### МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»

На правах рукописи

Cyfry

СУРОДИН Сергей Иванович

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИОННОГО СИНТЕЗА СИСТЕМ С НАНОКРИСТАЛЛАМИ GaN В МАТРИЦАХ Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> И SiO<sub>2</sub> ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ОПТОЭЛЕКТРОНИКЕ

Специальность 05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель доцент кафедры ФПО, к.ф.-м.н. Д.Е. Николичев

Нижний Новгород – 2018

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ
Глава 1. Структуры на основе GaN для применения в электронике 13
1.1. Физические свойства GaN 13
1.1.1. Кристаллическая структура GaN 14
1.1.2. Зонная структура GaN и спектры фотолюминесценции 15
1.2. Методы выращивания высококачественных пленок GaN на подложках
кремния
1.2.1 Затравочные слои и борьба с проплавами
1.2.2. Подавление дислокаций и компенсация механических напряжений в
эпитаксиальном слое GaN23
1.3. Наноразмерные структуры на основе GaN
1.3.1. Одномерные наноструктуры на основе GaN
1.3.2. Структуры с самоорганизованными квантовыми точками
GaN/Al(Ga)N
1.3.3. Структуры с нанокристаллами GaN в матрицах, совместимых с
кремнием
1.4. Выводы
Глава 2. Методика эксперимента 55
2.1. Получение систем с ионно-синтезированными нанокристаллами GaN. 55
2.2. Методы исследования состава, структуры и свойств наноструктур 57
2.3. Основы метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии 59
2.3.1. Физические основы метода РФЭС
2.3.2. Химические сдвиги спектральных линий
2.3.3. Аппаратная реализация метода РФЭС
2.4. Профилирование состава методом ионного травления
2.5. Определение содержания элементов по ФЭ-спектрам
2.5.1. Вычитание фоновой составляющей аналитического сигнала
2.5.2. Метод факторов относительной чувствительности

Глава 3. Метод количественн	ого анали	за химическог	о состава
твердотельных структур на основе	данных РФ	ЭС	80
3.1. Алгоритм уточнения спектральн	юго разложе	ния	
3.2 Погрешность определения конце	нтрации хим	лических соедине	ений 84
3.3. Выводы			
Глава 4. Ионный синтез нанокр	исталлов G	а в системах	на основе
объемного Si, SiN <sub>x</sub> и SiO <sub>2</sub>	••••••		
4.1. Двухстадийная имплантация и	юнов Ga <sup>+</sup> и	и N2 <sup>+</sup> в матрицу	объёмного
кремния			88
4.2. Системы на основе нитрида кре	мния, импла	антированного ис	онами Ga <sup>+</sup> и
N2 <sup>+</sup>			
4.3. Двухстадийная имплантация ио	нов Ga <sup>+</sup> и N <sub>2</sub>	<sup>+</sup> в пленки SiO <sub>2</sub>	
4.4. Фотодетекторы на основе Si,	SiN <sub>x</sub> и SiO <sub>2</sub>	с ионно-синтези	прованными
нанокристаллами GaN			
4.5. Выводы			
Общие выводы	••••••		
Заключение	••••••		
Благодарности	••••••		
Список публикаций по теме диссер	тации		
Список используемой литературы		•••••••••••••••••••	

Список сокращений и обозначений

- КН квантовая нить
- НС наноструктура
- КТ квантовая точка
- ФЛ фотолюминесценция
- КТР коэффициент температурного расширения
- НК нанокристалл, нанокристаллический
- РФЭС рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- ДБЭ дифракция быстрых электронов
- МЛЭ молекулярно-лучевая эпитаксия
- ТЭОС тетраэтоксисилан
- ИК инфракрасный
- УФ ультрафиолетовый
- БТО быстрый термический отжиг
- ПЭМ просвечивающая электронная микроскопия
- ПШПВ полная ширина на полувысоте
- ВРПЭМ высокоразрешающая ПЭМ
- ХРИ характеристическое рентгеновское излучение
- ФЭ фотоэлектрон(ный)
- СВВ сверхвысокий вакуум
- ФОЧ фактор относительной элементной чувствительности
- ВЭУ вторично-электронный умножитель
- АСМ атомно-силовая микроскопия
- МОС металлорганическое соединение

#### введение

#### <u>Актуальность</u>

Кремний на протяжении уже нескольких десятилетий является наиболее значимым материалом для промышленной электроники. Это обусловлено рядом обстоятельств: доступность исходного материала, его дешевизна и легкость очищения; возможность получения качественных слитков и пластин диаметром более 300 мм; простота получения областей нужного типа проводимости; высокое качество естественного оксида и интерфейса Si/SiO<sub>2</sub>. Полупроводниковая промышленность на основе композитных полупроводников занимает значительно меньшую долю рынка электронных устройств, но, несмотря на этот факт, следует понимать, что её существование и развитие продиктовано особыми преимуществами данных материалов. Кремний, ввиду его непрямозонности, не может использоваться при изготовлении светоизлучающих устройств, тогда как оптоэлектронные приборы на основе прямозонных полупроводников, таких как GaAs и GaN, обладают эффективной фотоэмиссией, что определяет лидирующие позиции этих материалов на рынке телекоммуникаций и оптоэлектронных приборов.

В настоящее время большинство устройств на основе нитридов третьей группы изготавливаются на подложках, которые представляют собой эпитаксиальный слой GaN на сапфире. Большие перспективы с экономической точки зрения имеет подход, основанный на получении слоев GaN на подложках Si, но из-за большого несоответствия решеток и большой разницы в коэффициентах термического расширения прямой рост и изготовление оптоэлектронных структур и устройств на подложках Si неосуществимы.

Проблема интеграции фотонных устройств с электронными на основе Si уже давно привлекает внимание ученых, что иллюстрируется множеством работ. Для её преодоления было разработано множество различных технологических подходов. В первой главе диссертации приведен краткий обзор наиболее значимых результатов в решении данной проблемы.

Общим существующих недостатком технологий получения эпитаксиальных пленок GaN на Si является их сложность. В качестве возможной альтернативы предлагается синтез GaN В виде нанокристаллизованных включений в матрицах материалов, совместимых с кремниевой технологией. Данный подход соответствует общей идеологии интеграции технологии GaN с классической кремниевой и выглядит весьма привлекательно ввиду его технологичности.

В течение многих десятилетий интерес к наноструктурам (HC) в общем и нанокристаллам (HK) в частности обусловлен их уникальными физическими свойствами. Зависимость ширины запрещенной зоны от их размера, люминесцентные свойства, пространственное и энергетическое ограничение свободных носителей делает HK перспективными для применения в солнечных элементах с широким спектральным диапазоном, элементах памяти и в качестве сред для оптического усиления излучения. Кроме того, HK могут рассеивать акустические фононы, тем самым позволяя управлять средней длиной их свободного пробега и, соответственно, теплопроводностью материала.

Одним из наиболее универсальных методов получения композитных полупроводниковых НК является высокодозная последовательная ионная имплантация атомов, входящих в состав синтезируемого материала, с последующим отжигом, который сопровождается выделением НК из пересыщенного твердого раствора [1,2]. Эта технология является чрезвычайно привлекательной для приборных применений, поскольку позволяет получить определенную концентрацию нанокристаллов в слоях различных материалов на предварительно рассчитанной глубине и совместима с классической кремниевой технологией.

К началу выполнения данной работы в литературе был известен ряд публикаций, рассматриваемых в Главе 1, в которых сообщается о результатах исследования оптических и структурных свойств слоёв, полученных при двойной имплантации в SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ионов Ga<sup>+</sup> и N<sup>+</sup> с последующим отжигом.

В частности, показано, что после имплантации N<sup>+</sup> в образцы, облученные Ga<sup>+</sup>, и их отжига при 900 °C в течение 1 часа в атмосфере NH<sub>3</sub> образуются наночастицы оксидов и кристаллического нитрида галлия. Также отмечена эффективность процесса ΗК GaN низкая синтеза при отжиге имплантированных образцов в атмосфере N<sub>2</sub>. Данный факт ранее не имел обстоятельного обоснования и рассматривается в рамках данной работы. Его исследование позволит глубже понять особенности процесса синтеза НК GaN и возможности оптимизации процесса термообработки в азотосодержащей среде.

диссертационной В работе рассмотрены физико-химические особенности распределения атомного состава и химических связей атомов по глубине образцов на основе Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и SiO<sub>2</sub>, подвергнутых имплантации ионов  $Ga^+$  и  $N_2^+$  с последующим отжигом в атмосфере  $N_2$ . Кроме того, проведены исследования влияния предварительной ионной модификации матриц материалов посредством имплантации N2<sup>+</sup> в различных режимах на распределение химического диффузионные состава И процессы. модификация Предварительная позволяет существенно расширить возможности метода синтеза систем с нанокристаллами GaN.

ионно-синтезированных При исследовании систем И оценке эффективности технологических приёмов решались задачи анализа химического и фазового состава образцов. Большинство из них были успешно решены с применением «классических» для нанотехнологии аналитических методов, которые на сегодняшний день вышли на высокий уровень технической реализации: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгеновская (ЭДС), энергодисперсионная спектроскопия дифракционные методы, спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) и другие. Однако ключевой вопрос о количественном распределении химических связей атомов в структурах был разрешен благодаря применению уникальной методики образцов количественного анализа химического композиционных

многофазных систем по фотоэлектронным спектрам – алгоритма уточнения спектрального разложения.

В работе помимо фундаментальных основ ионного синтеза НК GaN в матрицах, совместимых с кремнием, затронуты прикладные аспекты данного направления исследований, созданы и исследованы прототипы УФдетекторов.

#### Цели и задачи работы

*Целью* настоящей работы является исследование распределения химического состава систем на основе Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и SiO<sub>2</sub> с ионносинтезированными нанокристаллами GaN.

Основные задачи работы:

1. Разработка методики количественного химического анализа для систем с ионно-синтезированными нанокристаллами GaN с заданной погрешностью.

2. Исследование влияния условий отжига на структуру, химический и фазовый состав систем на основе Si, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, подвергнутых двухстадийной имплантации ионов Ga<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup>.

3. Исследование влияния предварительной модификации матриц Si и SiO<sub>2</sub> при имплантации ионов  $N_2^+$  на распределение химического состава систем после двухстадийной имплантации ионов Ga<sup>+</sup> и  $N_2^+$  с последующим отжигом в атмосфере  $N_2$ .

4. Анализ основных характеристик созданных приборных структур на основе Si, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

#### Научная новизна

1. На основе самосогласованной методики химического анализа многокомпонентных твердотельных наносистем по фотоэлектронным спектрам разработан алгоритм, позволяющий определять концентрации химических соединений с относительной погрешностью, не превышающей

заданного значения, и имеющий количественный критерий оценки достоверности спектрального разложения.

2. С применением алгоритма уточнения спектрального разложения впервые получены профили распределения концентрации химических соединений по глубине в системах на основе Si, SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, подвергнутых двойной имплантации ионов Ga<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup> с последующим отжигом в атмосфере N<sub>2</sub>.

3. Впервые показана возможность синтеза НК GaN в Si посредством имплантации ионов Ga<sup>+</sup> и  $N_2^+$  и отжига в атмосфере  $N_2$ .

4. Экспериментально показана эффективность предварительного ионного синтеза нитрида кремния в матрице Si для увеличения концентрации НК GaN, полученных путем двойной имплантации ионов Ga<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup> и отжига.

5. Впервые созданы прототипы детекторов УФ-излучения нового поколения на основе кремния с ионно-синтезированными нанокристалами GaN и измерены их приборные характеристики.

#### Практическая ценность

физико-технологические Установленные особенности синтеза нанокристаллов GaN в кремнии и кремнийсовместимых диэлектрических материалах необходимы для применения этих структур в микро- и оптоэлектронике при решении задач разработки и опытно-конструкторской реализации на базе научно-производственных центров новых промышленных технологий изготовления светоизлучающих и фотоприемных устройств с целью создания на их основе оптоэлектронной компонентной базы, применимой в энергетике, космической технике, ядерной a также гражданского назначения.

#### Работа выполнялась по планам НИР ННГУ

1. «Развитие аналитических методов электронной спектроскопии и микроскопии для исследования систем спинтроники» (ФЦП «Научные и

научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, мероприятие 1.2.2, проект 2012-1.2.2-12-000-1003-013, 2012-2013 г.), руководитель Николичев Д.Е.;

2. «Исследование ионно-лучевого синтеза и свойств систем на основе нанокристаллов нитрида галлия, внедренных в кремний-совместимые матрицы, для применений в фотодетекторах и источниках излучения нового поколения» (ФЦП «Исследования И разработки ПО приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», мероприятие 2.1, проект 2014-14-585-0001-3. уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI58414X0008, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.584.21.0008, 2014-2016 гг.), руководитель Тетельбаум Д.И.

#### Апробация работы

Результаты работы докладывались на XVIII Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел «РЭМ-2013» (Россия, г. Черноголовка, 3-7 июня, 2013), XV Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Россия, г. Санкт-Петербург, 25-29 ноября, 2013), V Всероссийской конференции и школе молодых ученых и специалистов «Физические и физико-химические основы ионной имплантации» (Россия, г. Нижний Новгород, 27-31 октября, 2014), 1st International School and Conference «Saint-Petersburg OPEN 2014» оп Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (Saint-Petersburg, Russia, March 25-27, 2014), XXV Российской конференции по электронной микроскопии «РКЭМ-2014» (Россия, г. Черноголовка, 2-6 июня, 2014), Третьей школе молодых ученых по физике наноструктурированных и кристаллических материалов (Россия, г. Нижний Новгород, 15-17 мая, 2014), XX Нижегородской сессии молодых ученых (естественные, математические науки) (Россия, Нижегородская обл., Арзамасский р-он, 19-22 мая 2015), 18th International Conference on Radiation Effects in Insulators «REI-18» (Jaipur, Rajasthan, India, October 26-31, 2015), XX Международном симпозиуме «Нанофизика и наноэлектроника» (Россия, г. Нижний Новгород, 14-18 марта, 2016), V International Scientific Conference State-of-the-art Trends of Scientific Research of Artifical and Natural Nanoobjects «STRANN-2016» (Saint Petersburg, Russia, 26-29 April, 2016), E-MRS 2016 Spring Meeting (France, Lille, May 02-06, 2016), VII ежегодной конференции Нанотехнологического общества России (Россия, г. Москва, 2 марта, 2016), XXI Международном симпозиуме «Нанофизика и наноэлектроника» (Россия, г. Нижний Новгород, 13–16 марта 2017), VI Всероссийской конференции и школы молодых ученых и специалистов «Физические И физико-химические ионной основы имплантации» (Россия, г. Нижний Новгород, 24–27 октября 2016 г.).

#### <u>Публикации</u>

Всего по теме диссертации опубликовано 17 научных и учебнометодических работ, включая 2 учебно-методических пособия, 7 статей в ведущих научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и 8 публикаций в сборниках трудов и тезисах докладов российских и международных научных конференций.

#### <u>Личный вклад автора</u>

Автор работы самостоятельно определял направление исследований, лично проводил измерения образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также обработку экспериментальных данных и анализ полученных результатов. Им усовершенствована методика количественного химического анализа многокомпонентных твердотельных систем по фотоэлектронным спектрам в части точного расчета погрешности, который служит критерием оценки достоверности спектрального разложения.

#### Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 4-рех глав и заключения. Общий объем диссертации составляет 158 страниц, включая 61 рисунок. Список цитируемой литературы включает 175 наименований.

#### Положения, выносимые на защиту

1. Отжиг систем на основе Si, подвергнутых последовательной имплантации ионов Ga<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup>, приводит к образованию соединения GaN с концентрацией до 4 ат.%.

2. Ионный синтез нитрида кремния в матрице Si, предшествующий двойной имплантации ионов Ga<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup>, подавляет аутдиффузию галлия и азота из образца и позволяет увеличить концентрацию кристаллического GaN до 10 ат.%.

 Структуры на основе объемного кремния с нанокристаллами GaN, синтезированными методом последовательной имплантации ионов Ga<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup> и последующего отжига, проявляют чувствительность к УФ-излучению.

4. Алгоритм уточнения спектрального разложения фотоэлектронных линий позволяет достигать предела обнаружения химического соединения GaN в системах на основе Si и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> до 1 ат.% с относительной погрешностью ≤10%.

# Глава 1. Структуры на основе GaN для применения в электронике

Глава посвящена краткому анализу и обобщению литературных данных, касающихся исследований совместимости и интеграции структур и материалов на основе GaN с классической кремниевой технологией. В начале главы обсуждаются основные свойства GaN и некоторые технологические подходы создания качественных объемных пленок GaN на Si. Далее рассматриваются успехи в области синтеза низкоразмерных структур на основе GaN квантовых нитей (КН) и квантовых точек (КТ), а также систем с нанокристаллами GaN в кремнийсовместимых диэлектрических матрицах.

#### 1.1. Физические свойства GaN

Физические свойства GaN делают его привлекательным полупроводником для многих электронных [3] и оптоэлектронных устройств [4]. Большая ширина запрещенной зоны (3,44 эВ при температуре 300 К), прямозонная энергетическая структура и хорошая термическая стабильность определяют применимость изготовления коротковолновых его ДЛЯ излучателей (светодиодов и диодных лазеров), детекторов, а также высокотемпературной и высокомощной электроники. Нитрид галлия образует твердые растворы с AlN и InN, что позволяет получать материалы с зазорами между энергетическими зонами от 1,9 до 6,2 эВ. Эта способность образовывать твердые растворы имеет важное значение для создания излучателей конкретных длин волн и гетеропереходов с заданной высотой потенциальных барьеров в приборных структурах. За счет более высокой по сравнению с кремнием и арсенидом галлия теплопроводности GaN обеспечивает хорошую теплоотдачу в устройствах на его основе. В нитриде галлия можно создать области проводимости как n-, так и p-типов. Поскольку нитриды III группы имеют нецентросимметричную структуру и существенно ионную химическую связь, они обладают сильными пьезоэлектрическими свойствами, а также подвергаются спонтанной поляризации [5,6]. Эти

эффекты могут быть использованы, чтобы увеличить концентрацию носителей в гетероструктурном транзисторе [7].

#### 1.1.1. Кристаллическая структура GaN

Нитрид галлия обычно характеризуется кристаллической структурой вюрцита (гексагональная фаза, пространственная группа P6<sub>3</sub>*mc*, обозначается w-GaN). Структура вюрцита представляет собой чередующиеся биатомные плотноупакованные (0001) плоскости, уложенные в последовательности ABABAB. Положения атомов Ga и N в первом и третьем слоях совпадают друг с другом. На рисунке 1 показана кристаллическая структура вюрцитной фазы GaN вдоль различных кристаллографических направлений (большие шары соответствуют атомам галлия, малые – азота). Наиболее плотноупакованной является плоскость (0001).



Рис. 1. Кристаллическая структура вюрцитной фазы GaN вдоль различных направлений: (a) [0001], (b)  $[11\overline{2}0]$ , (c)  $[10\overline{1}0]$  [8].

При определенных условиях в эпитаксиальных пленках GaN может быть получена кристаллическая структура типа сфалерита (кубическая сингония, пространственная группа F43*m*, обозначается *c*-GaN). Последовательность укладки слоев для наиболее плотноупакованных плоскостей (111) в этой структуре – ABCABC. Кристаллическая структура сфалеритной фазы GaN показана на рисунке 2.



Рис. 2. Кристаллическая структура сфалеритной фазы GaN вдоль различных направлений: (a) [100], (b) [110], (c) [111] [8].

В обеих фазах отсутствует центр пространственной инверсии, которым характеризуются, например, полупроводниковые кристаллы со структурой алмаза (кремний, германий).

#### 1.1.2. Зонная структура GaN и спектры фотолюминесценции

Нитрид галлия как со структурой сфалерита, так и со структурой вюрцита является прямозонным полупроводником. Зонные структуры GaN показаны на рисунке 3. Ширина запрещенной зоны в *c*-GaN равна 3,2 эB, в *w*-GaN – 3,39 эB [9], в связи с чем нитрид галлия следует классифицировать как широкозонный полупроводник.



Рис. 3. Зонная структура GaN со структурой сфалерита (а) и со структурой вюрцита (б) при 300 К [10].

В работе [11] исследованы спектры фотолюминесценции (ФЛ) высококачественных эпитаксиальных слоёв GaN, выращенных на сапфировых подложках методом металлорганической газофазной эпитаксии МОГФЭ. В спектрах низкотемпературной (~10 K) ФЛ эпитаксиальных слоёв GaN, выращенных на *c*-срезах сапфира, обычно наблюдаются линии свободных экситонов *A* и *B*, а также экситона *A*, связанного с нейтральной примесью ( $D^0X$ ) при 3,502, 3,509 и 3,496 эВ, соответственно (рис. 4).



Рис. 4. Спектр ФЛ (14 К) эпитаксиального слоя GaN, выращенного на подложке сапфира. Мощность фотовозбуждения: 31 мВт. На вставке: линия краевой ФЛ GaN (14 К). Мощность фотовозбуждения: 3,1 мВт [11].

Исследования зависимости интенсивности ФЛ от интенсивности фотовозбуждения [11] показали, что при температурах ~ 10 К доминирующим механизмом ФЛ в GaN является рекомбинация экситонов, связанных на нейтральных донорах. В диапазоне температур 10-100 К доминирует рекомбинация свободных экситонов, а при T > 375 К – межзонная излучательная рекомбинация электронов и дырок. В диапазоне температур 100–375 К имеет место как экситонная, так и межзонная рекомбинация.

В спектрах ФЛ эпитаксиальных слоёв GaN, выращенных на *с*-срезе сапфира, также проявляются широкие линии при 3,300 эВ, сопровождаемые LO-фононными репликами, отстоящими на 91 мэВ, которые связаны с

рекомбинацией донор-акцептор (DAP), а также с рекомбинацией свободных электронов на акцепторы (e-A). Данные лини составляют так называемую ультрафиолетовую полосу люминесценции (UVL) [12].

Существовало предположение, что рост GaN на *R*-срезе сапфировых подложек увеличит выход электролюминесценции светодиодов вследствие устранения эффектов спонтанной поляризации и пьезоэлектрического эффекта в квантовых ямах в активной области [13,14]. Однако, в отличие от слоёв GaN, выращенных на *c*-срезе, слои GaN, выращенные на *R*-срезе, характеризуются повышенной концентрацией дефектов упаковки в базовой плоскости (0001) (BSFs) вследствие изначальной анизотропии плоскости роста [15].

Дефекты упаковки в слоях GaN являются излучательными центрами. Для спектров низкотемпературной (~10 K) ФЛ эпитаксиальных слоёв GaN, выращенных на *R*-срезе сапфира методом МОГФЭ (рис. 5), также типичны линии свободных экситонов при 3,494 эВ и экситонов, связанных на нейтральных донорах  $D^0X$  при 3,484 эВ. Кроме того, в них наблюдаются линии, связанные с дефектами упаковки (BSF) при 3,443 эВ [16,17], являющиеся специфической особенностью слоёв GaN, выращенных на сапфировых подложках с ориентацией, отличной от *c*-среза, доминирующей при низких температурах.

Широкие линии голубой (BL) и жёлтой (YL) люминесценции при 2,85 эВ и 2,1 эВ связывают с переходами с мелких доноров (при низких температурах) или из зоны проводимости на глубокие акцепторные центры, связанные с примесями Zn<sub>Ga</sub> и комплексами V<sub>Ga</sub> (например, V<sub>Ga</sub>–O–N или V<sub>Ga</sub>–Si–N) [12].



