanos

International Conference on Molecular Beam Epitaxy, San Francisco, CA, USA, Sept. 15-20, 2002, J.Cryst.Growth **251**, 476 (2003)

3. “Optical properties of InAlGaN heterostructures grown by RF-MBE”

M.Androulidaki, N.T.Pelekanos, E.Dimakis, F.Kalaitzakis, E.Aperathitis, F.Bellet-Amalric, D.Jalabert, K.Tsagaraki, and A.Georgakilas

International Workshop on Nitride Semiconductors, IWN, Aachen, Germany, Aug. 4-8, 2002, Phys. Stat. Sol. (c) **0**, No.1, 504 (2002)

4. “Field-compensated quaternary InAlGaN/GaN quantum wells”

F.Kalaitzakis, M.Androulidaki, N.T.Pelekanos, E.Dimakis, E.Bellet-Amalric, D.Jalabert, D.Cengher, K.Tsagaraki, E.Aperathitis, G.Constantinidis, and A.Georgakilas

5th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-5), Nara, Japan, May 25-30, 2003, Phys. Stat. Sol. (a) **195**, No.1, 3 (2003)

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, έγινε υποβολή αίτησης Διπλώματος Ευρεσιτεχνίας με τίτλο «*Ανάπτυξη με την μέθοδο Επίταξης με Μοριακές Δέσμες με Πηγή Πλάσματος Αζώτου ετεροδομών ημιαγωγών Νιτριδίων που περιλαμβάνουν στρώματα κραμάτων Νιτριδίου του Ινδίου-Αργιλίου-Γαλλίου*» (Α.Γεωργακίλας, Ν.Πελεκάνος, Ε.Δημάκης).