Рис. 5 - Типичные спектры ФЛ (9 К) эпитаксиального слоя GaN, выращенного на подложке сапфира (*R*-срез) методом МОГФЭ. На вставке: спектры ФЛ, измеренные при различных температурах [11].

Кроме линий краевой, экситонной и УФ-полосы ФЛ в GaN наблюдаются линии примесной ФЛ, связанные с глубокими центрами, интенсивность которых может значительно превосходить интенсивность краевой ФЛ (рис. 6 *a*). В [18] исследованы спектры *примесной ФЛ* в слоях GaN со структурой вюрцита, выращенных методом МОГФЭ на подложках сапфира (0001) (*c*-срез).



Рис. 6. Спектры ФЛ (300 К) пяти образцов GaN с различной интенсивностью линии примесной ФЛ относительно интенсивности краевой линии (а); схема механизма примесной ФЛ в GaN (б) [18].

Совместным применением методов спектроскопии ФЛ и поверхностной фотоЭДС было установлено, что известная «жёлтая» линия примесной ФЛ в GaN с длиной волны максимума  $\approx$  560 нм при 300 К [19] обусловлена захватом электрона из зоны проводимости или с мелких донорных уровней на глубокий с акцепторный уровень относительно широким энергетическим распределением, максимум которого лежит на  $\approx 2.2$  эВ (при 300 K) ниже края зоны проводимости (рис. 6 б). Из анализа корреляций между интенсивностью линий примесной ФЛ и величиной поверхностной фотоЭДС в полосе примесной фоточувствительности авторами [18] был сделан вывод, что глубокие центры, которыми обусловлена желтая линия ФЛ в GaN, локализованы преимущественно на поверхности эпитаксиальных слоёв. Авторы [18] приводят оценку поверхностной плотности данных состояний  $\sim 10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .

# 1.2. Методы выращивания высококачественных пленок GaN на подложках кремния

Поскольку в естественных условиях объемные кристаллы нитрида галлия не встречаются, основным подходом для получения кристаллического GaN является гетероэпитаксия. Инновационная технология выращивания высококачественного GaN на сапфировой подложке с использованием низкотемпературного буферного слоя AlN была предложена Акасаки и коллегами [20]. Позднее было изучено большое количество материалов для гетероэпитаксии GaN, включая изоляционные оксиды металлов, металлы, нитриды металлов и другие полупроводники [8].

Свойства и качество пленки GaN в первую очередь определяются подложкой, на которую он осаждается. Чаще всего соответствие постоянных решеток является основным критерием определения пригодности материала в качестве подложки для эпитаксии GaN. На практике оказывается, что кристаллическая структура, чистота поверхности, состав, реакционная способность, химические, тепловые и электрические свойства, также важны для определения пригодности определенного материала в качестве подложки,

поскольку они в значительной степени влияют на результирующие свойства эпитаксиального слоя, иногда неожиданным образом. Используемая подложка определяет ориентацию кристалла, полярность, политип, морфологию поверхности, деформацию и концентрацию дефектов пленки GaN.

Влияние подложки на полярность и поляризацию эпитаксиальных слоев нитридов III группы особенно важно. От полярности зависят условия, необходимые для высококачественной эпитаксии, и химическая активность. Так как, подложка задает полярность кристалла, величину и характер напряжений в эпитаксиальных слоях, то она определяет степень поляризационного эффекта.

На подавляющем большинстве изученных подложек удается вырастить GaN с ориентацией [0001]. Однако интерес к эпитаксиальным слоям GaN с другими ориентациями возрастает, в связи с возможностью устранения эффектов поляризации. Такие эффекты могут быть неблагоприятными для некоторых оптоэлектронных устройств, приводя к красным сдвигам в спектрах фотоэмиссии. Кроме того, пьезоэлектрические эффекты в квантовых ямах могут вызывать пространственное разделение электронов и дырок, тем самым снижая эффективность рекомбинации [21].

Гетероэпитаксиальный рост GaN, сопровождается рядом проблем:

- несоответствие постоянной решетки в латеральной плоскости приводит к высоким плотностям дислокаций (особенно краевых), вызывающих высокие токи утечки, короткие времена жизни неосновных носителей, снижение теплопроводности слоя, быструю диффузию примесей;
- несоответствие постоянной решетки в вертикальной плоскости приводит к формированию антифазных границ, инверсионных границ доменов;
- несоответствие коэффициентов теплового расширения (КТР) приводит к термически индуцированному напряжению в пленке и подложке;

- 4) плохая теплоотдача ввиду низкой теплопроводности GaN;
- 5) различия химического состава эпитаксиальной пленки и подложки приводят к автолегированию, возникновению поверхностных электронных состояний за счет наличия оборванных связей на гетерогранице, а также плохому смачиванию подложки растущей пленкой.

Среди предлагаемых технологий роста нитридов особенно привлекательным является изготовление фотонных устройств на подложках кремния. Данный подход обладает несколькими преимуществами, такими как более низкая стоимость исходной подложки, наличие пластин большего размера для крупносерийного производства и интеграции фотонных устройств с электронными на основе Si, что обеспечивает низкую стоимость изготовления гибридных устройств.

Несмотря на то, что за последнее десятилетие был достигнут значительный прогресс в области использования структур GaN на Si для создания устройств, таких как светодиоды, транзисторы с высокой подвижностью электронов, применимых в радиочастотных усилителях и мощных электронных устройствах переключения [22], реализация роста высококачественных пленок GaN на кремнии остается большим препятствием для их коммерциализации.

Существуют три основные проблемы роста GaN на кремнии. Во-первых, проплавы из-за реакции между галлием и кремнием при высокой температуре; во-вторых, высокая плотность дислокаций в эпитаксиальных слоях, вызванная большим рассогласованием решетки между GaN и кремниевой подложкой; втретьих, большое напряжение слоев из-за рассогласования КТР. Для решения этих проблем и роста высококачественных пленок нитридов III группы методом MOC-гидридной эпитаксии используются несколько технологических подходов.

#### 1.2.1 Затравочные слои и борьба с проплавами

Кремний является гетероподложкой для роста материалов на основе GaN. Из-за большого рассогласования постоянных решеток GaN и подложки до роста слоя GaN необходимо осадить так называемый затравочный слой. В качестве затравочного слоя для роста материалов на основе GaN на сапфировой подложке обычно применяется низкотемпературный GaN. Однако, нитрид галлия нельзя выращивать непосредственно на кремниевой подложке, потому что аммиак может легко реагировать с поверхностью кремния с образованием тонкого аморфного слоя Si<sub>x</sub>N<sub>v</sub> [23] на поверхности подложки при высокой температуре роста, который непригоден для последующего роста нитридного слоя [24,25]. С другой стороны, галлий также может взаимодействовать с кремнием при высокой температуре [26]. Сильная и быстрая реакция сопровождается травлением и разрушением подложки и слоя, что приводит к проплавам и росту поликристаллического GaN [27,28]. Эта реакция протекает только при повышенных температурах роста зародышевого слоя и отсутствует при низких, даже когда GaN выращивается непосредственно на Si. Чтобы инициировать рост GaN на Si обычно используется затравочный буферный слой, не содержащий Ga. Наилучшим образом для использования в качестве буферного слоя подходит AlN. Хорошее покрытие AlN поверхности подложки Si позволяет не только способствует предотвратить проплавы, но И последующему росту качественного слоя GaN из-за малого рассогласования решеток AlN и GaN [23]. Более того, по сравнению с Si атомы Al и N связываются гораздо легче, что позволяет избежать образования аморфного слоя Si<sub>x</sub>N<sub>v</sub>. В 1999 году Ishikawa и др. [29] сообщали о получении высококачественной пленки GaN с зеркальной и свободной от трещин поверхностью с использованием высокотемпературного буферного слоя AlN и слоя AlGaN методом эпитаксии из металлорганических соединений (МОС-гидридной).

Перед ростом буферного слоя AlN обычно предварительно осаждают на поверхность кремниевой подложки несколько монослоев Al, что, как

полагают, обеспечивает условия перехода от островкового к двумерному росту пленки AlN. Это очень важно для последующего роста высококачественного GaN, как при молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [23,30,31], так и в МОС-гидридной [32,33,34].

Толщина буферного слоя AIN сильно влияет на напряжения и кристаллическое совершенство слоев GaN [35,36,37]. Постоянная решетки AlN меньше, чем у GaN, поэтому в GaN, выращенном на AlN, будут возникать напряжения, сжимающие способные компенсировать растягивающее напряжение co стороны подложки [29]. Результаты большинства исследований подтверждают, что толстые (>100 нм) буферные слои AlN (AlGaN) более эффективны для достижения высокого качества слоев GaN на Si [38,39,40]. Нитрид галлия с AlN-буфером толщиной 150 нм имеет более гладкую поверхность, более высокое качество кристаллической структуры и меньшую плотность трещин, чем структуры с буфером AlN 100 или 50 нм [40]. Однако результаты работы [35] свидетельствуют об обратном: пленки GaN, выращенные на тонком (~ 10 нм) буферном слое AlN, демонстрируют лучшее кристаллическое качество и меньшие растягивающие напряжения, чем на толстом. Данное противоречие указывает на то, что влияние толщины AlN на качество слоя GaN, выращенного на подложке Si, существенно зависит от условий роста последующих слоев. Помимо AlN в качестве буферного слоя использовались и другие материалы [41], но полученные результаты свидетельствуют о том, что AlN наилучшим образом подходит для роста GaN на Si.

## 1.2.2. Подавление дислокаций и компенсация механических напряжений в эпитаксиальном слое GaN

Большие механические напряжения в материалах на основе GaN обусловлены рассогласованием КТР между эпитаксиальным слоем и Si подложкой, что приводит к большому изгибу пластины и образованию трещин во время охлаждения выращенных структур. Данная проблема усугубляется с увеличением толщины эпитаксиального слоя и размера пластины. В

дополнение к этому GaN, выращенный на кремнии, имеет высокую плотность прорастающих дислокаций (краевые, винтовые и их комбинация), вызванных большим несоответствием решеток двух материалов.

Некоторые технологические достижения в области роста толстых эпитаксиальных слоёв (> 3 мкм) и материалов на основе GaN на больших кремниевых пластинах (> 6 дюймов) обобщены в работе [22]. Чтобы подавить дислокации, a также компенсировать механические напряжение В эпитаксиальном слое GaN используются различные промежуточные слои, на эффективно заблокированы гетерограницах которых могут быть прорастающие дислокации: высокотемпературный буферный слой AlN [35], обогащенный Ga буферный слой GaN [42], градиентные слои AlGaN [43,44], сверхрешетки AlN/GaN [45,46,47], низкотемпературный AlN [48,34], in situ  $Si_xN_v$  [49,50].

В работе Yoshida и др. [51] приводится сравнение эффективности использования градиентной структуры AlGaN (I), сверхрешетки AlN/GaN (II) и слоя низкотемпературного AlN (III) для подавления дислокаций. Показано, что все три типа структур позволяет получить гладкую и свободную от трещин поверхность эпитаксиального слоя нитрида галлия на кремниевой подложке. Из ПЭМ-снимков (рис. 7) видно, что структура (I) (рис. 7а) имеет относительно большую плотность дислокаций по сравнению с двумя другими. Самая низкая плотность дислокаций (менее 1,5·10<sup>9</sup> см<sup>-2</sup>) была в структуре (III) (рис. 7с), полученной путем вставки тройной прослойки AlN в буферный слой GaN. Это указывает на то, что введение AlN наиболее эффективно подавляет дислокации.



Рис. 7. Снимки поперечной структуры систем AlGaN/GaN, выращенных на Si с различными буферными слоями: градиентный буфер AlGaN (a), сверхрешетка GaN/AlN (b), буфер, состоящий из слоев низкотемпературного AlN и толстых слоев GaN (c) [51].

Обычно, чтобы наиболее эффективно уменьшить плотность дислокаций и увеличить критическую толщину слоя GaN, используют комбинацию из несколько типов буферных слоев и структур.

Другим способом выращивания толстых слоев GaN без образования трещин является структурирование подложки путем маскирования или травления её или буферного слоя. Рост GaN на структурированной поверхности Si-подложки может уменьшить кривизну цельной пластины и частично уменьшить напряжения в эпитаксиальных слоях за счет селективного роста.

Идея подхода состоит не в том, чтобы полностью избежать трещин, а в том, чтобы направлять их в замаскированные или вытравленные части подложки Si. Это можно сделать, когда размер рисунка, меньше среднего трещинами. Простейшим способом расстояния между селективного GaN Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> SiO<sub>2</sub> наращивания является формирование сетки или непосредственно на кремниевой подложке. Обычно на поверхности маскирующего слоя наращивания или не происходит вовсе или наблюдается только рост поликристаллических слоев. В работах [32,52] представлены результаты селективного эпитаксиального выращивания структур для создания устройств на основе GaN на кремниевой подложке маскированной сеткой из SiO<sub>2</sub> (рис. 8). В 2001 году Dadgar и др. [53] сообщили о создании светоизлучающих структур на основе GaN с эпитаксиальным слоем толщиной 3,6 мкм, рисунок на которых формировался за счет нанесения сетки из  $Si_x N_v$ на предварительно осажденный тонкий слой GaN.



Рис. 8. Микроскопическое изображение пленки GaN на кремнии [52]. Подложка со вскрытыми в SiO<sub>2</sub> квадратными окнами размером 200×200 мкм.

Еще один технологический подход, позволяющий реализовать селективное наращивание GaN – предварительное травление канавок на

поверхности подложки Si на глубину, достаточную для того, чтобы избежать образования на подложке сплошной пленки [54].

#### 1.3. Наноразмерные структуры на основе GaN

В последние годы велась активная работа в области создания гетероструктур на основе GaN, в том числе с квантовыми ямами (КЯ), для реализации сине-зеленых светоизлучающих диодов И лазеров [55]. Квантоворазмерные структуры на GaN привлекают внимание с точки зрения потенциального применения создания светодиодов [56]. ИХ для высокоскоростных транзисторов с полевым эффектом, УФ-фотодетекторов и электронных устройств [57,58]. Интерес высокотемпературных К низкоразмерным структурам обусловлен их уникальными физическими свойствами. Для полупроводниковых НС эффективная ширина запрещенной зоны начинает зависеть от размера, когда хотя бы в одном из направлений он становится сравним с радиусом экситона Бора. Радиус экситона Бора – это котором энергия электронно-дырочных пар при (экситонов) размер, расщепляется на дискретные состояния, что приводит к квантовому ограничению [59]. Для GaN радиус экситона Бора составляет 2,8-11 нм [60,61,62], в то время как для Si эта величина ~ 2,2 нм [63]. Для изоляторов, таких как Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, которые имеют ширину запрещенной зоны более 5 эВ, радиус Бора будет очень малым, схожим по размеру с элементарной ячейкой.

Полупроводниковые нанокомпозиты могут быть образованы широким спектром способов, включая молекулярно-лучевую эпитаксию, атомное пучковое осаждение, испарение или осаждение из раствора. Однако эти методы допускают ограниченный контроль над размером и однородностью ансамблей нанокристаллов [64,65,66,67,68,69,70], что зачастую связано с их агломерацией.

#### 1.3.1. Одномерные наноструктуры на основе GaN

Одномерные структуры на основе GaN имеют потенциал для применения в сфере производства цветных панелей дисплеев и электронных

устройств с высокой скоростью миграции электронов [71,72]. Ранее было разработано несколько технологических подходов синтеза одномерных GaN структур, таких как реакция с углеродной нанотрубкой [73], метод роста на основе шаблонов [74], прямая реакция металлического Ga с NH<sub>3</sub> [75], аммонизация пленки Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [76,77] и метод сублимации [78].

Наиболее широко исследован метод аммонизации пленок  $Ga_2O_3$ , полученных методом магнетронного осаждения материала пленки на Siподложку, покрытую слоем каталитического материала [79]. Использование катализаторов позволяет существенно повысить качество и плотность нанопроволок GaN. В качестве каталитических материалов для роста нанопроволок GaN, используются слои переходных металлов (Ti, V, Cr, Co, Nb, Mo, Ta, Tb), диэлектрические слои типа MgO, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, BN, ZnO и допирующие слои Mg. Выбор каталитического слоя в наибольшей степени определяет свойства синтезированных систем.

В ходе аммонизации на поверхности подложки растут нанопроволоки GaN кристаллической структурой вюрцита (рис. 9). Полученные С наноструктуры обладают хорошими люминесцентными свойствами в области 360 нм (краевая люминесценция объемного GaN). Диаметр нанопроволок составляет десятки нанометров, что превышает радиус экситона Бора в GaN, вследствие чего квантово-размерные эффекты в такого рода структурах не проявляются. Однако управлять физическими свойствами нанопроволок можно, воздействуя на атомную структуру поверхности, границы зерен и структурные дефекты. Например, тепло- и электропроводность нанопроволок значительно уменьшаются в результате рассеяния электронов/фононов, происходящих на границах зерен.



Рис. 9. РЭМ-снимки GaN нанопроволок при различном увеличении (а). ВРПЭМ-снимок решетки нанопроволки GaN (б). На вставке рисунка б приведена картина нанодифракции от соответствующей области. Межплоскостное расстояние 0.242 нм близко к значению расстояния между плоскостями {101} гексагонального GaN. [77].

Свойства нанопроволок на основе GaN по-прежнему изучены довольно плохо, а практическое применение подобного рода структур ограничено техническими трудностями их последующей обработки.

# 1.3.2. Структуры с самоорганизованными квантовыми точками GaN/Al(Ga)N

Одним из наиболее распространённых методов получения квантовых точек (КТ) GaN в широкозонных полупроводниковых матрицах является использование процесса самоформирования в ходе эпитаксиального наращивания GaN на AlN или Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N [80]. Самоформирование КТ при этом происходит по так называемому механизму Странского-Крастанова. Наиболее часто для выращивания самоформирующихся КТ GaN/Al(Ga)N используется метод МЛЭ [81,82,83]. Также для получения КТ GaN использовался метод импульсного лазерного осаждения ИЛО Ga в потоке молекулярного азота N<sub>2</sub> [84] и химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) [85].

В большинстве опубликованных к настоящему времени работ по исследованию самоформирующихся КТ GaN/Al(Ga)N они имели структуру вюрцита. В [81,86] сообщалось о получении КТ GaN/AlN со структурой сфалерита. Для КТ GaN/Al(Ga)N со структурой вюрцита характерной формой является усечённая шестигранная пирамида (рис. 10 а), со структурой сфалерита – усечённая четырёхгранная пирамида (рис. 10 b) [80].



Рис.10. Типичные формы КТ GaN/Al(Ga)N: (a) – структура вюрцита; (b) – структура сфалерита [80].

В [80] были рассчитаны огибающие волновых функций и энергии квантово-размерных электронных и дырочных состояний в КТ GaN/Al(Ga)N со структурой вюрцита и сфалерита. Независимые уравнения Шрёдингера для электронов и дырок решались в однозонном приближении для электронов и в трёхзонном – для дырок. Спин-орбитальным взаимодействием для дырок пренебрегали. Учитывались неоднородные упругие напряжения и связанное с ними пьезоэлектрическое поле в точках, а также кулоновское взаимодействие электронов и дырок. Расчёты показали, что в КТ GaN/AlN со структурой вюрцита пьезоэлетрическое поле вызывает значительный перекос зон в направлении вертикальной оси КТ (ось Z, рис. 10 а), так что электрон локализован вблизи вершины КТ, а дырка – у основания. В то же время, в КТ GaN/AlN со структурой сфалерита влияние пьезополя выражено значительно слабее (рис. 10 в).



Рис. 10. Расчётные профили зоны проводимости и валентной зоны вдоль вертикальной оси (ось Z) (a, в) и вдоль основания (ось X) на высоте z = 0,25 нм над поверхностью смачивающего слоя (б, г) КТ GaN/AlN высотой H = 3 нм со структурой вюрцита (a, б) и сфалерита (в, г), рассчитанные с учётом упругих напряжений и пьезоэлектрического поля (сплошные линии). Штрихпунктирные без учёта напряжений линии то же упругих И пьезоэлектрического поля. Штриховые линии – уровни энергии основных размерно-квантованных состояний электронов и дырок в КТ [80].

Энергии размерного квантования основных состояний электронов и дырок в КТ GaN/AlN со структурой вюрцита быстро убывают с увеличением высоты КТ *H*, в отличие от КТ GaN/Al<sub>0,15</sub>Ga<sub>0,85</sub>N со структурой вюрцита и GaN/AlN со структурой сфалерита (рис. 11). Данный эффект связан с тем, что величина пьезоэлектрического потенциала увеличивается пропорционально высоте КТ.



Рис.11. Расчётные зависимости энергий основных размерноквантованных состояний электронов и дырок в КТ GaN/Al(Ga)N от высоты КТ H для трёх различных типов КТ: GaN/AlN и GaN/Al<sub>0,15</sub>Ga<sub>0,85</sub>N со структурой вюрцита и GaN/AlN со структурой сфалерита [80].

В [82] исследованы зависимости спектров ФЛ самоформирующихся КТ GaN/Al<sub>0,2</sub>Ga<sub>0,8</sub>N, выращенных методом МОГФЭ, от размера КТ и от температуры измерения. Для того чтобы стимулировать переход от двумерного к трехмерному росту, перед осаждением GaN на поверхность Al<sub>0,2</sub>Ga<sub>0,8</sub>N осаждался Si. Смачивающий слой GaN при таком режиме нуклеации КТ GaN/AlN отсутствовал. Было обнаружено увеличение энергий максимумов ФЛ от КТ GaN с уменьшением их размеров (рис. 12 а), связанное с эффектом размерного квантования энергии носителей заряда в КТ GaN. Также было установлено (рис. 12 б), что энергия связи экситона в КТ возрастает с уменьшением их размеров вследствие квантового ограничения потенциальным барьером на гетерограницах КТ.



Рис.12. (а) – спектры ФЛ (80 К) самоформирующихся КТ GaN/Al<sub>0,2</sub>Ga<sub>0,8</sub>N со структурой вюрцита различных размеров (высота/диаметр основания); (б) – зависимость энергии связи экситонов в КТ GaN/Al<sub>0,2</sub>Ga<sub>0,8</sub>N со структурой вюрцита от размеров КТ, нормированных на боровский радиус свободного экситона в GaN [82]. Точки – эксперимент; сплошная линия – расчёт по модели.

В [87] исследованы температурные зависимости спектров микро-ФЛ, а также зависимости спектров микро-ФЛ от интенсивности накачки индивидуальных КТ GaN/AlN со структурой сфалерита, выращенных на искусственных подложках AlN/3C-SiC методом капельной эпитаксии [88].

Экситонная фотолюминесценция наблюдалась вплоть до комнатной температуры (рис. 13 а). При низких температурах и повышенных интенсивностях накачки наблюдались также биэкситонные пики ФЛ (рис. 13 б). Было получено время спада ФЛ < 300 пс, что хорошо согласуется с результатами расчётов [80].

В [85] исследованы спектры микро-ФЛ индивидуальных КТ GaN/AlN со структурой вюрцита, выращенных методом МОС-гидридной эпитаксии на подложках 6H-SiC. Было обнаружено, что биэкситон в КТ GaN/AlN со структурой вюрцита имеет отрицательную энергию связи (рис. 14), в отличие от КТ GaN/AlN со структурой сфалерита [87]. Обнаруженный эффект связывается авторами [85] с влиянием сильного пьезоэлектрического поля в КТ GaN/AlN со структурой вюрцита.



Рис. 13. Зависимость спектров микро-ФЛ индивидуальных КТ GaN/AlN со структурой сфалерита от температуры (а) и от мощности фотовозбуждения (б) [87].



Рис. 14. Спектры микро-ФЛ (3,5 К) индивидуальных КТ GaN/AlN со структурой вюрцита, измеренные при различной мощности накачки. На вставке: зависимости интегральной интенсивности экситонного (X) и биэкситонного (XX) пиков микро-ФЛ КТ от мощности накачки [85].

В заключении следует отметить, что все достигнутые в данном направлении успехи относятся к структурам, изготовленным на исходных подложках SiC и сапфира. Технологических подходов роста KT GaN на подложках кремния на момент написания работы представлено не было.

1.3.3. Структуры с нанокристаллами GaN в матрицах, совместимых с кремнием

Изучение нанокристаллов GaN на протяжении долгого времени было затруднено из-за отсутствия методов синтеза высококачественных кристаллических включений нитрида галлия вследствие очень низкой реакционной способности между Ga и N, возникновения паразитных реакций и тенденции GaN к термическому разложению и сублимации [89]. Большинство методов обработки не позволяют получать нанообъекты достаточно малых размеров для наблюдения квантово-размерного эффекта. Рост по механизму Странского-Крастанова используется для образования наноструктур диаметром до 10 нм [90,91,92], но этого достаточно для размерного квантования только в материалах с большими радиусами экситона Бора, такими как InAs (30 – 34 нм) [93,94]. В случае роста по механизму Странского-Крастанова минимальный размер наноструктур ограничен деформацией несоответствия между пленкой и подложкой [95,96]. Хотя «капельная эпитаксия» квантовых точек не ограничена деформацией несоответствия [97], по имеющимся данным наименьший размер НС на основе также составляет ~ 10 нм [98,99,100]. Создание наноструктур GaN посредством ионно-лучевого синтеза может быть использовано для синтеза HC менее 5 нм [101,102], размером потенциально обеспечивающих возможность для возникновения квантово-размерных эффектов в материалах с малыми радиусами экситона Бора, такими как Si и GaN.

Впервые НК GaN были синтезированы методом имплантации ионов N<sup>+</sup> с энергией 50 кэВ в GaAs [103]. В зависимости от дозы ионов N<sup>+</sup> авторы работы получали случайно ориентированные включения либо сплошные скрытые слои кубической или гексагональной фазы нитрида галлия (рис. 15).
Перспективность данного подхода обусловлена рядом обстоятельств [104]: поскольку GaN термодинамически более устойчив, чем GaAs (теплоты образования  $\approx$  -109,5 кДж·моль<sup>-1</sup> и -81,5 кДж·моль<sup>-1</sup>, соответственно), то ожидается, что а) введение атомов N в GaAs приведет к обмену N–As и образованию GaN; б) замена атомов As на N облегчается тем, что As является более летучим, чем Ga, и имеет тенденцию выходить из GaAs при термическом отжиге; в) ионная имплантация позволяет ввести в GaAs количество атомов N, значительно превышающее предел их растворимости.



Рис. 15. ВРПЭМ-снимок, иллюстрирующий сосуществование гексагональной ( $\alpha$ ) и кубической ( $\beta$ ) фаз GaN в одном нанокристалле, в образце, имплантированном атомами азота дозой 1,5·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>, отожженном при 950 °C в течение 40 мин. Интерфейс между фазами  $\alpha$  и  $\beta$  GaN обозначен стрелками [103].

Результаты исследований структурных, оптических и транспортных свойств подобных систем приводятся, например, в работах [104,105,106,107,108,109,110].

В работе [102] сообщается о синтезе НК GaAsN (рис. 16) путем имплантации ионов азота (энергия 100 кэВ, доза  $5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>) в эпитаксиальные пленки GaAs и последующего БТО при различных условиях. Эти кристаллы нанометрового размера обладают симметрией и параметрами решетки, аналогичными GaN со структурой сфалерита. Средний размер кристаллитов увеличивается с температурой отжига, при этом их объемная доля остается постоянной. Предполагается, что процесс роста идет по механизму диффузии атомов N или As по вакансиям галлия. В спектре фотолюминесценции отожженных образцов наблюдался пик излучения на 1,27 эВ, по-видимому, связанный с наноструктурами GaAsN. Уменьшение ширины запрещенной зоны этих НК по отношению к GaN (~3,4 эВ) и GaAs (~1,5 эВ), связывается авторами [102] с наличием около 4 ат.% As в составе НК GaN.



Рис. 16. ВРПЭМ-снимок образца, отожженного при 800 °С, с кристаллитами GaAsN, обозначенными стрелками [102].

В работе [101] детально рассмотрены этапы зарождения НК GaN со структурой сфалерита и вюрцита в GaAs, подвергнутом ионной имплантации азота и последующему термическому отжигу. Анализ зависимости радиуса НК GaN от условий БТО (рис. 17) позволяет оценить влияние размера зародышей на их структуру. Максимальный размер зародышей GaN со структурой сфалерита,  $r_{max}$ , при отжиге составляет ~1,75 нм. Поскольку при БТО не наблюдается вюрцитной фазы GaN, предполагается, что  $r_{max}$  при таких условиях отжига оказывается меньше радиуса  $r_{trans}$ , необходимого для преобразования структуры зародышей в вюрцитную. С другой стороны, вюрцитный GaN наблюдался в условиях печного отжига при температуре 650 °C; таким образом, вероятно, в ходе печного отжига, ввиду его продолжительности, размер зародышей НК успевает превысить  $r_{trans}$ , который по оценкам авторов работы находится в диапазоне от 5 до 10 нм.



Рис. 17. Зависимость радиуса НК GaN от условий отжига GaAs:N [109]. Размер НК увеличивается с ростом температуры БТО от 650 до 800 °C, достигая максимального значения  $r_{max} \sim 1,75$  нм (показано пунктирной линией). В случае печного отжига размер НК значительно больше  $r_{max}$ . *а* из [107], *b* из [103].

Диаграмма преобразования в зависимости от температуры и времени, описывающая зарождение сфалеритной фазы GaN и её последующее превращение в вюрцитную приведена на рис. 18. В ходе БТО в течении 30 с при 650 °C начинается зарождение сфалеритной фазы GaN (состояние системы обозначено  $f_1$ ). При охлаждении образца до комнатной температуры GaAs кристаллизуется в виде поликристаллов. В ходе БТО при 750 °C зарождение сфалеритной фазы GaN начинается приблизительно через 20 с, а по истечении 30 с происходит структуризация 100% зародышей (состояние системы обозначено  $f_2$ ). В случае печного отжига в течении 10 мин при 650 °C, наблюдается вюрцитная фаза GaN, и последующее охлаждение до комнатной температуры не приводит к образованию поликристаллического GaAs.



Рис. 18. Фазовая диаграмма формирования сфалеритной и вюрцитной фаз GaN [109]. Треугольниками обозначены условия, при которых экспериментально установлено зарождение вюрцитной фазы.

В работах К. Kuriyama и др. [111] сообщается о синтезе кристаллических включений вюрцитной фазы GaN посредством имплантации ионов азота (140 кэВ, 3·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>) в слои GaP (100) при 400 °C и последующего печного отжига при 950 °C (20 мин.) или БТО при 1000 °C (15 сек.).

Одной из первых работ по синтезу НК GaN в диэлектрических матрицах с помощью ионной имплантации можно считать статью J.A. Wolk и др. [112]. В данной работе обсуждаются результаты последовательной имплантации в сапфир ионов N<sup>+</sup> (энергия 47 кэВ, доза 6·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>) и Ga<sup>+</sup> (энергия 200 кэВ, доза

6·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>) с последующим отжигом при температурах от 800 до 1200 °C. На основании результатов ПЭМ (рис. 19) показано, что при температуре отжига 1000 °C в образце формируется кристаллическая фаза GaN, которая концентрируется в небольших областях диаметром от 1 до 5 нм, Данные результаты авторы ассоциируют с НК GaN. В спектрах фотолюминесценции имеется пик, соответствующий экситонам, локализованным на дефектах поверхностей НК. Квантово-размерных сдвигов в спектрах ФЛ зафиксировать не удалось.



Рис. 19. ПЭМ-снимок в режиме нанодифракции (НД) имплантированного образца сапфира, отожженного при 1000 °С в течении 60 мин [112].

В работах Е. Borsella и др. [113,114,115] проводилась последовательная имплантация ионов Ga<sup>+</sup> и N<sup>+</sup> в аморфный диоксид кремния, кристаллический кварц и сапфир при энергиях 120 и 30 кэВ соответственно. Дозы имплантации галлия и азота варьировались в интервале от  $5 \cdot 10^{16}$  до  $10^{17}$  см<sup>-2</sup> и от  $4 \cdot 10^{16}$  до  $1,2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>, для Ga<sup>+</sup> и N<sup>+</sup> соответственно.

При анализе фотоэлектронных и оже-пиков на спектрах, полученных методом РФЭС, от имплантированных пленок аморфного SiO<sub>2</sub> установлено [113], что в отсутствии отжига имплантированный Ga находится в состояниях металлического галлия, оксида и оксинитрида галлия, а N преимущественно

связан с кремнием. В качестве примера на рисунке 20 показана линия Ga *LMM*, записанная при исследовании образца имплантированного диоксида кремния.



Рис. 20. Линия Ga *LMM*, записанная на различных глубинах травления образца имплантированного диоксида кремния. Пики с кинетической энергии  $\approx 1068,0$  эВ и  $\approx 1062,0$  эВ соответствуют металлическому Ga, и оксидам/оксинитридам Ga соответственно. Пик вблизи 1064,5 эB, соответствующий GaN, в явном виде не выявлен [113].

Комплексные исследования методами ПЭМ и электронной спектроскопии [114] подтверждают образование на глубине до 70 нм крупных (~ 5 нм) аморфных кластеров металлического галлия и оксида/оксинитрида галлия, а на бо́льших глубинах очень малых (~ 5 нм) кластеров оксида галлия. На аналогичном образце, имплантированном более высокими дозами Ga<sup>+</sup> и N<sup>+</sup> наблюдается также дополнительный эффект, вызванный высокодозной имплантацией [116] – появление больших пустот с диаметром от 20 до 50 нм, вызывающие локализованное набухания поверхности.

Отжиг образцов на основе сапфира в атмосфере азота или аргона при температурах до 1200°С не приводил к образованию НК GaN. В ходе отжига происходила рекристаллизация дефектного слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с образованием галийсодержащих включений. Добавление небольшого количества H<sub>2</sub> (~ 4 %) в N<sub>2</sub> при отжиге, не оказывает значительного влияния на результат. Ситуация меняется после проведения отжига имплантированных образцов в NH<sub>3</sub> при 900°С. Анализ ПЭМ-снимков образца сапфира, подвергнутого высокодозной

имплантации, показывает образование НК GaN после аммонизации. На глубинах вплоть до области 30 нм присутствуют очень мелкие сферические кристаллические кластеры GaN размером около 2-3 нм. На бо́льших глубинах в аморфной матрице Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обнаружены более крупные кластеры размером до 20 нм (иногда неправильной формы и поликристаллические). Методом нанодифракции установлено, что постоянные решеток в НК соответствуют вюрцитной фазе GaN. Методом РФЭС подтверждено, что подавляющая часть имплантированного азота связана с галлием.

Отжиг в атмосфере NH<sub>3</sub> образца кварца сопровождается полной аморфизацией матрицы в области залегания имплантированых примесей и высокодозной образованием пустот за счет имплантации (рис. 21). Нанокластеры, близкие по форме к сферическим, присутствуют на глубинах до 90 нм от поверхности. Их размеры распределены в широких пределах от 5 до 80 нм со средним диаметром 16 нм, как показано на рис. 21с. Методом нанодифракции нанокластеры были идентифицированы как беспорядочно ориентированные кристаллы вюрцитной фазы GaN. Крупнейшие кластеры поликристаллическую структуру по-видимому, имеют И, заполняют некоторые из пустот в матрице. На глубинах от 90 до 140 нм наблюдается область, содержащая очень маленькие кластеры. Вероятно, они представляют собой оксиды или оксинитриды галлия, как в случае имплантированных образцов аморфного кремния.



Рис.21. ПЭМ-снимки поперечной структуры образца кварца, подвергнутого ионной имплантации и отжигу в атмосфере NH<sub>3</sub>: (а) яркое поле; (b) ВРПЭМ снимок НК GaN (вставка содержит результат преобразования-Фурье с рефлексами GaN) и (с) гистограмма распределения размеров НК GaN [114].

Образование GaN в образце кварца также подтверждается наличием в спектре РФЭС основной компоненты линии N 1*s* с энергией связи 397,1 эВ. Анализ линия Ga LMM на фотоэлектронном спектре указывает на то, что в этом образце присутствует небольшое количество непрореагировавшего металлического галлия и оксида галлия.

В спектре фотолюминесценции образца на основе сапфира (рис. 22) наблюдается синий сдвиг полосы излучения GaN (3,77 эВ) относительно объемного материала (ширина запрещенной зоны GaN 3,45 эВ), который

ассоциирован с квантоворазмерным эффектом, соответствующим размеру квантовой точки между 2 и 3 нм. Это значение хорошо согласуется с минимальным размером НК GaN, обнаруженных в имплантированном образце. Эффекты размерного квантования также были обнаружены в образцах на основе кварца и аморфного оксида кремния, однако в этих образцах наблюдается более широкий пик из-за большего разброса размеров НК GaN.



Рис. 22. Спектр фотолюминесценции сапфира, подвергнутого последовательная имплантация ионов  $Ga^+$  (10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>) и N<sup>+</sup> (1,2·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>) и отжигу при 900°С (1 ч) в атмосфере NH<sub>3</sub> [114].

Тем не менее, методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии [114] установлен факт неполной кластеризации Ga в исследуемых образцах. Имплантированные атомы галлия, которые не участвуют в кластеризации, диспергированы и/или связаны с атомами окружающей матрицы.

В отсутствии имплантации азота в системах на основе оксида кремния и сапфира при температурной обработке происходит значительная потеря атомов галлия за счет аутдиффузии (диффузии к поверхности и испарения) имплантированных атомов [114]. Анализ данного эффекта позволяет предположить, что роль последовательной имплантации азота заключается в

блокировании ионов Ga в оксидной матрице за счет образования оксинитридов Ga, что предотвращает аутдиффузию Ga при отжиге.

Механизм формирования НК GaN в аморфном SiO<sub>2</sub>, имплантированном ионами Ga<sup>+</sup> и N<sup>+</sup>, рассмотрен в работе [117] на основании результатов измерений тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения и рентгеновской дифракции. После имплантации ионов Ga около 20 % из них образуют кластеры металлического галлия, а подавляющая часть (более 80 %) растворяются в аморфной матрице и вступают в сильное взаимодействие с Si-О группами. Их локальное окружение включает в себя атомы О в первом порядке, а Si – во втором. Тем самым образуются силикат-подобные комплексы Ga–O–Si. При имплантации ионов азота происходит образование оксинитридов Ga, подавляющих аутдиффузию Ga при температурной обработке (рис. 23), за счет чего часть галийсодержащих кластеров обогащаются азотом. Отжиг системы в атмосфере NH<sub>3</sub> приводит к химическим реакциям, в результате которых формируется нитрид галлия в виде НК. Эффект отжига проявляется двойственно: во-первых, тепловая энергия, передаваемая системе, может способствовать диффузии элементов и/или перестраиванию составной структуры в сторону термодинамически более стабильных фаз, а также структурного упорядочения. Второй эффект является химическим, и он связан с атмосферой отжига: компоненты атмосферы, диффундирующие в образец, могут вступать в реакцию с наноструктурами (или преимущественно с некоторыми из их компонентов), что способствует образованию новых наноструктур, их сегрегации и изменению состава.

Эффективность отжига для образования НК GaN зависит от термической стабильности галийсодержащих нанокластеров: на самом деле, с одной стороны, температура отжига должна быть достаточно высокой для обеспечения диффузии компонентов из атмосферы в имплантированную область; с другой стороны, если температура отжига выше, чем температура разложения GaN, формирование нитридного кластера не происходит.



Рис. 23. Схематичное представление образования GaN при двойной ионной имплантации и термическом отжиге [117].

На основании результатов измерений тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения (рис. 24) имплантированных и отожженных образцов кварца и сапфира показано, что матрица SiO<sub>2</sub> в большей степени способствует агрегации атомов Ga в крупные нанокластеры GaN [118]. Фактически, не только доля несвязанных атомов Ga является низкой (менее 30%), но и локальное окружение атомов Ga, упорядоченных в кластеры, хорошо воспроизводит структуру объемного GaN. Эффекты радиационного повреждения решетки, вероятно, будут способствовать образованию более крупных кластеров. В матрице оксида алюминия кластеризация менее эффективна: в НК GaN собрано только около половины атомов Ga, другая часть диспергирована в матрице. Более того, локальный порядок вокруг атомов Ga в кластере по модели объемного GaN воспроизводится только до второй оболочки, что свидетельствует об их более неупорядоченной структуре.



Рис. 24. k<sup>2</sup>-взвешенные модули преобразования Фурье (эксмеримент и модель) для кварца и оксида алюминия, имплантированных Ga и N после отжига в NH<sub>3</sub> в течение 1 часа при T=900°C; для сравнения представлен соответствующий спектр кристаллического GaN [118].

В работе [119] представлены результаты исследований образования нанокластеров GaN в диоксиде кремния с помощью имплантации Ga<sup>+</sup> (180 кэB,  $6 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>) и N<sup>+</sup> (50 кэB 7, $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>) в SiO<sub>2</sub> с последующим БTO в течение 30 с при различных температурах в атмосфере N<sub>2</sub>:NH<sub>3</sub> (1:1). Влияние изохронного отжига при температурах от 1073 до 1573 К на химическую конфигурацию Ga установлено на основе исследований тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения. В образце после имплантации галлий связан с тремя атомами кислорода и заменяет Si в аморфной кремниевой матрице. Это также относится к отжигу при 1073 К, тогда как увеличение температуры отжига на 100 К вызывает небольшое увеличение расстояния Si-O, что указывает на образование связей Ga-N и приводит к возникновению слабого вклада во вторую ближайшую соседнюю оболочку. В образцах, отожженных при 1273 K, ситуация резко меняется и образуется фаза GaN.

Однако, уменьшенные координационные числа по отношению к объемному GaN указывают на наноразмерный характер включений. Дальнейшее увеличение температуры отжига до 1373 К приводит к увеличению координационных чисел, что согласуется с увеличением размера наночастиц GaN. Отжиг при еще более высоких температурах (1473 К) приводит к значительной потере N, который характеризуется более высоким коэффициентом диффузии по отношению к Ga. Атомы Ga образуют связи с атомами кислорода. Отжиг при 1573 К приводит к почти полной потере атомов галлия.

Экспериментальное наблюдение процесса образования НК GaN подтверждено молекулярно-динамическим моделированием с использованием межатомного потенциала Терсофа [119]. Моделирование дает представление о начальных стадиях зарождения НК, а также о роли различных структурных параметров и температуры отжига.

Важнейшим параметром образования кластеров GaN является концентрация вакансий кремния и кислорода в результате процесса имплантации. Установленная в ходе моделирования критическая температура отжига равна 1400 К. Решающим моментом начала образования связей Ga-N является достижение критической популяции вакансий в виде более крупных пустот в конкретной области. В первую очередь, было обнаружено, что в эти области мигрируют атомы азота, которые ввиду их меньшего размера, имеют больший коэффициент диффузии, и являются наиболее подвижными атомами в моделируемой системе. После этого миграция атомов азота и галлия в этих областях становится равномерной. Во всех случаях небольшие нанокластеры образуются между 3,5 и 4 нс (рис. 25). Впоследствии наблюдается коалесценция соседних НК, что приводит к образованию нанокластеров GaN со средним диаметром около 2 нм при 1400 К.



Рис. 25. Имплантированные атомы Ga (желтый) и N (красный) в матрице SiO<sub>2</sub> после отжига при 1400 К в течение 4 нс с учетом концентрации вакансий кремниевых (розовых) и кислородных (синих) атомов равной 10% и 20% соответственно [119].

В работе [120] сообщается о применении систем со сфокусированным ионным пучком для имплантации ионов Ga в аморфные мембраны SiN<sub>x</sub> для синтеза вюрцитной фазы GaN. Образцы были последовательно облучены ионами галлия с энергиями 30 кэВ (доза: ~  $5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>), 20 кэВ (доза: ~  $5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>), 10 кэВ (доза: ~  $5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>) и 5 кэВ (доза: ~  $5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>), с общей дозой имплантированной примеси ~  $2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup>, а затем подвергнуты БTO в течение

28 мин при T=900°C в атмосфере N<sub>2</sub>. При отжиге таких систем происходит твердотельная химическая реакция с образованием Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и GaN. Методами на основе ПЭМ установлено, что длительная термообработка сопровождается нуклеацией и ростом кристаллических включений данных фаз.

Спектроскопия ФЛ может быть использована в качестве эффективного инструмента для понимания того, обладают ли электроны и дырки в НК свойствами частиц, заключенных в квантовых точках. В случае ансамбля НК, полученных с использованием ионной имплантации, пик люминесценции может представлять собой широкую спектральную линию. Это приводит к тому, что тонкая структура электронного спектра НК в эксперименте не разрешается и становится важным знать хотя бы спектральный диапазон, в котором можно наблюдать излучение, создаваемое ограниченными носителями.

Электронные и дырочные спектры сферических НК GaN и InN со структурой как сфалерита, так и вюрцита рассчитывались ранее в работе [121] использованием приближения огибающей И **к** · **р** - Метода. Расчеты С выполнялись в двух случаях: в пределе нулевого спин-орбитального взаимодействия в валентной зоне и при его учете. Энергии и волновые функции состояний валентной зоны и зоны проводимости были рассчитаны в зависимости от радиуса НК *R*. В нанокристаллах со структурой сфалерита энергии нижних уровней в обеих зонах убывают с ростом размера кристаллита обратно пропорционально его размеру. Наличие расщепления, связанного с кристаллическим полем, в НК со структурой вюрцита приводит к отклонению энергии дырок в них от зависимости  $1/R^2$ , характерной для энергии размерного квантования в сферических квантовых точках. Учет спинорбитального взаимодействия модифицирует энергетический спектр в валентной зоне, давая сходный эффект в НК с кубической решеткой и со структурой вюрцита.

Тем не менее, выполненный в [121] анализ обладал рядом недостатков. Во-первых, для НК нитрида индия не принята во внимание непараболичность

зоны проводимости, характерная для узкозонных полупроводников. Вовторых, все расчеты выполнялись в приближении бесконечно глубокой потенциальной ямы для носителей заряда в обеих зонах, что приводит к существенной переоценке энергии квантовых состояний. Более реалистичный расчет энергетических спектров НК нитридов галлия или индия, внедренных в полупроводниковые или диэлектрические матрицы, учитывающий конечные разрывы зон, к настоящему времени не выполнялся. Кроме того, известно, что существенное влияние на электронные состояния в квантовых точках оказывают поляризационные поля, наводимые зарядами, возникающими на границе раздела «нанокристалл – матрица» [122]. Учет этих эффектов для НК нитридов также не производился.

В работе [123] представлены результаты расчетов электронной структуры сферических НК GaN кубической и гексагональной фаз, внедренных в аморфные диэлектрические матрицы (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) с использованием приближения огибающей волновой функции для НК с радиусами более 1 нм. Вычисления показывают, что во всех рассмотренных случаях существует по крайней мере один уровень электронов и дырок, локализованных в квантовой точке. Энергия радиационного перехода между этими состояниями находится в диапазоне от  $\sim$  3,7 до 5 эВ и от  $\sim$  3,5 до 4,8 эВ для НК кубической и вюрцитной структуры GaN и, конечно, зависит от размера НК (рис. 26). Значения оптических щелей для малых НК определенно превышают ширину запрещенной зоны GaN (3,2 эВ в гексагональной GaN и 3,39 эВ в кубической фазе), поэтому ожидается синее смещение спектров межзонного излучения НК по сравнению с объемным GaN. Авторы [123] прогнозируют, что НК GaN должны быть светоизлучающими в УФ спектральном диапазоне.



Рис. 26. Зависимость оптической щели для НК GaN кубической (a) и вюрцитной структуры (b) от их радиуса [123].

Ширины оптических щелей НК довольно слабо зависят от свойств окружающей матрицы, особенно для кристаллитов больших размеров с радиусами более 2 нм. Это позволяет выбрать диэлектрическую матрицу, основываясь на технологических факторах без какого-либо существенного влияния на электронные свойства изготовленной системы.

### 1.4. Выводы

Обзор современных достижений в области основных существующих направлений интеграции GaN с кремниевой технологией доказывает, что выбранные объекты исследований весьма актуальны, и что предел совершенствования данной технологии ещё не достигнут. Из всего вышесказанного можно сделать следующие выводы:

1) Технологии получения эпитаксиальных пленок GaN на подложках кремния весьма трудоемки: использование различных многослойных композиций в качестве буферных позволяет существенно повысить качество пленок нитрида галлия и делает их пригодными для изготовления на их основе некоторых электронных и оптоэлектронных устройств.

2) Квантовые проволоки GaN получаемые на подложках объёмного кремния методом аммонизации пленок Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не проявляют эффектов размерного квантования. Практические аспекты их приборных применений изучены слабо. Методы роста самоформирующихся КТ GaN/Al(Ga)N

позволяют получить квантоворазмерные структуры высотой менее 5 нм. Однако технологически данный подход на сегодняшний день реализован только на подложках SiC и сапфира.

3) С применением ионного синтеза и термообработки можно получить НК GaN в матрицах различных материалов, излучающие в УФ области, при этом распределение НК по размерам регулируется условиями отжига.

4) Для формирования фазы GaN в матрицах SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> путем ионной имплантации с последующим отжигом, необходима совместная имплантация Ga<sup>+</sup> + N<sup>+</sup> даже если отжиг производится в азотосодержащей атмосфере. При этом отжиг в атмосфере NH<sub>3</sub> более эффективен, чем в среде N<sub>2</sub>.

# Глава 2. Методика эксперимента

Для решения поставленных задач были изготовлены экспериментальные образцы систем на основе объемного Si, пленок термического SiO<sub>2</sub> и пленок плазмохимического Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, подвергнутых двухстадийной имплантации ионов Ga<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup> и последующему отжигу.

# 2.1. Получение систем с ионно-синтезированными нанокристаллами GaN

Пленки SiO<sub>2</sub> формировались путем термического разложения тетраэтоксисилана (ТЭОС) в вертикальном кварцевом реакторе при температуре 680°С.

Формирование пленок нитрида кремния проводили методом химического осаждения из газовой фазы с плазменной активацией. Процесс проводили в реакторе с холодной стенкой с плоскопараллельными электродами при температуре подложкодержателя 400°С. В качестве основных компонентов реакционной газовой смеси использовали моносилан и аммиак. Для создания тлеющего разряда использовали ВЧ-генератор с частотой 13,56 МГц. Плотность мощности плазмы в ходе процесса составляла 6–7 Вт/см<sup>2</sup>. Перед осаждением образцы подвергали химической очистке в перекисно-аммиачном растворе. Толщина сформированной пленки нитрида кремния составила 200 нм.

При выборе оптимальных параметров последовательных операций имплантации ионов галлия и азота, выбранных в качестве основных в рамках предложенного подхода, руководствовались двумя условиями:

1) энергии ионов должны быть согласованы таким образом, чтобы обеспечить наилучшее перекрытие профилей распределения примесей по глубине;

 дозы должны быть достаточны для того, чтобы обеспечить концентрацию примесных атомов в имплантированном слое на уровне 10–30 ат.%.

При выборе энергий ионов мы были ограничены возможностями установки ИЛУ-200, позволяющего получать сепарированный пучок ионов Ga<sup>+</sup> с энергией не выше 80 кэВ. Согласно расчетам, проведенным в программе SRIM [124], чтобы обеспечить наилучшее совмещение профилей Ga<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup>. при энергии  $Ga^+ E = 80$  кэВ энергия  $N_2^+$  должна составлять 40 кэВ. Облучение ионами  $N_2^+$  вместо  $N_1^+$  производится с целью снижения времени набора дозы азота. При этом каждый ион N<sub>2</sub><sup>+</sup>, диссоциируя уже при первом столкновении с атомами мишени, дает два иона с вдвое меньшей энергией. На рис. 27 приведены рассчитанные профили распределения ионов галлия и азота в Si при энергии E ионов Ga<sup>+</sup> 80 кэB и N<sub>2</sub> 40 кэB и дозах  $\Phi = 5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> и  $\Phi =$ 2,5·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>, соответственно. Видно, что выбранные режимы имплантации соответствуют условию хорошего перекрытия профилей и совпадения максимумов распределения. При моделировании выявлено, что эти же режимы могут быть применены для систем на основе SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Следует отметить, что при выборе оптимальных режимов имплантации примесей модель профилей распределения ионов Ga<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup> была получена с существенным упрощением, которое состоит в том, что имплантация примесей в кремниевую матрицу проводится отдельно, вследствие чего не были учтены эффекты модификации приповерхностного слоя в ходе первой стадии имплантации на следующую, а также влияние последовательности внедрения примесей на результирующие профили распределения. Указанные особенности были детально рассмотрены на этапе экспериментальных исследований.



Рис. 27. Профили распределения ионов  $Ga^+$  и  $N_2^+$ , рассчитанные в программе SRIM.

Исходя из литературных данных по ионному синтезу НК при имплантации азота в GaAs и InAs [125], известно, что на процессы кристаллизации оказывают влияние температура отжига и структурное состояние матрицы. Оптимальная температура и длительность изначально были не известны, но в кремнии для отжига большинства радиационных дефектов за время ~ 30 мин. в потоке осушенного азота достаточна температура 900 °C [126,127], поэтому именно такой режим был выбран в качестве базового.

#### 2.2. Методы исследования состава, структуры и свойств

### наноструктур

Для исследования структуры и состава ионно-имплантированных слоев Si, SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> использовалось оборудование Научно-образовательного центра «Физика твердотельных наноструктур» – Нижегородского регионального центра коллективного пользования «Центр сканирующей зондовой микроскопии». Исследования структуры, морфологии и фазового состава существенно дополнили экспериментальную работу и позволили сформировать целостную картину характеристик кремнийсовместимых материалов с НК GaN.

Измерения электронного парамагнитного резонанса проводились при комнатной температуре на спектрометре Х-диапазона Bruker EMX+ с частотой переменного электромагнитного поля 9,4 ГГц (диапазон полей от 0 до 1,45 Тл, чувствительность  $1,6\times10^9$  спин/Гаусс, стабильность поля  $10^{-8}$ , точность измерения поля 800 мГс). Для определения слоевой концентрации парамагнитных центров использовался эталон, в качестве которого служил MgO:Mn<sup>2+</sup>.

Морфология и структура поперечных срезов структур исследовались на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEOL JEM-2100F (Япония).

Для изучения структуры наноматериалов, был реализован режим просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в светлом поле с разрешением 0,19 нм по точкам и 0,1 нм по линиям, а также режим сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) с максимальным разрешением прибора 0,2 нм.

Получение поперечных срезов образцов в рамках данной работы осуществлялось с применением оборудования Gatan 601.07000 TEM Specimen Preparation Kit (США) по специально отработанной методике, основанной на технологии компании Gatan.

Помимо ПЭМ структура образцов также исследовалась методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S в геометрии Брэгга-Брентано. Дифрактограммы регистрировались в диапазоне углов 20 от 35° до 65° (скорость сканирования – 2 градуса/мин, шаг – 0,02°, время экспозиции – 2 секунды).

Измерения конфокальной рамановской микроскопии были реализованы на базе зондовой нанолаборатории НТ-МДТ Интегра Спектра. Спектры рассеяния света в диапазоне рамановских сдвигов 150-3000 см<sup>-1</sup> с разрешением 1,7 см<sup>-1</sup> регистрировались охлаждаемой ПЗС-камерой при возбуждении твердотельным лазером на длине волны 473 нм. Излучение

фокусировалось 100× объективом с числовой апертурой NA = 0,95, что обеспечивало размер фокусного пятна ~ 0,6 мкм при данной длине волны.

Вышеперечисленные методы использовались для обеспечения комплексного подхода и подтверждения результатов, полученных методом РФЭС при исследовании распределения химических соединений в образцах. Детальный анализ фотоэлектронных спектров на различных глубинах обеспечивается применением уникальной методики количественного анализа спектральных данных. Так как метод РФЭС является базовым в данной работе, то прежде чем перейти к конкретным аспектам методики необходимо предварительно рассмотреть его основы И особенности аппаратной реализации.

# 2.3. Основы метода рентгеновской фотоэлектронной

## спектроскопии

В основе метода РФЭС лежит анализ энергетического спектра электронов, испускаемых с поверхности твердого тела под действием характеристичного рентгеновского излучения. В данной главе рассмотрены физические принципы, экспериментальное оборудование и некоторые особенности анализа спектральных данных.

## 2.3.1. Физические основы метода РФЭС

В методе РФЭС источником аналитической информации являются фотоэлектроны (ФЭ). Схема образования ФЭ в образце под воздействием рентгеновского кванта представлена на рисунке 28.



Рис. 28. Схема процесса возбуждения атома под действием первичного ХРИ, приводящего к образованию фотоэлектрона (I), оже-электрона (II) или характеристического рентгеновского излучения (III).

Предположим, на поверхность образца падает рентгеновское излучение источника с энергией hv. Излучение поглощается электронами внутренних оболочек атомов образца (например, электронами *К*-оболочки). Если их энергия после поглощения рентгеновского кванта превышает энергию связи в атоме ( $E_b$ ), то электроны могут эмитировать из образца. Их называют фотоэлектронами. Уравнение фотоэлектронной эмиссии может быть записано следующим образом:

$$E_k = h \nu - E_{b_s} \tag{1}$$

где *E*<sub>*k*</sub> – кинетическая энергия фотоэлектрона.

В результате эмиссии фотоэлектрона атом остаётся в ионизированном возбужденном состоянии. Релаксация энергии атома происходит путём внутриатомных электронных переходов: электроны с вышележащих уровней релаксируют на освободившиеся нижние уровни, понижая при этом энергию атома. Образующийся избыток энергии может быть либо передан другим электронам атома, либо выделится в виде кванта вторичного ХРИ (рис. 28). Процесс безызлучательной передачи энергии третьему электрону на вышележащем уровне и последующей его эмиссии, называют оже-процессом,

а данный электрон называется оже-электроном. Последовательные переходы электронов на вакантные положения с более высокой энергией связи сопровождаются целой серией оже-переходов и излучением ХРИ.

Все образующиеся типы сигналов содержат важную информацию о составе образца и используются в различных аналитических методах. В РФЭС, было сказано выше, анализируются энергии как уже электронов, поверхности образца. При этом, эмитированных с помимо сигнала характеристичных фотоэлектронов и неупругого фона, регистрируется сигнал оже-электронов, который также используется при анализе спектральных данных.

фотоэлектронов Образование происходит на всей глубине проникновения ХРИ в образец вплоть до нескольких микрометров. Однако электроны, эмитированные атомом, оказавшись в окружении матрицы материала, испытывают неупругое рассеяние и лишь небольшая часть характеристичных фотоэлектронов, образовавшихся вблизи поверхности дает вклад в полезный сигнал. Глубина выхода характеристичных электронов определяется длиной свободного пробега ( $\lambda$ ). Оценки, проведенные согласно простой модели [128], показывают, что не менее 95% характеристичных фотоэлектронов эмитируются с глубины равной 3λ. Длина свободного пробега в свою очередь зависит от материала и кинетической энергии электрона. Глубина выхода для электронов с кинетическими энергиями в интервале 100-1000 эВ, обычно регистрируемых в методе РФЭС, в среднем менее 10 нм [129]. Глубины выхода характеристичных фотоэлектронов для ряда анализируемых в работе фотоэлектронных линий приведены в таблице 1.

Таким образом метод является поверхностно-чувствительным методом, то есть аналитический сигнал будет формироваться тонким поверхностным слоем. Отсюда следует важное требование соблюдения атомной чистоты поверхности в процессе проведения исследований, что возможно лишь в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ) [130].

Таблица 1.

ФЭ-	Кинетическая	Длина свободного	Глубина выхода
линия	энергия	пробега [131] λ, нм	характеристичных
	электронов, эВ		$\Phi  ightarrow \Delta d_{\scriptscriptstyle B}$ , нм
Ga $2p_{3/2}$	130	1,0	3,0
Si $2p_{3/2}$	1145	1,25	3,75
N 1 <i>s</i>	850	1,07	3,21
O 1 <i>s</i>	715	1,05	3,15
C 1 <i>s</i>	960	1,08	3,24

Длины свободного пробега и глубины выхода характеристичных фотоэлектронов для анализируемых в работе фотоэлектронных линий

\*Глубина выхода ФЭ принимается равной 3λ, так как с данной глубины эмитируется более 95% ФЭ.

Следует отметить, что в методе РФЭС развертка спектра осуществляется не по кинетической энергии электронов, а по энергии связи, которая рассчитывается через энергию ХРИ и кинетическую энергию детектируемых электронов:

$$E_b = h \nu - E_k - \varphi_{M\mathcal{I}}, \qquad (2)$$

где  $\varphi_{MA}$  — суммарная работа выхода электронов из образца и детектора. Формула (2) отличается от формулы (2) тем, что отсчёт энергии связи ведётся не от уровня вакуума, а от уровня Ферми.

На рисунке 29 изображен пример обзорного фотоэлектронного спектра, полученного при возбуждении образца Ni немонохроматизированным рентгеновским излучением Mg-анода с основной линией XPИ  $K_{\alpha 1}$  ( $E_{\mu_{33}\pi} = 1253,6$  эВ). На данном спектре можно наблюдать типичный набор характеристических пиков: фотоэлектронные пики, пики оже-электронов и пики плазмонных потерь энергии электронов. Неупругий фон на спектре образован электронами, претерпевшими рассеяние (проявляется в виде ступеньки со стороны меньших кинетических энергий от характеристической линии), а также электронами, образовавшимися под действием тормозного рентгеновского излучения.



Рис. 29. Спектр электронов, эмитированных с поверхности никеля при облучении Mg K<sub>α</sub>. Значения N(E)/E на вертикальной шкале выбраны для компенсации восприимчивости спектрометра по закону 1/E [132]. Цифрами обозначены: 1 - пики фотоэлектронов; 2 – оже-линии; 3 - пики плазмонных потерь.

Bce характеристические пики отличаются по интенсивностям, отношению сигнал/шум и полной ширине линии на полувысоте (ПШПВ). Наиболее интенсивными оказываются фотоэлектронные и оже-пики. При этом существенно большую ПШПВ, оже-линии имеют естественную определяемую гейзенберговским уширением сразу 3-х уровней в атоме, участвующих в оже-процессе (Рис. 28). Серии оже-линий, следующие за KLL, имеют сложную мультиплетную структуру, поэтому использование ожелинии для химического анализа является весьма трудоемкой задачей. Фотоэлектронные линии имеют максимальную интенсивность, отношение сигнал/шум и минимальную ПШПВ по сравнению с другими пиками. Кроме того, они имеют менее сложную мультиплетную структуру: ввиду действия отбора поглощение фотонов, возникает дублет с правил на чётко

определёнными пропорциями интенсивностей. Полное значение ПШПВ фотоэлектронной линии будет определяться выражением:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_a^2} , \qquad (3)$$

где  $\Delta E_n$  - естественная или собственная ширина остовного уровня,  $\Delta E_{p}$  - ширина линии ХРИ источника и  $\Delta E_{a}$  - энергетическое разрешение анализатора. Собственная ширина линии остовного уровня  $\Delta E_n$  связана с временем жизни состояния иона, образующегося после фотоэмиссии, и определяется из соотношения неопределённости Гейзенберга. Значения  $\Delta E_{a}$ современных анализаторов энергий электронов менее 0,1 эВ, поэтому влияние данной составляющей оказывается несущественным. В случае немонохроматизированного источника рентгеновского излучения в качестве материала анодов обычно используют элементы, ХРИ которых имеет минимальное значение  $\Delta E_n$  при значительной энергии самой линии. Наиболее распространены Al и Mg аноды с  $\Delta E_p^{K\alpha 1}$  равной 0,85 и 0,7 эВ и энергией линии  $E_{K\alpha 1}$  1486,7 и 1253,6 эВ [133] соответственно. Чаще всего их применяют в виде двуханодной системы, что позволяет сепарировать фотоэлектронные и оже-линии, поскольку при смене анода оже-пики смещаются на 233,1 эВ. Это особенно важно в случае наложения различных пиков. Для монохроматизированного источника  $\Delta E_p$  уменьшается в 2-3 раза по сравнению с исходным ХРИ анода. В итоге результирующее значение ПШПВ для большинства фотоэлектронных пиков лежит в пределах 1,5-2 эВ обычного 1 эB при использовании источника И около ДЛЯ монохроматизированного источника.

Фотоэлектронные линии, как правило, имеют ряд сопутствующих пиков и особенностей, которые могут различаться в зависимости от химического состояния (так называемая тонкая структура) [134]. Тонкая структура отчасти связана с характеристичной потерей энергии фотоэлектронами, что наблюдается в пиках характеристичных плазмонных потерь и полосах

"встряски" и "стряхивания" в области большей энергии связи (самые близкие обычно в 8-10 эВ от положения ФЭ пика), образованных в результате потери энергии на заброс валентных электронов в зону проводимости и непрерывный спектр. Другим проявлением тонкой структуры являются артефакты в виде характеристичных пиков электронов возбужденных неосновной линией характеристического рентгеновского излучения источника, например К<sub>в</sub>, либо примесных рентгеновскими духами ОТ атомов, оказавшихся В приповерхностном слое материала анода. К тонкой структуре также относят мультиплетное расщепление. Одним из наиболее важных проявлений тонкой структуры, о котором подробно пойдет речь ниже, является химический сдвиг – явление, связанное с изменением положения ФЭ-линии элемента по энергии, вследствие изменения химического окружения.

#### 2.3.2. Химические сдвиги спектральных линий

Простое объяснение эффекту химического сдвига можно дать, исходя из модели атома, как полой сферы. Энергия электронов на остовных уровнях определяется кулоновским взаимодействием с другими электронами и ядром, и любое изменение в химическом окружении элемента будет влиять на пространственное перераспределение заряда валентных электронов, т.е. будет приводить к изменению потенциала на поверхности сферы в рассматриваемой модели. Это приведет к изменению потенциала внутри сферы и сдвигу по энергии всех остовных уровней и, как следствие, к изменению энергии связи электронов [135]. Тем не менее стоит учитывать, что энергия химического сдвига определяется не только изменением заряда на атоме в результате изменения электронов (хотя её вклад и наиболее существенен), но и изменениями энергии Маделунга и энергии внутриатомной релаксации [136].

Практическое использование этого эффекта является одним из основных преимуществ метода РФЭС перед другими аналитическими методами. Сдвиг энергии связи внутренних электронов в зависимости от химического окружения продемонстрирован на рисунке 30 для линии Si 2p. Энергия связи

фотоэлектронов при переходе от кремниевой матрицы к SiO<sub>2</sub> меняется более чем на 4 эВ, что существенно больше обычных значений ПШПВ пиков.



Рис. 30. Химический сдвиг энергии связи линии Si 2p на гетерогранице Si/SiO<sub>2</sub>.

Идентификация химических сдвигов ФЭ-линий дает возможность применения метода РФЭС для анализа химического состояния атомов в структуре. В работе группы исследователей [137] показано, что в энергиях связи внутренних электронов молекулярных систем проявляются химические сдвиги, напрямую связанные с ковалентностью связи. В простейшем описании явления химсдвига электронная плотность валентных электронов смещается к ядру или ОТ него В зависимости ОТ типа СВЯЗИ. Чем больше больше электроотрицательность окружающих атомов, тем смешение электронного заряда от центра рассматриваемого атома и тем выше наблюдаемые смещения энергии связи внутренних электронов.

### 2.3.3. Аппаратная реализация метода РФЭС

Сверхвысоковакуумный комплекс Multiprobe RM<sup>TM</sup> (рис. 31), производства немецкой компании Omicron Nanotechnology GmbH предназначен для создания и изучения топографии, состава, структуры

твердотельных систем с применением различных аналитических методов, в том числе РФЭС.



Рис. 31. Фотография сверхвысоковакуумного комплекса Omicron Multiprobe RM (Фотохудожник Д. Штыров ©).

Комплекс разделён на две вакуумные камеры (камера роста и аналитическая камера) объёмом по ~150 л и целиком изготовлен из немагнитной нержавеющей стали. Давление остаточных газов в камерах составляет ~10<sup>-10</sup> Торр. Сверхвысокий вакуум в системе обеспечивается и поддерживается ионно-геттерными (рис. 32, поз. 15, 6) и титановыми сублимационными насосами. Степень вакуума определяется по ионному вакуумметру (рис. 32, поз. 7). Откачка системы в диапазоне давлений от атмосферного до уровня высокого вакуума (10<sup>-8</sup> Торр) осуществляется системой турбомолекулярных и пластинчато-роторных форвакуумного насосов (рис. 32, поз. 16, 17). В системе предусмотрена «карусель» для хранения и быстрой смены загруженных образцов.



Рис. 32. Общая схема сверхвысоковакуумного комплекса Omicron Multiprobe RM. 1 - полусферический анализатор энергии электронов, 2 – предусилитель/фильтр питания линз анализатора, 3-канальный вторично-электронный умножитель, 4-колонна анализатора с системой электростатических линз, 5 – вакуумная камера, 6 – титановый сублимационный насос, 7 – ионизационная 8 - усилитель вакуумметра, сигнала лампа с ВЭУ. 9 – рентгеновский источник, 10 – источник ионов Ar<sup>+</sup>, 11 – клапан между загрузочной и аналитической камерами, 12 – камера загрузки, 13 – ионно-геттерный насос, 14 – турбомолекулярный форвакуумный насос. 15 – роторный насос, 16 – электромагнитный клапан между насосом и вакуумным объемом, 17 – образец, 18 – приемник-преобразователь сигнала с усилителя ВЭУ.

Аналитическая камера комплекса включает комбинированный модуль сканирующей зондовой микроскопии, предназначенный для получения топографии поверхности твердотельных наноструктур атомным С разрешением. Для возбуждения фотоэлектронов в методе РФЭС имеется источник рентгеновского излучения DAR 400 с Al и Mg анодами (рис. 32, поз. 9). Растровая электронная колонна SEM 20 (ускоряющее напряжение до 25 кВ, диаметр зонда до 20 нм и ток до 100 нА), детектор вторичных электронов на основе вторично-электронного умножителя (ВЭУ) и сильноточный электронный источник EKF 300 (5 кВ, ток до 5 мкА) проведения исследований предназначены для методами растровой электронной микроскопии, сканирующей оже-микроскопии и электронной оже-спектроскопии. Манипулятор с 4-мя степенями свободы, предназначен для точного позиционирования держателя с образцом в вакуумном объеме.

Полусферический анализатор энергий электронов ЕА-125 (рис. 32, поз. 4) с пятиканальным детектором на основе ВЭУ (Channeltron<sup>™</sup>) имеет разрешение по энергии до 20 мэВ и позволяет электроны по энергии в 0-2000 эВ. Анализатор энергий интервале состоит ИЗ ДВУХ частей: первая - полусферический концентрический анализатор и вторая – колонна с системой электростатических линз, позволяющая изменять диаметр области сбора электронов на образце в пределах от 1 до 5 мм. Полусферический анализатор кинетической энергии электронов имеет два режима работы: 1) режим постоянного задерживающего потенциала, когда подается постоянное задерживающее напряжение на линзы колонны, а развертка осуществляется изменением напряжения между полусферическими электродами; 2) режим постоянной энергии пропускания, в котором прикладывается постоянная разность потенциалов на полусферы, а развертка осуществляется изменением напряжения между линзами колонны. Программной настройкой параметров работы и коэффициентов энергии пропускании, определяются площадь сбора вторичных электронов, чувствительность, разрешение по энергии и др. Разрешение полусферического анализатора по энергии и область сбора также

определяются размером и формой выходных и входных щелей, соответственно. В приборе имеется 5 входных щелей с различной формой и размерами и 3 прямоугольные выходные щели.

Для очистки поверхности образцов ионным распылением и профилирования состава структур по глубине система оборудована ионной пушкой ISE-10 (рис. 32, поз. 11) с расфокусированным ионным пучком. В качестве процессного газа используется инертный газ аргон. Ускоряющее напряжение пушки меняется в пределах от 1 до 5 кВ, ток пучка до 10 мкА, диаметр пучка варьируется в пределах 1-25 мм.

#### 2.4. Профилирование состава методом ионного травления

Как отмечалось выше, метод РФЭС характеризуется высокой локальностью по глубине. Эта особенность обеспечивает возможность профилирования состава образцов при условии применения методик прецизионного послойного удаления материала с поверхности образца. Так как запись ФЭ спектров может быть реализована только в условиях СВВ, то для послойного травления может быть использован ограниченный круг методов. Наиболее эффективным среди них является метод ионного травления поверхности образца.

Методика послойного анализа в РФЭС реализуется посредством чередования процессов записи фотоэлектронного спектра на поверхности образца и прецизионного травления материала при повышенном давлении процессного газа источника. Травления ионного осуществляется В дифференциальном режиме откачки, то есть газ постоянно поступает через напускной клапан в объем ионной пушки и постоянно откачивается из аналитической камеры вместе с распыленными атомами образца. При использовании данной методики в методе РФЭС, можно получать профили распределения концентраций по глубине в МНС с нанометровым разрешением.

При профилировании структур всегда возникает вопрос о том, насколько полученный профиль распределения концентрации по глубине

Определение глубины залегания и совпадает с реальным. толщины анализируемого слоя является одной из важнейших проблем профилирования структур. От решения этой задачи зависит пространственное разрешение по глубине и, следовательно, точность применения метода РФЭС для анализа При необходимо нанослоёв. ионном травлении контролировать равномерность процесса по поверхности образца (в пределах анализируемой области), изменение скорости травления в зависимости от материала образца, отсутствие избирательности при травлении многоэлементных систем, влияние на результат эффектов модификации состава и морфологии поверхности.

Аппаратная погрешность, связанная с образованием кратера травления, зависит от параметров ионного пучка и возрастает с увеличением глубины. Для повышения равномерности процесса травления по поверхности образца параметры работы ионной пушки ISE-10 выбраны таким образом, что профиль тока пучка имеет квазиравномерное радиальное распределение в пределах области диаметром более 10 мм. Аппаратная погрешность на глубине 200 нм не превышает 1 нм.

Важным параметром процесса распыления является скорость травления различных материалов. Измерение скорости травления осуществляется следующим образом. Часть поверхности эталонного образца покрывается углеродным или медным скотчем (либо используется держатель с прижимом), в результате чего после травления на границе защищенной и открытой областей формируется ступенька, по величине которой рассчитывается скорость травления материала. На основании измерений скоростей травления образцов различных материалов при исследовании многослойных структур вводятся поправки к данной величине, которые позволяют повысить точность профилирования состава по глубине.

Для уменьшения влияния нежелательных эффектов ионной бомбардировки (избирательность при травлении многоэлементных систем, модификация состава и морфологии поверхности) образец позиционируется таким образом, чтобы исследуемая поверхность образца располагалась под

углом по отношению к пучку ионов, а травление происходит при минимальной энергии пучка (1 кэВ). Оптимальным с точки зрения качества и скорости процесса ионного распыления является угол 45°. Для ионной пушки ISE-10 при энергии ионов в 1 кэВ и угле падения 45° средняя скорость травления структур на основе  $SiO_x$  оказывается около 0,3 нм/мин, а результаты моделирования процесса ионного облучения, полученные в программе SRIM [124] для данных параметров процесса, свидетельствуют, что глубина ионного перемешивания не превышает 1,5 нм. Кроме того, в таком режиме практически отсутствует эффект преимущественного распыления одного сорта атомов по отношению к другим, а эффекты модификации поверхности снижены до приемлемого уровня. Первое утверждение обосновывается тем, что с увеличением времени травления поверхности эталонных образцов кварца и фианита не наблюдалось изменения её атомного состава, связанного с накоплением атомов определенного сорта. Влияние на результаты анализа состава образцов эффектов модификации состава поверхности при ионном травлении можно оценить, используя угловую зависимость глубины выхода характеристичных фотоэлектронов (рис. 33).



Рис. 33. Увеличение чувствительности к поверхности при изменении угла "сбора" электронов.

При уменьшении угла «сбора» фотоэлектронов возрастает чувствительность к поверхностным слоям образца. Как говорилось выше, если
$\lambda$  - средняя длина свободного пробега электронов в твердом теле, то 95% характеристичных электронов эмитируются с глубины 3 $\lambda$ . В случае, когда поверхность образца расположена перпендикулярно оси анализатора, толщина анализируемого слоя  $d_1$  равна 3 $\lambda$ . Если образец расположен под наклоном на угол  $\alpha$  по отношению к оси анализатора, то толщина анализируемого слоя  $d_2$  определяется отрезком, направленным по нормали к поверхности:

$$d_2 = 3\lambda \cdot \sin \alpha \,, \tag{4}$$

которое достигает максимума при  $\alpha = 90$ °. В случае подложки с однородным тонким поверхностным слоем толщины  $\delta$  угловая зависимость интенсивности сигнала от поверхностного слоя определяется следующим уравнением:

$$I = I_0 \left( 1 - \exp\left( -\frac{\delta}{\lambda \cdot \sin \alpha} \right) \right).$$
 (5)

Таким образом, снимая спектры при различных значениях угла наклона образца, можно оценить степень модификации состава приповерхностного слоя и его толщину. Экспериментальные результаты показывают отсутствие значительных изменений в спектрах образцов вплоть до угла 10 °, т.е. толщина области, модифицированной при ионной бомбардировке, которая могла бы значительно исказить результат, менее 1,5 нм.

Модификация поверхности при ионном травлении должна наиболее сильно проявляться профилировании состава образцов, при характеризующихся существенно неоднородными ПО поверхности структурно-морфологическими свойствами (например, образцов, содержащих) крупные включения тяжелых атомов в матрице, состоящей из легких элементов, либо образцов имеющих поры и другие дефекты на поверхности). Поэтому для уменьшения ошибки при профилировании по глубине необходимо проводить контроль шероховатости поверхности образцов до и после ионного травления. На рисунке 34 приведено АСМ-изображение поверхности образца, одна часть которого была защищена прижимом от воздействия ионного пучка, вторая – подверглась ионному травлению на

глубину 150 нм. Значения параметра RMS, характеризующего шероховатость поверхности, после ионного травления ниже, что указывает на то, что в ходе ионной бомбардировки в описанном режиме поверхность становится более гладкой. Эффект сглаживания рельефа наблюдается для всех образцов, не имеющих крупных дефектов на поверхности.



Рис. 34. ACM-изображение поверхности образца, часть поверхности которого подверглась ионному травлению на глубину 150 нм.

Формула, описывающая ошибку по глубине  $\Delta D$ , выражается, как:

$$\Delta D = \sqrt{\Delta D_{\lambda}^{2} + \Delta D_{surf}^{2} + \Delta D_{mix}^{2} + \Delta D_{app}^{2}}, \qquad (6)$$

где различные ошибки связаны с:  $\Delta D_{\lambda}$  - конечной глубиной выхода фотоэлектронов;  $\Delta D_{surf}$  - шероховатостью поверхности;  $\Delta D_{mix}$  - глубиной ионного перемешивания;  $\Delta D_{app}$  - аппаратной погрешностью.

Глубина ионного перемешивания ( $\Delta D_{mix}$ ) и аппаратная погрешность ( $\Delta D_{app}$ ) в совокупности характеризуют разрешение метода при

профилировании структур по глубине ионным травлением. По оценкам оно не превышает ~ 1,8 нм.

Если учесть также конечную глубину выхода фотоэлектронов ( $\Delta D_{\lambda}$ ), то можно определить ошибку метода по глубине для конкретной характеристичной линии (таблица 2). Данная величина не учитывает морфологических особенностей каждого отдельного образца и представляет собой наиболее общую оценку сверху разрешения применяемого в работе метода исследования состава по глубине образца.

Таблица 2.

Ошибка метода РФЭС в совокупности с ионным профилированием по глубине для анализируемых в работе фотоэлектронных линий

ФЭ-	Кинетическая	Глубина выхода	Общая ошибка	
линия	энергия	характеристичных ФЭ	метода по глубине,	
	электронов, эВ	$arD_\lambda$ , нм	НМ	
Ga 2 <i>p</i> <sub>3</sub>	130	3,0	3,5	
Si 2 <i>p</i> <sub>3</sub>	1145	3,8	4,2	
N 1s	850	3,2	3,7	
O 1s	715	3,2	3,6	
C 1s	960	3,2	3,7	

Тем самым, определив параметры морфологии поверхности экспериментальных образцов из АСМ-изображений, удалось оценить ошибку по глубине при профилировании атомного и химического состава для каждого из них (таблица 3).

Таблица 3.

Образец	S23	S14	S13	S53	N32	O23	O32	034
Компонет	Ошибка по глубине, нм							
Ga	3,5	3,6	3,6	4,7	3,5	3,5	3,8	3,5
Si	4,2	4,3	4,7	5,4	4,2	4,2	4,5	4,2
N	3,7	3,8	3,8	4,9	3,7	3,7	4,0	3,7
Ο	3,6	3,7	3,7	4,8	3,6	3,6	3,9	3,6
С	3,7	3,8	3,8	4,9	3,7	3,7	4,0	3,7

Общая ошибка профилирования химического состава по глубине образцов

### 2.5. Определение содержания элементов по ФЭ-спектрам

Для анализа спектральных данных необходимо предварительно выделить полезный аналитический сигнал посредством вычитания фона, связанного с неупругорассеянными электронами, а далее по его величине определить атомный состав образца и распределения химических связей атомов.

Связь детектируемым фотоэлектронов между током данного компонента и его концентрацией в приповерхностной области описывается сложной зависимостью [138], что делает прямой расчёт концентрации практически невозможным. Тем не менее, для решении задачи определения атомного состава разработан ряд полуэмпирических методов (метод внешних градуировочной характеристики, эталонов, метод метод факторов относительной чувствительности), тогда как для анализа химических связей атомов в большинстве работ используется исключительно качественный подход. Качественный подход реализуется как правило посредством идентификации спектральных компонент по данными эталонных атласов [139,140], баз данных [141] и сопутствующих предмету исследования статей.

### 2.5.1. Вычитание фоновой составляющей аналитического сигнала

Выбор метода аппроксимации фона на экспериментальном спектре является важным вопросом с точки зрения корректного численного анализа ФЭ-линий [142,143]. В первом приближении фоновая составляющая может быть описана линейной функцией. Однако, поскольку некоторые характеристичные фотоэлектроны теряют часть своей энергии в результате неупругого рассеяния при выходе из образца, требуется использовать более сложные математические модели. Вид фона зависит от материала и структуры анализируемых образцов, поэтому в каждом отдельном случае следует выбирать оптимальную модель фонового приближения. Наиболее распространенными из них являются методы Ширли [144] и Тоугарда подстройки фоновой составляющей [145,146,147]. Методы активной обсуждаются в работах [148,149]

Отсекаемая функцией фона площадь, определяет полезный аналитический сигнал и называется интегральной интенсивностью ФЭ-линии. Именно эти интенсивности ФЭ-линий для каждого элемента структуры используются при расчете концентраций элементов.

### 2.5.2. Метод факторов относительной чувствительности

Количественный анализ в методе РФЭС предполагает решение задачи по определению концентрации элементов и химических соединений, присутствующих исследуемой поверхности на по интегральным интенсивностям ФЭ-линий элементов, с указанием границ доверительного интервала или стандартного отклонения для определяемой величины. Наиболее универсальным методом количественного анализа атомного состава является метод ФОЧ. Идея метода довольно проста: так как интенсивности различных ФЭ-линий не соотносятся между собой напрямую, то для каждого элемента можно ввести определенный коэффициент, нормирующий интенсивности ФЭ-линий, записанных от различных элементов. Если количество элементов в системе равно N, то атомную концентрацию элемента х можно рассчитать как:

$$N_x = \frac{I_x}{S_x \sum_{i=1}^N \frac{I_i}{S_i}},\tag{7}$$

где  $S_i$ ,  $S_x$  и  $I_i$ ,  $I_x$  – факторы относительной чувствительности и измеренные значения интенсивностей ФЭ-линий элементов *i* и *x*, соответственно.

Главной особенностью метода ФОЧ является то, что он не требует создания калибровочных образцов для каждого отдельного типа систем. ФОЧ однозначно характеризуют относительную чувствительность спектрометра к различным ФЭ линиям элементов. Существуют множество атласов и баз данных ФОЧ и в различных источниках их значения могут сильно розниться из-за различий измерительного оборудования. По этой причине использование табличных значений ФОЧ может привести к значительной ошибке количественного анализа.

Чтобы повысить точность количественного анализа атомного состава ФОЧ следует уточнять применительно к конкретной аналитической системе. Для этого в большинстве случаев достаточно провести ряд измерений эталонных образцов простых бинарных систем. В случае образцов, рассматриваемых в рамках данной работы, оказалось достаточно образцов SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC и GaN. ФОЧ углерода принимался равным 1. Из измерений образца карбида кремния определялся ФОЧ для ФЭ-линии Si 2*p*:

$$S_{Si\,2p} = \frac{I_{Si\,2p}^{SiC}}{\left(\frac{I_{C\,1s}^{SiC}}{S_{C\,1s}}\right)}.$$
(8)

Аналогично для Si 2s:

$$S_{Si\,2s} = \frac{I_{Si\,2s}^{SiC}}{\left(\frac{I_{C\,1s}^{SiC}}{S_{C\,1s}}\right)}.$$
(9)

Используя полученные значения ФОЧ для кремния из результатов исследований образцов нитрида кремния и кварца были уточнены ФОЧ азота и кислорода:

$$S_{N1s} = \frac{I_{N1s}^{Si_{3}N_{4}}}{\left(\frac{I_{Si\,2p}^{Si_{3}N_{4}}}{S_{Si\,2p}}\right)},\tag{10}$$

$$S_{O1s} = \frac{I_{O1s}^{SiO_2}}{\left(\frac{I_{Si\,2\,p}^{SiO_2}}{S_{Si\,2\,p}}\right)}.$$
(11)

ФОЧ галлия был рассчитан на основании результатов измерений спектров образца GaN:

$$S_{Ga\,2\,p3} = \frac{I_{Ga\,2\,p3}^{GaN}}{\left(\frac{I_{N\,1s}^{GaN}}{S_{N\,1s}}\right)}.$$
(12)

Значения ФОЧ основных ФЭ-линий элементов приведены в таблице 4.

Факторы относительной чувствительности основных ФЭ-линий некоторых элементов

ФЭ-линия	Ga 2 <i>p</i> <sub>3</sub>	Si 2 <i>p</i> <sub>3</sub>	Si 2s	N 1s	O 1s	C 1s
ФОЧ	21,1	1,12	0,9	1,8	2,95	1

Результаты многочисленных экспериментов показывают, что погрешность определения концентрации элементов методом ФОЧ при уточнении значений факторов с использованием эталонных образцов составляет порядка 1 ат.%.

Определение точных значений ФОЧ элементов имеет очень важное значение при определении соотношений компонентов в нестехиометрических соединениях, типа оксидов и нитридов кремния (SiO<sub>x</sub>, x < 2 и SiN<sub>x</sub>, x < 1,3), а также систем, компоненты которых могут образовывать непрерывный ряд твердых растворов, о чем пойдет речь в главе 3.

### Глава 3. Метод количественного анализа химического состава твердотельных структур на основе данных РФЭС

Главным аспектом интерпретации фотоэлектронных спектров является анализ химических сдвигов характеристичных линий, так как он позволяет получать информацию о химических связях между атомами в составе Залача вещества. химического анализа сводится к разложению фотоэлектронных линий на спектральные составляющие, отвечающие определенному химическому состоянию атомов И описываемые суперпозицией функций Гаусса и Лоренца. В работе [150] обсуждаются методы критерии корректного математического И описания экспериментальной огибающей встраиваемыми функциями, но ни один из обоснования корректности идентификации подходов не содержит химического состава системы.

В общем случае, задача количественного определения химического состава из фотоэлектронных спектров многокомпонентных систем слишком сложна и имеет множество решений, достоверность которых не может быть доказана аналитическими инструментами самого метода РФЭС без привлечения дополнительных методов исследований.

Очевидно, с уменьшением ширины линии возбуждающего ХРИ улучшается спектральное разрешение и, следовательно, повышается точность решения поставленной задачи. Использование монохроматизированного синхротронного излучения или дополнительных монохроматоров для стандартных рентгеновских источников позволяет уменьшить ширину первичного ХРИ до ~0,2 эВ, что существенно упрощает последующий спектральный анализ. Но первый способ крайне дорогостоящий и неуниверсальный, а второй приводит к значительному уменьшению интенсивности фотоэлектронного спектра, что, в свою очередь, снижает чувствительность метода к малым концентрациям соединений.

На практике, наиболее распространенными источниками ХРИ для метода РФЭС являются рентгеновские пушки с алюминиевым или магниевым анодом без дополнительной монохроматизации. В этом случае некорректно ограничиваться только качественным анализом составляющих спектральных линий, как это делается в подавляющем большинстве работ. Более того, в случае многофазных композиций это может привести к абсурдным результатам и правомерным вопросам о достоверности разложения фотоэлектронных линий.

Для преодоления этих проблем был разработан метод, который позволяет проводить самосогласованный количественный анализ химических состояний атомов по фотоэлектронным спектрам. Идея, положенная в его основу, была изложена в работах [151,152]. В данной работе приведена обобщенная автором в ходе апробации и дополненная в части расчета погрешности версия данного метода анализа спектральных данных – алгоритм уточнения спектрального разложения. В работе показано, что возможность точного расчёта погрешности позволяет добиться заданного уровня точности химического анализа, а также определяет критерий объективности результатов спектрального синтеза.

#### 3.1. Алгоритм уточнения спектрального разложения

Алгоритм уточнения спектрального разложения основан на сопоставлении интенсивностей гауссиан (здесь и далее суперпозиция функций Гаусса и Лоренца, встроенные в ФЭ-линию, будет называться "гауссианой", т.к. вклад лоренцианы обычно < 10 %), соответствующих конкретному химическому соединению, в составе тех фотоэлектронных линий, в которых оно наблюдается, с учетом ФОЧ и стехиометрии соединения.

Рассмотрим математическое описание алгоритма уточнения спектрального разложения на примере трехкомпонентной системы, состоящей из элементов A, B и C. В общем случае химический состав образца представлен набором соединений типа  $A_{ai}B_{bi}C_{ci}$ , где  $a_i$ ,  $b_i$  и  $c_i$  стехиометрические коэффициенты, сумма которых равна 1. Предполагается, что набор

химических соединений дискретен и конечен для существования обоснованного решения. Для каждого соединения  $A_{ai}B_{bi}C_{ci}$  должно выполняться равенство:

$$\frac{1}{a_i} \cdot \frac{I_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}}{S_A} = \frac{1}{b_i} \cdot \frac{I_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}}{S_B} = \frac{1}{c_i} \cdot \frac{I_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}}{S_C},$$
(13)

где  $I_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}^{A}$  – интенсивность гауссианы, отвечающей соединению  $A_{ai}B_{bi}C_{ci}$ , в составе фотоэлектронной линии элемента A,  $S_{A}$  – фактор относительной чувствительности элемента A.

После разложения фотоэлектронных линий элементов количество соединений, идентифицированных из химических сдвигов с учетом данных атласов спектров, экспериментальных результатов исследования эталонных образцов и литературных данных равно *n*. Тогда возможно записать уравнения (13) для каждого соединения:

$$\begin{cases} \frac{1}{a_{1}} \cdot \frac{I_{A_{a_{1}}B_{b_{1}}C_{c_{1}}}}{S_{A}} = \frac{1}{b_{1}} \cdot \frac{I_{A_{a_{1}}B_{b_{1}}C_{c_{1}}}}{S_{B}} = \frac{1}{c_{1}} \cdot \frac{I_{A_{a_{1}}B_{b_{1}}C_{c_{1}}}}{S_{C}} \\ \cdots \\ \frac{1}{a_{n}} \cdot \frac{I_{A_{a_{n}}B_{b_{n}}C_{c_{n}}}}{S_{A}} = \frac{1}{b_{n}} \cdot \frac{I_{A_{a_{n}}B_{b_{n}}C_{c_{n}}}}{S_{B}} = \frac{1}{c_{n}} \cdot \frac{I_{A_{a_{n}}B_{b_{n}}C_{c_{n}}}}{S_{C}} \end{cases}$$
(14)

Система уравнений (14) позволяет сбалансировать относительные интенсивности гауссиан, определенных по  $\Phi$ Э-линиям разных элементов, для каждого химического соединения. Например, для соединения SiO<sub>2</sub> площадь гауссианы, отвечающей химическому соединению SiO<sub>2</sub> в фотоэлектронной линии O 1*s* должна быть равна удвоенной площади соответствующей гауссианы в линии Si 2*s* с учетом  $\Phi$ OЧ для соответствующих  $\Phi$ Э-линий.

В тех случаях, когда в фотоэлектронной линии из-за малой разности химических сдвигов невозможно выделить каждое идентифицированное соединение в виде отдельных функций, некоторые уравнения системы могут быть преобразованы. Например, в фотоэлектронной линии элемента A соединения  $A_{a1}B_{b1}C_{c1}$  и  $A_{a2}B_{b2}C_{c2}$  имеют малую разность химических сдвигов,

а в ФЭ-линиях элементов *B* и *C* они разрешимы. В этом случае их можно описать суммарной функцией с интенсивностью  $I_{A_{a_{12}}B_{b_{12}}C_{c_{12}}}^{A}$ , и система (14) примет вид:

$$\begin{cases} \frac{1}{b_{1}} \cdot \frac{I_{A_{a1}B_{b1}C_{c1}}^{B}}{S_{B}} = \frac{1}{c_{1}} \cdot \frac{I_{A_{a1}B_{b1}C_{c1}}^{C}}{S_{C}} \\ \frac{1}{b_{2}} \cdot \frac{I_{A_{a2}B_{b2}C_{c2}}^{B}}{S_{B}} = \frac{1}{c_{2}} \cdot \frac{I_{A_{a2}B_{b2}C_{c2}}^{C}}{S_{C}} \\ \frac{a_{1}}{b_{1}} \cdot \frac{I_{A_{a1}B_{b1}C_{c1}}^{B}}{S_{B}} + \frac{a_{2}}{b_{2}} \cdot \frac{I_{A_{a2}B_{b2}C_{c2}}^{B}}{S_{B}} + \frac{a_{1}}{c_{1}} \cdot \frac{I_{A_{a1}B_{b1}C_{c1}}^{C}}{S_{C}} + \frac{a_{2}}{c_{2}} \cdot \frac{I_{A_{a2}B_{b2}C_{c2}}^{C}}{S_{C}} = \frac{I_{A_{a12}B_{b1}C_{c12}}}{S_{A}} \end{cases}$$
(15)

Вследствие требования равенства суммы площадей встроенных гауссиан и интегральной интенсивности соответствующей фотоэлектронной линии, систему уравнений (14) необходимо решать совместно с системой:

$$\begin{cases} I_{A_{a1}B_{b1}C_{c1}}^{A} + I_{A_{a2}B_{b2}C_{c2}}^{A} + \dots + I_{A_{an}B_{bn}C_{cn}}^{A} = I^{A} \\ I_{A_{a1}B_{b1}C_{c1}}^{B} + I_{A_{a2}B_{b2}C_{c2}}^{B} + \dots + I_{A_{an}B_{bn}C_{cn}}^{B} = I^{B} \\ I_{A_{a1}B_{b1}C_{c1}}^{C} + I_{A_{a2}B_{b2}C_{c2}}^{C} + \dots + I_{A_{an}B_{bn}C_{cn}}^{C} = I^{C} \end{cases}$$

$$(16)$$

где *I*<sup>4</sup> – интегральная интенсивность анализируемой ФЭ-линии элемента *A*.

Совместное решение систем уравнений (14) и (16) помимо получения количественного результата позволяет избежать неоднозначности химического анализа при идентификации компонент фотоэлектронных линий с близкими величинами химических сдвигов.

Концентрация атомов  $N_A(A_{ai}B_{bi}C_{ci})$  элемента A, отвечающих химическому соединению  $A_{ai}B_{bi}C_{ci}$ , определяется, как произведение полной концентрации атомов данного элемента N(A) на долю соответствующей гауссианы в разложении фотоэлектронной линии:

$$N_{A}(A_{ai}B_{bi}C_{ci}) = \frac{I_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}^{A}}{I^{A}} \cdot N(A) .$$
(17)

Сумма концентраций атомов всех элементов в составе конкретного химического соединения позволяет определить его содержание:

$$\frac{I_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}^{A}}{I^{A}} \cdot N(A) + \frac{I_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}^{B}}{I^{B}} \cdot N(B) + \frac{I_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}^{C}}{I^{C}} \cdot N(C) = N(A_{ai}B_{bi}C_{ci}), \quad (18)$$

где  $N(A_{ai}B_{bi}C_{ci})$  – концентрация соединения  $A_{ai}B_{bi}C_{ci}$ . Величины N(A), N(B) и N(C) определяются в ходе количественного анализа атомного состава исследуемого слоя методом ФОЧ.

## 3.2 Погрешность определения концентрации химических соединений

Выполнение соотношений систем (14) и (16) возможно лишь с некоторым приближением, которое в конечном итоге определяет погрешность Ha количественного химического анализа. практике применяется итерационный процесс последовательного уточнения параметров встраиваемых функций в пределах их допустимых вариаций: диапазон изменения положения пика по энергии и его ширина на полувысоте составляет ± 0,2 эВ. Критерием для окончания вариаций параметров встроенных функций является значение погрешности на очередном шаге итерации.

Погрешность определения концентрации атомов элемента *A*, отвечающих химическому соединению *A*<sub>ai</sub>*B*<sub>bi</sub>*C*<sub>ci</sub>, определяется как:

$$\Delta N_A(A_{ai}B_{bi}C_{ci}) = \sqrt{\left(\frac{N(A)}{I^A} \cdot \Delta I^A_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}\right)^2 + \left(\frac{I^A_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}}{I^{A^2}} \cdot N(A)\right)^2 \left(\Delta I^A\right)^2 + \left(\frac{I^A_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}}{I^A} \cdot \Delta N(A)\right)^2 - \left(\frac{I^A_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}}{I^A} \cdot \Delta N(A)\right)^2 -$$

Преобразуем соотношение (7) с учетом (5):

$$\Delta N_A(A_{ai}B_{bi}C_{ci}) = \begin{cases} \left(\frac{\Delta I_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}^A}{I_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}^A} \cdot N_A(A_{ai}B_{bi}C_{ci})\right)^2 + \left(\frac{\Delta I^A}{I^A} \cdot N_A(A_{ai}B_{bi}C_{ci})\right)^2 + \left(\frac{I_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}^A}{I^A} \cdot \Delta N(A)\right)^2 + \left(\frac{I_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}^A}{I^A} \cdot \Delta N(A)\right)^2 \end{cases}$$
(19.1)

Первое слагаемое в соотношении (19.1) определяется величиной  $\Delta I_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}^{A}$ . Ее можно оценить, используя соотношение (13). Так как площади

гауссиан, отвечающих соединению  $A_{ai}B_{bi}C_{ci}$  в фотоэлектронных линиях элементов A, B и C, совпадают с точностью, которую определяет экспериментатор (обычно единицы процентов) и которая не может быть меньше погрешности измерений (в предельном случае совпадает с ней), то  $\Delta I_{A_{ai}B_{bi}C_{ai}}^{A}$  равно:

$$\Delta I_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}^{A} = \left( I_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}^{A} - I_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}^{med} \cdot a_{i} \cdot S_{A} \right), \tag{20}$$

где  $I_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}^{med}$  – среднее значение интенсивности гауссиан (с учетом ФОЧ) химического соединения  $A_{ai}B_{bi}C_{ci}$  в составе ФЭ-линий элементов A, B и C,которое определяется соотношением:

$$I_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}^{med} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{a_i} \cdot \frac{I_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}^A}{S_A} + \frac{1}{b_i} \cdot \frac{I_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}^B}{S_B} + \frac{1}{c_i} \cdot \frac{I_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}^C}{S_C} \right).$$
(21)

Величина  $\Delta I^A$  во втором слагаемом соотношения (19.1) определяется, как разница площадей под характеристичной линией элемента A в спектре и суммарной площадью гауссиан, которыми она описана.

Третье слагаемое в (19.1) определяется величиной  $\Delta N(A)$ . Она представляет собой погрешность количественного анализа атомного состава методом ФОЧ. В нашем случае, при использовании эталонных образцов для уточнения факторов, значение  $\Delta N(A)$  не превышает 1 ат.%.

Отношения  $\frac{\Delta I_{A_{al}B_{bl}C_{cl}}^{A}}{I_{A_{al}B_{bl}C_{cl}}^{A}}$  и  $\frac{\Delta I^{A}}{I^{A}}$  представляют собой относительные погрешности определения данных величин. На практике без особого труда удается настолько сбалансировать встроенные функции Гаусса, что относительные погрешности величин  $I_{A_{al}B_{bl}C_{cl}}^{A}$  и  $I^{A}$  находится в пределах 10 и 1 % соответственно.

Эмпирически установлено, что в случае, когда значение  $N_A(A_{ai}B_{bi}C_{ci})$  превышает 1 ат.%, относительная погрешность данной величины составляет менее 10 % и быстро сокращается с ростом  $N_A(A_{ai}B_{bi}C_{ci})$ .

Помимо того, что точный расчет погрешности является критерием окончания вариаций параметров встроенных функций Гаусса и достоверности разложения, он позволяет достигать установленной точности результатов (в пределах погрешности аналитического оборудования для метода РФЭС). При условии, что исходные значения химических сдвигов, а также параметры встраиваемых функций известны, задача количественного химического анализа может быть решена с хорошей точностью небольшим (обычно 2 - 3) количеством итераций.

Апробация алгоритма уточнения спектрального разложения проводилась на более чем 50 образцах различных твердотельных систем [смотрите, например, 151,153]. Общими для проводимых экспериментов были следующие условия: 1) записывались наиболее интенсивные ФЭ-линии, не перекрываемые другими пиками или артефактами спектра; 2) при анализе фиксировались положения линий по энергии и значения полной ширины на полувысоте с допуском от средних значений  $\pm 0.2$  eV, исходя из шага записи спектра; 3) параметры встраиваемых функций определялись при измерениях эталонных образцов чистых соединений; 4) при выполнении расчетов разница площадей соответствующих гауссиан между собой была такова, что относительная погрешность  $\Delta I^{A}_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}} / I^{A}_{A_{ai}B_{bi}C_{ci}}$  составляла не более 10 %; 5) отклонение аппроксимирующей огибающей и экспериментальной кривой на спектре менее 1 %.

### 3.3. Выводы

Важной практической задачей при исследовании материалов наноструктурированных является локальный анализ ИХ химического состава. Данная проблема требует комплексного подхода, так как на сегодняшний день не существует универсального экспериментального метода, который давал бы исчерпывающие результаты. Среди большого разнообразия рентгеновская фотоэлектронная аналитических методов спектроскопия является одним из важнейших инструментов анализа

твердотельных наноструктур. Она характеризуется высокой локальностью по глубине, а применение РФЭС совместно с ионным распылением позволяет проводить послойное профилирование состава структур с нанометровым разрешением. Это делает метод РФЭС незаменимым для ряда приложений, когда другие способы диагностики не обеспечивают достаточную полноту локального химического анализа.

Самосогласованный количественный анализ химических состояний атомов по фотоэлектронным спектрам на основе алгоритма уточнения спектрального разложения является большим шагом вперед и имеет огромные перспективы. Данный алгоритм позволяет решать задачу количественного химического анализа фотоэлектронных спектров для многокомпонентных систем с относительной погрешностью менее 10 %.

Использование метода РФЭС с применением математических процедур алгоритма уточнения спектрального разложения при работе с различными твердотельными наносистемами позволяет достигнуть предела обнаружения химических соединений до 1 ат.%.

Помимо того, что алгоритм уточнения спектрального разложения характеризуется высокой точностью, он имеет количественный критерий обоснованности полученного результата, что позволяет разрешить вопрос о неоднозначности разложения фотоэлектронных спектров в случае наложения встраиваемых функций.

Предложенная методика универсальна и применима для других спектрометрических методов (например, в электронной оже-спектроскопии), когда математическая обработка включает в себя аппроксимацию спектральных данных математическими функциями.

В работе результаты практического применения разработанного алгоритма рассматриваются при анализе систем на основе Si и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, подвергнутых совместной имплантации ионов Ga<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup> и отжигу в атмосфере N<sub>2</sub>.

### Глава 4. Ионный синтез нанокристаллов GaN в системах на основе объемного Si, SiN<sub>x</sub> и SiO<sub>2</sub>

Как следует из результатов работ [114,115], НК GaN могут быть сформированы в кремнии, либо в пленках  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  путем двойной имплантации ионов Ga<sup>+</sup> и N<sup>+</sup>. Хотя некоторые общие особенности данного процесса уже известны, вопрос о распределении атомного и химического состава по глубине структур остаётся невыясненным.

# 4.1. Двухстадийная имплантация ионов Ga<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup> в матрицу объёмного кремния

Так как предлагаемый технологический процесс ионного синтеза GaN является двухстадийным, первоочередной задачей было установить влияние последовательности имплантации ионов Ga<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup> на их распределение по глубине. Порядок облучения в общем случае влияет на состояние дефектной системы в процессе имплантации. Так, если имплантировать вначале ионы Ga<sup>+</sup>, то при дозе ~  $10^{14}$  см<sup>-2</sup> произойдет аморфизация матрицы [127], а с ростом дозы возможна рекристаллизация (эффект больших доз), приводящая к формированию кристаллического, но сильно дефектного слоя [154], что наложит отпечаток на поведение Ga и N при последующей имплантации N<sup>+</sup>. При обратном порядке имплантации ожидается, что азот образует включения нитрида кремния, и при последующей имплантации ионов Ga<sup>+</sup> состояние матрицы, конечно, будет иное, чем в предыдущем случае.

Для исследования данного эффекта были изготовлены две серии образцов, отличающихся последовательностью имплантации примесей (рис. 35).



Рис. 35. Схематичное представление технологии получения образцов серии К.

образцов Для обеих без имплантированных серий постимплантационного отжига (1КЗ и 2КЗ) было проведено профилирование элементного состава с применением метода РФЭС. Полученные профили распределения Ga и N по глубине образцов (рис. 36) указывают на заметное перераспределение примеси в приповерхностной области образцов. Это свидетельствует о том, что атомы испытывают радиационно-ускоренную диффузию, связанную с генерацией радиационных дефектов. Радиационностимулированное ускорение диффузии, скорости зависит ОТ дефектообразования и происходит в основном при внедрении более тяжелых ионов Ga<sup>+</sup>. Величина перераспределения атомов Ga существенно больше при последовательности имплантации  $Ga^+ \rightarrow N^+$ . Это может быть обусловлено тем, что при такой последовательности имплантация Ga<sup>+</sup> осуществляется в кристаллическую матрицу кремния, тогда как при обратной – в матрицу, модифицированную предшествующей имплантацией N<sup>+</sup>. Как известно из [155] эффекты аутдиффузии (диффузии к поверхности и выхода из образца) примесных атомов в нитриде кремния менее выражены. Что касается атомов азота, то в отсутствие отжига для последовательности облучения  $N^+ \rightarrow Ga^+$ 

наблюдается их заметное перераспределение в приповерхностной области. Для обратной последовательности данный эффект практически отсутствует. Это подтверждает предположение, что перераспределение примесей в основном происходит во время имплантации Ga<sup>+</sup> и обусловлено радиационноускоренной диффузией. Тем самым последовательность имплантации  $N^+ \rightarrow Ga^+$  позволяет обеспечить лучшее исходное перекрытие профилей примесей, имплантированных в матрицу Si.



Рис. 36. Профили распределения примесей Ga и N по глубине образцов 1К3 и 2К3.

Отжиг при 900 °C вызывает радикальное изменение профилей распределения имплантированных атомов (рис. 37). При этом поведение галлия и азота несколько различается. Профили распределения атомов галлия испытывают сильный сдвиг в сторону поверхности. Количество галлия в образцах уменьшается за счет эффекта аутдиффузии, а количество азота, наоборот, возрастает. Последнее, очевидно, происходит за счет притока азота из атмосферы отжига. Убыль галлия и прирост количества азота для последовательности  $Ga^+ \rightarrow N^+$  выражены сильнее, чем для обратной

последовательности (на 20% и 8% соответственно), что предположительно связано с состоянием поверхности образцов. Перераспределение примесного атомного состава приводит к образованию приповерхностных максимумов.

Приповерхностный пик азота расположен ближе к поверхности, чем пик галлия, то есть происходит частичное разделение примесей. Возникновение данного эффекта можно объяснить следующим образом. Во время отжига на поверхности образца за счет остаточного кислорода в атмосфере происходит образование тонкой оксидной пленки, ослабляющей аутдиффузию галлия и азота. По этой причине, а также за счет проникновения в образец азота из атмосферы отжига, на гетерогранице кремния и оксидной пленки происходит накопление азота, которое сопровождается образованием нестехиометрического нитрида кремния. Данная область образца в свою очередь служит барьером для аутдиффузии атомов галлия, поэтому он скапливается на гетерогранице нитридного слоя на глубине порядка 20 нм от поверхности.

Интересно также, что для последовательности имплантации  $Ga^+ \rightarrow N^+$ максимум концентрации азота, расположенный на глубине порядка среднего проецированного пробега  $R_p$  ионов  $Ga^+$  и  $N_2^+$ , более острый, чем для обратной последовательности, а также по сравнению с профилем азота для неотожженного образца. Это свидетельствует о том, что проникающий из атмосферы азот концентрируется преимущественно в области максимальной концентрации внедренных ионов  $Ga^+$  и  $N_2^+$ , причем на ранней стадии отжига, когда галлий не успел сильно перераспределиться. Так как для обратной последовательности проникновение азота из атмосферы отжига выражено слабее, данный эффект тоже выражен в меньшей степени.



Рис. 37. Профили распределения элементов по глубине образцов серии 1К (а) и 2К (б).

Ha перераспределение примеси при отжиге основное влияние оказывают два фактора: механические напряжения и минимизация свободной энергии системы. Азот сегрегирует на границе раздела кремния и пленки SiO<sub>2</sub>, вырастающей при отжиге, и там связывается с кремнием. Этот процесс энергетически выгоден, поскольку напряжения, связанные с пленками оксида и нитрида кремния, имеют противоположные знаки [156]. Подтягивание азота области  $R_{p}$ при В объяснить к отжиге, свою очередь, можно противоположными знаками напряжений, создаваемых в решетке кремния азотом и галлием из-за различия их атомных радиусов и атомного радиуса кремния: галлий, имеющий больший по сравнению с Si атомный радиус, области концентрации сегрегирует В основном В максимальной генерированных вакансий, создающих напряжения противоположного по отношению к атомам Ga знака.

Глубже понять суть и причины возникновения наблюдаемых эффектов в рассматриваемых системах, а также установить наличие связей Ga и N позволяет химических анализ характеристичных линий фотоэлектронных спектров на основе алгоритма уточнения спектрального разложения, описанного в главе 3.

В имплантированных образцах серии К идентифицированы компоненты, отвечающие химическим состояниям  $Si_3N_4$ ,  $SiN_x$  (x<1,3),  $Si^0$ ,  $Ga^0$ и GaN. Химических связей Si-Ga [157] не выявлено, что свидетельствует о том, что в присутствии атомов N образование такого рода химических связей энергетически не выгодно. На рис. 38 приведен пример разложения на функции Гаусса фотоэлектронных линий Si 2p, Ga 2p<sub>3/2</sub> и N 1s образца 2K4. Значения химических сдвигов компонентов разложения приведены в таблице 5 [139,140,141] И хорошо согласуются С данными атласов И статей [158,159,160,161,162].



Рис. 38. Разложение на функции Гаусса ФЭ-линий, записанных на глубине 58 нм, образца 2К4: а) Si 2p, б) Ga 2 $p_{3/2}$ , в) N 1s.

Таблица 5

Относительные величины химических сдвигов фотоэлектронных линий

<u> መጠጠ</u>	Величины химического сдвига, эВ						
ФЭ-линии	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiN <i>x</i> , <i>x</i> <1,3	Si <sup>0</sup>	Ga <sup>0</sup>	GaN		
Si 2 <i>p</i>	2,4	1,2	0	-	-		
Ga 2 <i>p</i> <sub>3/2</sub>	-	-	-	0	1,6		
N 1 <i>s</i>	0	0,6	-	-	1,2		

Si 2p, Ga 2p<sub>3/2</sub> и N 1s для различных соединений

Следует пояснить, что, говоря о  $SiN_x$  (x<1,3), мы подразумеваем совокупность связанных атомов кремния и азота, ближнее окружение и порядок которых значительно отличается от  $Si_3N_4$ . Такие бинарные кластеры, как правило, имеют близкий стехиометрический состав в пределах

исследуемого слоя, который определяется содержанием в нём атомов обоих сортов. В рамках разложения ФЭ-линий их можно с хорошей точностью описать всего одной функцией Гаусса в составе каждой линии (рис. 38). Данный факт был установлен в ходе предварительных исследований калибровочных образцов нестехиометрических нитридов и оксидов кремния. Положение функций Гаусса, отвечающих  $SiN_x$  (*x*<1,3), может варьироваться в пределах  $\pm 0,2$  эВ по глубине образцов, вследствие изменения стехиометрического состава нитрида кремния, который, как говорилось выше, зависит от содержания в исследуемом слое атомов обоих сортов, поэтому в таблице 5 приводятся средние значения химических сдвигов ФЭ-линий Si 2p и N 1*s* для данного химического соединения.

Применительно к GaN, данные спектрального разложения следует трактовать следующим образом. Наличие компоненты разложения, положение которой соответствует нитриду галлия, означает, что в образце присутствуют атомы галлия, ближнее окружение которых хотя бы в пределах второй координационной сферы подобно структуре кристаллического GaN.

С точки зрения количественного анализа, алгоритм уточнения спектрального разложения, может быть применен, когда в рассматриваемой системе имеются нестехиометрические соединения. Если в системе имеется 1 нестехиометрическое соединение, то мы получим систему уравнений, число неизвестных в которой на 1 превышает число уравнений. Мы получаем систему с одним параметром, роль которого играет стехиометрический коэффициент *x*. Однако на практике такая система уравнений решается достаточно просто и фактически без потери точности. Например, в случае исследуемых образцов серии К систему уравнений (14) можно записать в виде:

$$\begin{cases} \frac{I_{GaN}^{Ga}}{S_{Ga}} = \frac{I_{GaN}^{N}}{S_{N}} \\ \frac{1}{3} \cdot \frac{I_{Si_{3}N_{4}}^{Si}}{S_{Si}} = \frac{1}{4} \cdot \frac{I_{Si_{3}N_{4}}^{N}}{S_{N}} \\ \frac{I_{SiN_{x}}^{Si}}{S_{Si}} = \frac{1}{x} \cdot \frac{I_{SiN_{x}}^{N}}{S_{N}} \end{cases}$$
(22),

а система уравнений (16):

$$\begin{cases} I_{GaN}^{Ga} + I_{Ga^{0}}^{Ga} = I^{Ga} \\ I_{Si_{3}N_{4}}^{Si} + I_{SiN_{x}}^{Si} + I_{Si^{0}}^{Si} = I^{Si} \\ I_{GaN}^{N} + I_{Si_{3}N_{4}}^{N} + I_{SiN_{x}}^{N} = I^{Si} \end{cases},$$
(23).

Так как системы уравнений решаются методом вариаций в небольших пределах параметров функций Гаусса, уравнение с параметром x в системе (22) можно опустить. Залогом того, что положения и параметры функций Гаусса в составе ФЭ-линий Si 2p и N 1s, отвечающих SiN<sub>x</sub> (x<1,3) и определяющих соотношение атомов Si и N в данном соединении, будут определены достоверно, является тот факт, что ФОЧ элементов и параметры функций Гаусса стехиометрических соединений заведомо определены с высокой точностью. По этой причине данный подход может быть успешно применен и в том случае, если в системе несколько нестехиометрических соединений, однако, при условии, что соответствующие им функции Гаусса не накладываются на другие компоненты ФЭ-линий.

Результаты химического анализа фотоэлектронных спектров образцов серии К, полученные с применением алгоритма уточнения спектрального разложения, приведены на рисунке 39.



Рис. 39. Профили распределения элементов, находящихся в различных химических состояниях, по глубине образцов серии К: 1, 3 – Si в Si<sup>0</sup>; 2, 4 – Si в SiN<sub>x</sub> (x<1,3); 5 – Si в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 6, 7 – Ga в Ga<sup>0</sup>; 8 – Ga в GaN.

В отсутствие отжига, независимо от порядка облучения, бо́льшая часть атомов галлия находится в виде твердого раствора внедрения (рис. 39 б, г), что объясняет его высокую скорость диффузии. Часть атомов Ga могут быть связаны в менее подвижные комплексы или аморфные кластеры. Азот образует соединения с кремнием (рис. 39 а, в).

После отжига, как и в его отсутствие, бо́льшая часть галлия находится в не связанном с азотом состоянии (рис. 39 б, г). Концентрация GaN достигает 4 ат.%, при этом наблюдается корреляция между распределением полного содержания галлия (рис. 38) и распределением концентрации связей Ga-N (рис. 39).

Метод ЭПР показал аморфность имплантированного слоя в отсутствие отжига. Об этом свидетельствует высокая концентрация парамагнитных центров с g-фактором g = 2,005, характерным для оборванных связей или VVцентров в a-Si [156]. Выявлено некоторое различие концентрации этих центров для двух последовательностей имплантации, что обусловлено, по-видимому, разной степенью пассивации азотом оборванных связей. Спектр рамановского рассеяния выявил в области, где должен быть распложен пик от нитрида галлия, весьма слабую особенность, которая, однако, не дает возможности уверенно говорить о наличии фазы GaN.

Структура имплантированных слоев исследовалась методом ПЭМ. Картина СПЭМ поперечного среза для образца 1К2 приведена на рис. 40. Имплантированный слой, который до отжига был полностью аморфным, после отжига перешел в поликристаллическое состояние. Отсутствие эпитаксиальной рекристаллизации (в отличие от [163], где производилась имплантация только ионов галлия) объясняется в основном образованием преципитатов Si<sub>x</sub>N<sub>v</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, затрудняющих твердофазную эпитаксию. Высокоразрешающая микроскопия выявила систему атомных плоскостей, расшифровка которых по методу фурье-преобразования, как и картина дифракции, дает параметр решетки, совпадающий с параметром решетки кремния (данные не приводятся). Области темного контраста (одна из них помечена стрелкой на рис. 40), согласно данным метода энергодисперсионной спектроскопии, характеризуются повышенной концентрацией К Ga. сожалению, на снимках высокого разрешения для этих областей не удалось выявить картину атомных плоскостей и тем самым их структуру.



Рис. 40. ПЭМ-изображение поперечного среза кремния, облученного ионами Ga<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup>, после отжига при 900°С. Стрелкой показана область с повышенным содержанием галлия.

Условия ионного синтеза можно регулировать также путем введения операции промежуточного отжига после первой имплантации. В этом случае вторая имплантация будет проведена в менее дефектную матрицу, чем в отсутствие промежуточного отжига, что также повлияет на характер процессов синтеза (влияние структурного состояния матрицы на результат ионного синтеза обнаружен, например, в [125], где ионы N<sup>+</sup> имплантировались в подложки GaAs). Для исследования данного эффекта была проведена имплантация Ga<sup>+</sup> в матрицу кремния и последующий отжиг системы, после чего образец был имплантирован ионами  $N_2^+$  согласно схеме на рис. 41.



Рис. 41. Схематичное представление технологии получения образца \$53.

Из профилей распределения атомов по глубине образца (рис. 42) видно, что при отжиге происходит существенная потеря имплантированного галлия за счет аутдиффузии. Его интегральная концентрация в образце составила ~  $7 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>, что примерно на порядок меньше по сравнению с количеством имплантированного галлия ( $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>).



Рис. 42. Профили распределения элементов по глубине образца S53.

Полученные результаты позволили выявить главную проблему ионного синтеза НК GaN в кремнии – аутдиффузия имплантированных атомов галлия при отжиге. Данный эффект не позволяет обеспечить высокую слоевую концентрацию примесных атомов, что наряду с низкой реакционной способностью атомов Ga и N между собой приводит к низкой эффективности процесса синтеза фазы GaN в кремнии. Хотя технологический процесс требует дальнейшей оптимизации, нитрид галлия в кремнии был синтезирован впервые и достоверность данного факта подтверждена применением алгоритма уточнения спектрального разложения. Есть основания полагать, что подавление аутдиффузии может существенно повысить эффективность образования НК.

## 4.2. Системы на основе нитрида кремния, имплантированного ионами Ga<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup>

Идеология применения систем на основе нитрида кремния для ионного синтеза GaN основана на том, что данный материал характеризуется более низким коэффициентом диффузии примесей, чем кремний [164,165], поэтому при отжиге Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, подвергнутого имплантации Ga<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup>, ожидается значительное сокращение потерь атомов примеси за счет аутдиффузии. Создание исходных структур путем осаждения тонких пленок Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на подложки Si может привести к возникновению локальных путей ускоренной диффузии (пор, границ зерен). С экономической точки зрения такой подход удорожает технологию ионного синтеза GaN. Кроме того, наличие резкой границы между пленкой и подложкой создает условия для образования трещин, а также сегрегации примеси на её границе. Поэтому был предложен способ создания поверхностного барьерного слоя нитрида кремния путем ионной имплантации N<sub>2</sub><sup>+</sup> с последующим высокотемпературным отжигом. Предложенный метод органично сочетается с ионным синтезом НК GaN, а также дает возможность создавать барьерный слой, обладающий нужными параметрами и составом.

Чтобы изучить влияние предварительной модификации кремниевой матрицы и условий отжига, была изготовлена серия образцов (рис. 43). Слои были синтезированы посредством предварительной нитрида кремния высокодозной имплантации в матрицу кремния ионов N<sub>2</sub><sup>+</sup> и последующего отжига при 1100°С. В образцах S13 и S14 предварительная имплантация проводилась при той же энергии ионов N<sub>2</sub><sup>+</sup>, что и при основной имплантации (здесь и далее под термином «основная имплантация» подразумевается последовательная имплантация Ga<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup> для ионного синтеза GaN). Это значит, что барьерный Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> формировался по всей толщине слоя, в котором распределяются ионы Ga<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup> при основной имплантации. В образце S23 предварительная имплантация проводилась при энергии ионов N<sub>2</sub><sup>+</sup> в два раза имплантации, поэтому барьерный Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ниже, чем при основной

формировался только в приповерхностной области. Дозы были подобраны таким образом, чтобы обеспечить в имплантированном слое концентрацию азота, достаточную для образования стехиометрического Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



Рис. 43. Схематичное представление технологии получения образцов серии S.

Особенностью процесса быстрого отжига является то, что в ходе кратковременного разогрева менее выражены процессы диффузии примесей и коалесценции тех или иных атомных комплексов, которые приводят к образованию крупных фазовых включений. Таким образом, результаты исследований образца S14, подвергнутого быстрому отжигу, позволяют понять особенности процесса перераспределения состава на начальной стадии температурной обработки.

На рис. 44 представлены профили распределения элементов по глубине образцов.



Рис. 44. Профили распределения элементов по глубине образцов серии S: a) S13 и S14; б) S23.

Интегрирование профилей распределения Ga для представленных образцов позволило установить, что потери Ga за счет аутдиффузии невелики. В образце S14 общее содержание Ga несколько выше, чем в образце S13, что является следствием различий условий отжига: в ходе БТО лишь незначительное количество атомов Ga успевает продиффундировать к поверхности и выйти из образца. Когда толщина h слоя Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> превышает пробеги основной части ионов галлия (рис. 44 а), то есть  $h > R_p$ , где  $R_p$  – средний проецированный пробег Ga<sup>+</sup>, ослабляющее аутдиффузию влияние слоя Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> проявляется непосредственно: значительного перераспределения атомов Ga при отжиге не происходит за счет низкой скорости диффузии. Когда же слой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> формируется на меньших глубинах  $h < R_p$  (рис. 44 б), он служит эффективным барьером для выхода галлия из образца. При этом в слоях, глубже барьерного слоя, Ga перераспределился находящихся весьма значительно: подавляющее большинство имплантированных атомов смещаются в области спада концентрации азота, то есть за пределы нитридного слоя. Аналогичный максимум, но гораздо менее выраженный наблюдается в образцах S13 и S14. Полученные профили, по всей видимости, являются результатом действия поля упругих напряжений, создаваемых слоем Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, при этом атомы Ga вынуждены дрейфовать к подложке, а так как их внедрение в подложку энергетически невыгодно, то они сегрегируют в переходной области.

Анализ химических связей атомов по ФЭ спектрам совместно с алгоритмом уточнения спектрального разложения позволили рассчитать профили распределения по глубине элементов, находящихся в различных химических состояниях (рис. 45). В образцах S13 и S14, как и предполагалось, подавляющее количество атомов Si связаны с N в виде стехиометрического Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Его концентрация достигает локального минимума в области 50 нм, что соответствует максимуму профиля Ga. При этом концентрация кремния в состоянии нестехиометрического нитрида кремния практически постоянна в интервале от 0 до 90 нм от поверхности, а концентрация азота в составе

данного соединения (данные не приводятся) имеет максимум на глубине 50 нм. Стехиометрическое соотношение атомов x в SiN<sub>x</sub> по глубине пленки меняется в пределах от 0,3 у поверхности и на гетерогранице до 0,6 в области максимума Ga. Большая часть атомов галлия (~86%) находится в не связанном с азотом состоянии. Концентрация GaN достигает 8 ат.%, что в два раза превышает содержание данного химического соединения в образцах на основе объемного кремния.



Рис. 45. Профили распределения элементов, находящихся в различных химических состояниях, по глубине образцов серии S: a, в) 1 – Si в Si<sup>0</sup>; 2 – Si в SiN<sub>x</sub> (x < 1,3); 3 – Si в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; б, г) 4 – Ga в Ga<sup>0</sup>; 5 – Ga в GaN.

В образце S23 азот также преимущественно связан кремнием. Концентрация нестехиометрического нитрида кремния и кремния, не связанного с азотом выше, чем в образцах S13 и S14, за счет меньшей суммарной дозы имплантированного азота. Доля атомов галлия, связанных с азотом, как и в образцах S13 и S14, находится на уровне 14%. Концентрация GaN на глубине 85 нм достигает 10 ат.%. Существенных отличий химического состава образцов не обнаружено.

Характер профилей распределения примесных атомов и химических состояний позволяет предложить следующую модель процесса ионного синтеза. Азот, внедренный в образец в ходе основной имплантации N<sub>2</sub><sup>+</sup>, находясь в несвязанном состоянии, при отжиге начинает диффундировать в матрице ионно-синтезированного нитрида кремния и реагировать с кремнием и SiN<sub>x</sub>. Так как состав окружающей матрицы по глубине существенно отличается от Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и имеется градиент концентрации азота в области залегания атомов галлия, то они начинают диффундировать под действием поля упругих напряжений. Очевидно, что скорость реакции Ga + N = GaN существенно меньше скорости реакции  $Si + x \cdot N = SiN_x$ . Такой характер перераспределения примесей и взаимодействия с окружающей матрицей не позволяет присутствовать повышенной концентрации свободных атомов азота в области максимума залегания галлия, что является одной из причин того, что концентрация атомов галлия, связанных с азотом не превышает 5 ат. %. Ещё одной причиной низкой эффективности процесса ионного синтеза GaN в слое нитрида кремния является то, что связь Si-N более прочная, чем Ga-N [166], из-за чего свободные атомы галлия не могут реагировать с азотом, связанным с кремнием.

Следующий вопрос, который возникает при исследовании структур – это вопрос о фазовом составе имплантированных образцов, и прежде всего – о наличии интересующей нас фазы GaN. Результаты рентгеновской дифракции (РД) показали наличие дифракционных максимумов, соответствующих гексагональной фазе GaN, для образцов S14 и S23. В качестве примера приведена дифрактограмма для образца S23 (рис. 46). Расшифровка структуры проводилась с использованием данных [167]. На всех приводимых рентгеновских дифрактограммах вертикальные штриховые

линии указывают на наличие дифракционных максимумов, соответствующих рассчитанным по литературным данным параметрам элементарной ячейки. На рисунке 46 рассчитанные значения  $2\Theta$  даны для гексагональной (вюрцитной) фазы GaN. Пик при  $2\Theta \approx 33^{\circ}$  относится к рефлексу (100) гексагонального GaN. Некоторый сдвиг положения пика относительно «теоретического» связан с напряженным состоянием нановключений GaN, вызванным структурным рассогласованием решеток включений и матрицы, а также разницей их коэффициентов термического расширения. Следует также иметь в виду некоторое различие в различных литературных данных по параметрам элементарной ячейки [167,168]. Аналогичный пик (100) GaN получен и для образца S23.



Рис. 46. Дифрактограмма для образца S23

Возникает вопрос об отсутствии других рефлексов на дифрактограммах, которые должны присутствовать в случае хаотической ориентации кристаллитов GaN. Наличие только одного пика (100) свидетельствует о преимущественной ориентации кристаллитов относительно матрицы, то есть об ориентированной кристаллизации в процессе отжига.

Информация о фазовом составе, структуре и морфологии имплантированных слоев была получена методом просвечивающей
электронной микроскопии поперечного среза в сочетании с рентгеновской энергодисперсионной спектроскопией (РЭДС). На рис. 47 приведена картина ПЭМ для образца S23.



Рис. 47. ВРПЭМ-снимок образца S23. Поверхность образца видна справа внизу. На вставке приведена картина Фурье-преобразования, полученная от области темного контраста

Видно «бесструктурное» изображение аморфного слоя, представляющего собой фазу SiN<sub>x</sub>; глубже расположен рекристаллизованный слой кремния. Дифракционная картина, снятая от этого слоя, указывает на поликристаллическую структуру, о чем свидетельствуют и изображения многочисленных кристаллитов с беспорядочной ориентацией. Обращает на себя внимание наличие внутри этой области темных участков на фоне картины от кремния, примыкающих к аморфной области. Так как по данным РФЭС для образца S23 как раз на этих глубинах наблюдается обогащение галлием (рис. 44 б), естественно предположить, что темные участки – это области "*z*контраста" (атомный номер Si z = 14, а атомный номер Ga z = 31). Далее от одного из видимых локальных участков темного контраста проведено Фурьепреобразование полученной картины. В результате четко выявились «рефлексы» (рис. 47, вставка), расшифровка которых и сравнение со справочными данными по структуре [169] позволила отнести данные включения к кристаллическому галлию. Интересно, что изображение атомных плоскостей кремния продолжается внутри указанных включений. Это свидетельствует о том, что рекристаллизация включений галлия, которые при высокой температуре отжига, очевидно, находились в расплавленном состоянии (температура плавления галлия ~ 29 °C), произошла эпитаксиально (ориентированно) на зернах кремния.

Кроме указанных крупных включений, на фоне изображения аморфного слоя (SiN<sub>x</sub>), вблизи его границы с рекристаллизованным слоем наблюдается цепочка округлых областей *z*-контраста с диаметром  $d \approx 4$  нм. Дополнительное исследование, аналогичное описанному выше, показало, что эти области тоже являются включениями галлия, а их отличие от морфологии крупных включений, связано с другим по своей природе окружением – нитридом кремния. Это яркое проявление влияния природы матрицы на процесс преципитации примеси. В данном случае не удалось выявить наличие включений GaN, хотя, как установлено методом рентгеновской дифракции, они имеются. Это связано с тем, что их концентрация по данным метода РФЭС примерно в 5 раз ниже концентрации металлического галлия (рис. 45 г), что затрудняет их выделение в областях *z*-контраста.

Чтобы дополнить полученные результаты, была проведена имплантация ионов Ga<sup>+</sup> и  $N_2^+$  в пленку плазмохимического Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в тех же режимах, которые были использованы для матрицы кремния, а затем их отжиг при различных температурах (рис. 48), для исследования влияния условий отжига.



Рис. 48. Схематичное представление технологии получения образцов серии N.

Исследования образцов методами спектроскопии фотолюминесценции и ИК-пропускания (не приводятся) не обнаружили признаков наличия кристаллической фазы GaN вплоть до температуры отжига 900°С. На рисунке 49 приведены профили распределения элементов в имплантированной пленке Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, нанесенной на подложку Si и отожженной при 800°C (образец N32). Из профилей видно, что существенной аутдиффузии атомов галлия не происходит. Профиль азота представляет собой прямую (наклон обусловлен распределением атомов Ga), тогда как профиль кремния имеет провал в залегания примеси. Провал обусловлен снижением слоевой области концентрации Si за счет внедрения ионов Ga. Имплантация Ga<sup>+</sup> приводит также к аналогичному снижению концентрации азота в слое, однако его удается скомпенсировать при имплантации ионов N2<sup>+</sup>: имплантированный азот образует химические связи с компонентами системы при отжиге, а непрореагировавшие атомы диффундируют к поверхности и покидают образец.



Рис. 49. Профили распределения элементов по глубине образца N32.

Анализ химических связей атомов в образце N32 показал, что в составе пленки преобладает соединение имплантированной Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (рис. 50 а). Концентрация атомов Si в состоянии нестехиометрического SiN<sub>x</sub> (x < 1,3) не превышает 5 ат.%. Преимущественно они распределены в интервале от 0 до 55 нм по глубине, в области испытавшей наиболее сильное воздействие со стороны имплантированных ионов. Вероятно, после имплантации и отжига матрица нитрида кремния частично восстановилась до состояния исходного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> за счет диффузии имплантированных атомов азота. Галлий преимущественно находится в несвязанном состоянии (рис. 50 б). Доля галлия, связанного с азотом, составляет около 17 %, а его относительная концентрация достигает 3 ат.%, при этом концентрация бинарного соединения GaN составляет соответственно 6 ат.%.



Рис. 50. Профили распределения элементов, находящихся в различных химических состояниях, по глубине образца N32: a) 1 – Si в SiN<sub>x</sub> (x < 1,3); 2 – Si в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; б) 3 – Ga в Ga<sup>0</sup>; 4 – Ga в GaN.

По данным структурных исследований образца N32 (не приводятся) GaN в кристаллическом виде обнаружить не удалось. Возможная причина низкого содержания (или полного отсутствия) кристаллической фазы GaN в образцах на основе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – это низкая скорость диффузии Ga при температуре отжига 900°С. Модель процесса перераспределения примесных атомов при отжиге такова. Атомы Ga, как говорилось выше, имеют малую скорость диффузии в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, поэтому при отжиге они смещаются незначительно. Кроме того, близкорасположенные атомы могут взаимодействовать друг с другом, что ограничивает их подвижность ещё больше. Имплантированные атомы N диффундируют в плёнке нитрида кремния гораздо легче. При этом часть из них встраивается в окружающую матрицу, имеющую большое количество радиационных повреждений, восстанавливая её до Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, другие атомы связываются с галлием в бинарные комплексы Ga-N, а избыточные атомы азота взаимодействует друг с другом с образованием  $N_2$  и выходят из образца. Образованные комплексы Ga-N ещё менее подвижны, чем свободные атомы галлия, поэтому рост кластеров и НК GaN существенно затруднен.

Тем самым процесс взаимодействия атомов галлия с азотом в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> происходит более эффективно, чем в кремнии, что обеспечивается во многом благодаря сокращению потерь атомов Ga. Но принимая во внимание тот факт,

что убедительных признаков образования кристаллической фазы GaN в данном образце не обнаружено, можно предположить, что для применения стехиометрического  $Si_3N_4$  в качестве диэлектрической матрицы для синтеза НК GaN требуется оптимизации процесса отжига. На первый взгляд, простое повышение температуры процесса выше 1000°C могло бы благоприятно сказаться на свойствах системы, однако принимая во внимание склонность GaN к термическому разложению и сублимации [89], интуитивно понятно, что данный подход требует отдельного обширного исследования.

### 4.3. Двухстадийная имплантация ионов Ga<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup> в пленки SiO<sub>2</sub>

Анализ литературных данных, проведенный в первой главе, показывает, высокую эффективность процесса синтеза НК GaN в плёнках SiO<sub>2</sub>, подвергнутых совместной имплантации Ga<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup> и отжигу при 900°C в атмосфере NH<sub>3</sub> [114]. В то же время отжиг данных систем в атмосфере азота характеризуется низкой эффективностью с точки зрения выделения кристаллической фазы GaN. Для того, чтобы разобраться в причинах и рассмотреть возможные способы преодоления данной проблемы была изготовлена серия образцов (рис. 51). Образцы, обозначенные O32 и O34, отличаются условиями отжига, а в технологии получения образца O23 предусмотрена предварительная имплантация азота в приповерхностную область образца.



Рис. 51. Схематичное представление технологии получения образцов серии О.

На рис. 52 приведены профили распределения атомов Si, O, Ga и N по глубине образцов. Видно, что, хотя в ходе отжига галлий существенно перераспределяется по толщине пленки, его интегральная концентрация соответствует дозе имплантированной примеси. Это может свидетельствовать либо о более медленной диффузии галлия в SiO<sub>2</sub> по сравнению с кремнием, либо о том, что имплантированные атомы находятся в связанном состоянии.



а



б

Рис. 52. Профили распределения элементов по глубине образцов серии О: а) О23; б) О32 и О34. М1 и М2 – области основного и дополнительного максимумов, соответственно.

В то же время концентрация азота в пленке не превышает 2 ат.%, что говорит о его сильной аутдиффузии. Данное утверждение относится также к образцу O23, который подвергался дополнительной имплантации азота и высокотемпературному отжигу при 1100°C в течении 30 минут. Так как энергия связи N с Si меньше, чем энергия связи O с Si [166], то с термодинамической точки зрения атомам азота энергетически не выгодно встраиваться в матрицу диоксида кремния, что приводит к аутдиффузии несвязанных атомов. По тем же причинам происходит значительная потеря атомов азота, внедренных при основной имплантации примесей. Из этого следует, что оставшиеся атомы азота должны быть связаны с Ga или Si, либо входить в состав комплексов типа Ga–O–N.

распределения Хотя профили атомов ПО глубине обладают отличительными особенностями, обусловленными технологией их получения, их детальный анализ позволяет сделать вывод о том, что характер перераспределения примесей в общем не имеет существенных отличий. Наличие максимумов Ga на глубинах  $x < R_p$  и минимума кислорода на тех же глубинах свидетельствует о сегрегации этой примеси в область, где максимальна концентрация генерированных вакансий кислорода: в данной области часть кислорода в решетке SiO<sub>2</sub> замещается атомами галлия. Избыток вакансий кислорода на этих глубинах приводит к сдвигу стехиометрии в слое в сторону увеличения содержания кремния, что проявляется в виде максимума на профиле его распределения. В области основного максимума галлия на глубине  $x \sim R_p$  наоборот наблюдается снижение концентрации кремния, при практически постоянной концентрации кислорода, что свидетельствует об ином характере распределения химических связей атомов.

Для разъяснения этого эффекта был проведен анализ химических связей по фотоэлектронным спектрам. На рис. 53 приведены результаты разложения фотоэлектронных линий Ga  $2p_{3/2}$ , записанных при анализе состава образца O32 в областях дополнительного (а) и основного максимумов Ga (б) (см. также рис. 52). Анализ химических сдвигов компонентов разложения позволил

установить, что в области дополнительного максимума подавляющее большинство атомов галлия находится в состоянии металлического Ga в виде диспергированных атомов или, что более вероятно, включений. Идентифицирована также компонента, имеющая малую интенсивность и отвечающая Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и неразрешенный пик Ga в состоянии Ga<sub>2</sub>O, GaN и GaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. В области основного максимума бо́льшая часть атомов галлия окисляется, а остальные находятся в состоянии металлического Ga, а также Ga<sub>2</sub>O, GaN и GaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. Аналогичное распределение химических связей атомов галлия по глубине, характерно для остальных образцов серии O.



Рис. 53. Разложение фотоэлектронных линий Ga  $2p_{3/2}$ , записанных при анализе состава образца O32 на глубинах 18 (а) и 80 нм (б): 1 – экспериментальный спектр; 2 – суммарная огибающая; 3 – Ga в состоянии металлического Ga<sup>0</sup>; 4 – Ga в состоянии Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5 – неразрешенный пик Ga в состоянии Ga<sub>2</sub>O, GaN и GaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>; 6 – Ga в состоянии GaO<sub>x</sub>, x < 0,5.

На основе полученных результатов можно объяснить особенности профилей распределения атомов в области основного максимума, отмеченные После имплантации матрица SiO<sub>2</sub> имеет большое выше. количество оборванных связей. По радиационных дефектов И этой причине у имплантированных атомов Ga при отжиге появляется возможность взаимодействовать с атомами кислорода, которые не связаны с кремнием, с образованием кислородсодержащих соединений: Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O, и GaO<sub>x</sub>N<sub>v</sub>.

Атомы кремния при этом начинают диффундировать в поиске энергетически выгодных положений и встраиваться в решетку SiO<sub>2</sub>.

Ввиду того, что данная система является четырехкомпонентной и некоторые химические соединения не разрешимы на фотоэлектронных спектрах, достоверно рассчитать профили распределения химических состояний весьма затруднительно, поэтому однозначно определить наличие связей Ga и N в рамках метода РФЭС не представляется возможным. Для того, чтобы уточнить полученные результаты, были проведены структурные исследования.

На рис. 54 приведен ВРПЭМ-снимок образца O32. Сферические включения, имеющие темный контраст (z-контраст) на изображении, соответствуют кластерам и кристаллическим образованиям с повышенным содержанием атомов галлия. В приповерхностной области образца, которая по данным РФЭС (рис. 52) соответствует максимумам вакансий кислорода, их средний размер составляет порядка 10 нм. На бо́льших глубинах, в области основного максимума Ga, образуются преимущественно мелкие (менее 5 нм) включения, обогащенные галлием. Подобный характер распределения галийсодержащих включений в оксидных матрицах описывался в также работе [114].



Рис. 54. ВРПЭМ-снимок для образца ОЗ2.

Описанный характер распределения включений по размерам следует сопоставить с распределением химических связей примесных атомов Ga. Вблизи поверхности, на глубинах от 5 до 30 нм, соответствующих максимуму вакансий кислорода, подавляющее большинство атомов Ga находится в металлическом состоянии. Следовательно, включения, наблюдаемые в пределах дополнительного пика примеси, состоят из атомов галлия, связанных между собой. В области основного максимума, как говорилось выше, распределение химических связей галлия смещается в сторону преобладания различных оксидов и оксинитридов. Разнообразие химических связей атомов Ga с O и N, приводит к отсутствию возможности для роста крупных фазовых включений.

Распределение по размерам обогащенных галлием включений связано с распределением атомов кислорода в образцах. В результате двухстадийной имплантации вблизи поверхности пленки оксида кремния образуется область, содержащая большое количество вакансий кислорода. При отжиге поверхность образца быстро восстанавливается до стехиометрического SiO<sub>2</sub>

за счет остаточного кислорода в атмосфере реактора и образуется поверхностный диффузионный барьер для атомов галлия. Диффундирующие к поверхности несвязанные атомы галлия скапливаются на границе барьера. Так как в данной области концентрация кислорода понижена, то они взаимодействуют друг с другом с образованием металлических включений. В глубине пленки после имплантации примесей матрица имеет большое количество радиационных дефектов в виде оборванных связей, в том числе несвязанных атомов кислорода. По этой причине большинство атомов галлия быстро окисляется. Такие комплексы малоподвижны в матрице диоксида кремния, поэтому размеры включений оксида галлия малы.

Что касается нитридов и оксинитридов галлия, то они распределены в матрице либо в виде отдельных комплексов, либо редких фазовых включений.

Наиболее достоверное свидетельство наличия включений GaN в SiO<sub>2</sub> было получено из данных просвечивающей электронной микроскопии. На снимке (рис. 55) для образца O23 на фоне аморфной матрицы SiO<sub>2</sub> видно большое число областей темного контраста, которые связаны с *z*-контрастом обогащенных галлием участков. Для нескольких указанных участков *z*-контраста было выполнено Фурье-преобразование (вставка на рис. 55), расшифровка которых позволила однозначно определить наличие включений гексагональной фазы GaN.



Рис. 55. ПЭМ-снимок образца О23. На вставке приведена картина Фурье-преобразования, полученная от выделенной квадратом области темного контраста.

# 4.4. Фотодетекторы на основе Si, SiN<sub>x</sub> и SiO<sub>2</sub> с ионно-

# синтезированными нанокристаллами GaN

УФ-детекторы на основе нитрида галлия привлекают все больший интерес, так как обеспечивают хорошую химическую и термическую стабильность, а также большой срок службы. Несмотря на эти преимущества, для замены фотоумножителей, широко используемых для обнаружения очень слабых УФ-сигналов, детекторы на основе GaN на сегодняшний день имеют недостаточно высокую производительность и чувствительность, а также высокие значения темнового тока.

На основе структур с синтезированными НК GaN в рамках прикладных научных исследований были созданы прототипы УФ-детекторов нового поколения на базе кремнийсовместимых диэлектрических материалов. В

таких изделиях за оптическое поглощение или излучение ультрафиолетового излучения ответственны НК GaN. Поскольку методом ионного синтеза слои, содержащие GaN, могут быть сформированы локально, то электроды изготавливаются с использованием фотолитографии. Схематическое изображение детектора на основе систем с НК GaN в кремнии и кремнийсовместимых диэлектрических матрицах показано на рисунке 56.



Рис.56. Схематическое изображение фотодетектора / излучателя на основе НК GaN на Si.

На очищенную поверхность образцов, полученных с применением ионного синтеза, методом термического испарения осаждают металлизацию в виде Cr/Au-пленок. Встречно-штыревые электроды формируются с использованием фотолитографии. Ширины электродов варьировались от 10 до 50 мкм, а зазоры между ними от 10 до 40 мкм. Микроскопические изображения трёх изготовленных образцов с шириной электродов 50, 20 и 10 мкм показаны на рисунке 57.



Рис. 57. Микроскопическое изображение встречно-штыревых Au/Cr электродов прототипов УФ-детекторов. Ширины электродов 50 мкм (а), 20 мкм (б), 10 мкм (в).

Для исследования чувствительности образцов к УФ-излучению с использованием измерительного комплекса Keithley 4200 проводились измерения вольтамперных характеристик прототипов-детекторов в темноте и в условиях УФ-освещения. В качестве источника использовался УФ-светодиод с длиной волны излучения 365 нм и интенсивностью 2 мВт/см<sup>2</sup>. Результаты измерений показали, что большинство изготовленных систем характеризуются повышением тока при УФ-облучении относительно темновых значений, то есть проявляют чувствительность к излучению. Измеренные зависимости тока от напряжения между двумя верхними электродами (с шириной встречно-штыревых электродов 50 и 20 мкм) для образцов 2S11, 2S21 и 2S31 (рис.58) на основе Si с ионно-синтезированными НК GaN показаны на рисунке 59.



Рис. 58. Схематичное представление технологии получения образцов 2S11, 2S21 и 2S31



Рис. 59. Зависимости тока от напряжения между электродами шириной 50 мкм (а, в, д) и 20 мкм (б, г, е) образцов 2S11 (а, б), 2S21 (в, г) и 2S31 (д, е), измеренные в темноте (черные кривые) и при УФ-освещении (красные кривые).

Образец кремния с ионно-синтезированным приповерхностным барьерным слоем SiN<sub>x</sub> (2S11) имеет наиболее высокий темновой ток (~ 440 мкА при +2 В), а образец 2S21, подвергнутый отжигу после каждой стадии имплантации ионов – наиболее низкий (~ 38 мкА при + 2 В). Образец 2S31 демонстрирует самый высокий УФ-ответ ( $I_{light}/I_{dark} \sim 11$  при + 2 В) среди трех образцов. В образцах с шириной встречно-штыревых электродов 20 мкм темновой ток уменьшается, а также наблюдается небольшое увеличение отношения  $I_{light}/I_{dark}$ .

Эффективность и оптические свойства детектора можно оценить по его чувствительности к внешнему излучению ( $R_{\lambda}$ ):

$$R_{\lambda} = \frac{I_{photo}}{P_{opt}} \tag{24},$$

где фототок ( $I_{photo}$ ) определяется как  $I_{light}$ — $I_{dark}$ , а  $P_{opt}$  — мощность внешнего оптического излучения.

На рис. 60 показано отношение  $I_{light}/I_{dark}$  и чувствительность к внешнему излучению ( $R_{\lambda}$ ) образцов Si с ионно-синтезированными HK GaN с шириной встречно-штыревых электродов 50 и 20 мкм.



Рис. 60. Отношение  $I_{light}/I_{dark}$  и чувствительность к внешнему излучению ( $R_{\lambda}$ ) (на вставке) образцов Si с ионносинтезированными HK GaN с шириной встречно-штыревых электродов 50 и 20 мкм.

На рисунке 61 приведена графическая схема сравнения изготовленных образцов УФ-детекторов с аналогами данных изделий, описанными в работах [170,171,172,173,174,175] по параметрам чувствительность к внешнему излучению ( $R_{\lambda}$ ) и темновой ток. Видно, что лучшие результаты, полученные в ходе работы, не уступают мировым аналогам, представленным в литературе, но характеризуются большим значением темнового тока.



Рис. 61. Чувствительность/темновой ток изготовленных УФдетекторов (черные отметки) и устройств, представленных в работах [170,171,172,173,174,175] (белые отметки).

#### 4.5. Выводы

Анализ эффектов, обнаруженных при изучении систем на основе Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и SiO<sub>2</sub>, подвергнутых совместной имплантации ионов Ga<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup>, позволил выявить ряд проблем ионного синтеза HK GaN:

1. При совместной имплантации больших доз Ga<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup> в кремний ещё до отжига происходит некоторое перераспределение примесей вследствие радиационно-ускоренной диффузии. При отжиге (900°С) наблюдается перемещение имплантированных примесей сторону радикальное В поверхности, зависящее от порядка имплантации и приводящее к частичному разделению профилей Ga и N. Формирование химических связей в имплантированном слое кремния и распределение связанных состояний примесей определяется суммарным влиянием факторов: нескольких энергиями СВЯЗИ, диффузией В поле механических напряжений, взаимодействием примесей с радиационными дефектами. Дополнительное усложнение вносят условия на поверхности при отжиге, в частности диффузия азота из атмосферы отжига и наличие остаточного кислорода этой атмосфере. Показано, что составом и структурой имплантационных слоев можно

управлять с помощью последовательности имплантации  $Ga^+$  и  $N_2^+$  и режимов отжига. Хотя структурные исследования имплантированных образцов объемного кремния не выявили наличия кристаллической фазы GaN, по данным метода РФЭС концентрация атомов галлия, связанных с азотом, составляет порядка 2 ат.%. Установлено также образование включений, обогащенных галлием.

2. Предварительная модификация матрицы кремния посредством дополнительной имплантации  $N_2^+$  и высокотемпературного отжига в значительной степени меняет характер перераспределения имплантированных ионов. Ионный синтез нитрида кремния в приповерхностной области образца приводит к формированию диффузионного барьера вблизи поверхности, а модификация матрицы кремния на всю глубину пробегов ионов Ga<sup>+</sup> позволяет подавить эффект аутдиффузии имплантированных атомов, за счет малой скорости этого процесса в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. В обоих случаях удается свести к минимуму выход из образцов атомов примесей и повысить концентрацию GaN до 10 ат.%. Формирование включений кристаллической фазы GaN подтверждено данными рентгеновской дифракции.

3. Пленки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> характеризуются низкой скоростью процессов диффузии внедренных примесей и коалесценции комплексов Ga-N при температуре 900°C. Их применение для ионного синтеза GaN требует оптимизации условий постимплантационного отжига.

4. Основной причиной низкой концентрации GaN в матрице SiO<sub>2</sub> является аутдиффузия атомов азота. Из-за низкой скорости реакции атомов Ga и N, а также отсутствия возможности встраивания в решетку окружающей матрицы, несвязанные атомы азота при отжиге диффундируют к поверхности и испаряются. В виду значительной инертности N<sub>2</sub>, атомов азота, проникающих в образец из атмосферы отжига оказывается недостаточно для компенсации потерь имплантированных атомов. В результате под действием полей упругих напряжений в структурах происходит диффузия и коалесценция атомов Ga, которые, в свою очередь, лимитируются процессом

их окисления. Нитрид галлия вероятнее всего распределен в матрице диоксида кремния в виде как отдельных бинарных комплексов, так и в виде фазовых включений. Формирование кристаллической фазы GaN в матрице SiO<sub>2</sub> подтверждено результатами структурных исследований.

5. Изготовленные прототипы фотодетекторов на основе структур с ионно-синтезированными НК GaN демонстрируют чувствительность к УФ-излучению. Возникновение фототока в условиях УФ-облучения в таких изделиях связано с генерацией дополнительных носителей за счет оптического поглощения ультрафиолетового излучения нанокристаллами GaN. Параметры полученных изделий соответствуют мировым аналогам.

## Общие выводы

 Алгоритм уточнения спектрального разложения фотоэлектронных спектров позволяет достигать предела обнаружения химического соединения GaN в системах на основе Si и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> до 1 ат.% с относительной погрешностью ≤10%.

2. Последовательность имплантации  $N_2^+ \rightarrow Ga^+$  в матрицу кремния позволяет обеспечить лучшее исходное перекрытие профилей примесей, чем обратная (Ga<sup>+</sup>  $\rightarrow$  N<sub>2</sub><sup>+</sup>).

3. В образцах объемного кремния, подвергнутых двухстадийной имплантации Ga<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup> и отжигу при 900°С, слоевая концентрация GaN достигает 4 ат.%. Ключевое влияние на эффективность ионного синтеза GaN в кремнии оказывает аутдиффузия имплантированных примесей, приводящая к частичному разделению профилей Ga и N.

4. Предварительная модификация матрицы кремния посредством дополнительной имплантации  $N_2^+$  и высокотемпературного отжига существенно изменяет характер распределения имплантированных атомов и позволяет свести к минимуму их потери за счет аутдиффузии. В результате концентрация GaN увеличивается до 10 ат.%.

5. Низкая концентрация НК GaN, синтезированных в матрице SiO<sub>2</sub>, связана с аутдиффузией атомов азота. Отжиг образцов в атмосфере N<sub>2</sub>, не позволяет компенсировать потери имплантированных атомов.

6. Существенное влияние на химический состав пленок SiO<sub>2</sub>, имплантированных ионами Ga<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup>, оказывает распределение вакансий кислорода.

7. Структуры с ионно-синтезированными НК GaN на основе кремнийсовместимых материалов проявляют чувствительность к УФ-излучению.

## Заключение

Существующие методы получения нитрид галлиевых слоев на подложках кремния отличаются большой трудоемкостью. В качестве возможной альтернативы данному подходу предложен ионный синтез нанокристаллизованных включений GaN в кремнии, либо в диэлектрических пленках  $(SiO_2,$ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> И др.), совместимых с кремнием, методом последовательной имплантация ионов галлия и азота. Преимущество ионной имплантации перед другими способами синтеза состоит в ее высокой степени контролируемости по концентрации вводимых матрицу В атомов, возможности локального синтеза фаз с применением фокусированных пучков, совместимости данного метода с существующей кремниевой технологией.

Для анализа таких систем чрезвычайно важен количественный химический анализ структур. В данной работе для решения этой задачи был успешно применён метод РФЭС в совокупности с оригинальным алгоритмом уточнения спектрального разложения, что позволило получить распределение химических фаз с высокой точностью.

В ходе работы была установлена возможность ионного синтеза нанокристаллов GaN В кремнии, а также выявлены механизмы перераспределения химического состава образцов на основе других кремнийсовместимых материалов, определяющие, в том числе, концентрацию формируемых НК. Установленные физико-химические особенности ионного синтеза НК GaN, указывают на то, что технологический предел оптимизации параметров изделий ещё не достигнут. Представленные результаты, служат основой для дальнейшего развития применяемого подхода.

# Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность профессору, д.ф.-м.н. Д.И. Тетельбауму, профессору, д.ф.-м.н. Д.А. Павлову за пристальное внимание к работе и участие в обсуждении результатов.

Автор признателен коллективу лаборатории физики и технологии тонких пленок НИФТИ ННГУ и лично заведующему лабораторией к.ф.-м.н. А.Н. Михайлову за создание структур и совместные дискуссии.

Автор выражает признательность аспиранту первого года обучения физического факультета Усову Ю.В. за проведение исследований образцов методами ПЭМ, с.н.с. НИФТИ ННГУ В.Н. Трушину и н.с. НИФТИ ННГУ А.С. Маркелову за исследования образцов методом РД, а также аспиранту второго года обучения физического факультета Р.Н. Крюкову за помощь в проведении ряда экспериментов методом РФЭС.

# Список публикаций по теме диссертации

### Статьи в журналах, включенных в перечень ВАК

- [A1] Ion-beam synthesis of GaN in silicon / V.A. Sergeev, D.S. Korolev, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, V.K. Vasiliev, A.E. Smirnov, D.E. Nikolitchev, S.I. Surodin, D.V. Guseinov, A.V. Nezhdanov, A.S. Markelov, V.N. Trushin, A.V. Pirogov, D.A. Pavlov and, D.I. Tetelbaum // Journal of Physics: Conference Series. 2015. 643. P. 012082.
- [A2] Layer-by-layer composition and structure of silicon subjected to combined gallium and nitrogen ion implantation for the ion synthesis of gallium nitride / D.S. Korolev, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, V.K. Vasiliev, D.V. Guseinov, E.V. Okulich, A.A. Shemukhin, S.I. Surodin, D.E. Nikolitchev, A.V. Nezhdanov, A.V. Pirogov, D.A. Pavlov, D.I. Tetelbaum // Semiconductors. 2016. Vol. 50, № 2. P. 271-275.
- [A3] Distribution of species and Ga–N bonds in silicon co-implanted with gallium and nitrogen ions / S.I. Surodin, D.E. Nikolitchev, R.N. Kryukov, A.I. Belov, D.S. Korolev, A.N. Mikhaylov, and D.I. Tetelbaum // AIP Conference Proceedings. 2016. 1748. 050005.
- [A4] Effect of annealing on carrier transport properties of GaN-incorporated silicon / S. Rajamani, D. Korolev, A. Belov, S. Surodin, D. Nikolitchev, E. Okulich, A. Mikhaylov, D. Tetelbaum and M. Kumar // RSC Advances. 2016. 6. P. 74691-74695.
- [A5] Composition and luminescence of Si and SiO<sub>2</sub> layers co-implanted with Ga and N / D.S. Korolev, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, A.A. Konakov, V.K. Vasiliev, D.E. Nikolitchev, S.I. Surodin and D.I. Tetelbaum // International Journal of Nanotechnology. – 2017. – Vol. 14 (7-8). – P. 637-645.
- [A6] Chemical and Phase Compositions of Multilayer Nanoperiodic a-SiO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> Structures Subjected to High-Temperature Annealing / A.V. Boryakov, S.I. Surodin, D.E. Nikolichev, and A.V. Ershov // Physics of the Solid State. – 2017. – Vol. 59, №. 6. – P. 1206–1214.

[A7] Deep UV Narrow-Band Photodetector Based on Ion Beam Synthesized Indium Oxide Quantum Dots in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Matrix / S. Rajamani, K. Arora, A. Konakov, A. Belov, D. Korolev, A. Nikolskaya, A. Mikhaylov, S. Surodin, R. Kryukov, D. Nikolitchev, A. Sushkov, D. Pavlov, D. Tetelbaum, M. Kumar, M. Kumar // Nanotechnology. – 2018. – V. 29, №30. – P. 305603.

### Тезисы докладов конференций

- [А8] Исследование химического состава кремния, имплантированного ионами галлия и азота / С.И. Суродин, Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов, Д.Е. Николичев, Р.Н. Крюков, А.И. Белов, Д.С. Королев // ХХ Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные, математические науки: материалы докладов, Нижегородская обл., Арзамасский р-он, 19-22 мая. – 2015. – С. 60-63.
- [А9] Распределение химического состава по глубине в кремнии, имплантированном ионами галлия и азота / С.И. Суродин, Д.Е. Николичев, Р.Н. Крюков, А.И. Белов, Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, Д.И. Тетельбаум // Нанофизика и наноэлектроника. Материалы XX Международного симпозиума, Нижний Новгород, 14–18 марта. Том 2. 2016. С.741.
- [А10] Оптические свойства ионно-синтезированных нановключений нитрида галлия в кремнии и диэлектрических матрицах / Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, Д.С. Королев, А.А. Конаков, К.В. Сидоренко, В.А. Сергеев, В.К. Васильев, Д.Е. Николичев, С.И. Суродин // Нанофизика и наноэлектроника. Материалы XX Международного симпозиума, Нижний Новгород, 14–18 марта. Том 2. 2016. С.246.
- [A11] Chemical composition of silicon subsurface layers implanted with Ga<sup>+</sup> and N<sub>2</sub><sup>+</sup> ions / S.I. Surodin, D.E. Nikolitchev, R.N. Kryukov, A.I. Belov, D.S. Korolev, A.N. Mikhaylov, D.I. Tetelbaum // V International Scientific Conference State-of-the-art Trends of Scientific Research of Artifical and

Natural Nanoobjects (STRANN-2016). Abstract, Saint Petersburg, 26-29 April. – 2016. – P.223.

- [A12] Ion-beam synthesis of GaN in silicon and Si-compatible dielectric films / D.S. Korolev, A.I. Belov, V.K. Vasiliev, V.A. Sergeev, A.A. Nikolskaya, D.E. Nikolitchev, S.I. Surodin, D.V. Guseinov, A.V. Nezhdanov, A.S. Markelov, V.N. Trushin, A.V. Pirogov, D.A. Pavlov, A.A. Konakov, K.V. Sidorenko, A.N. Mikhaylov, D.I. Tetelbaum, M. Kumar // E-MRS 2016 Spring Meeting. Abstracts, France, Lille, May 02-06. 2016. BB.P2.30.
- [А13] Исследование химического состава и оптических свойств слоев кремния и пленок SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, подвергнутых имплантации ионов Ga<sup>+</sup> и N<sup>+</sup> с целью синтеза нановключений GaN / Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.А. Конаков, К.В. Сидоренко, С.И. Суродин, Д.Е. Николичев, Д.И. Тетельбаум // VII ежегодная конференция Нанотехнологического общества России. Сборник тезисов, Москва, 2 марта. 2016 г. С. 14-17.
- [А14] Формирование нанокластеров в кремнии и оксидных пленках на кремнии, имплантированных Ga и N / Д.С. Королев, А.И. Белов, Е.В. Окулич, А.А. Никольская, С.И. Суродин, Д.Е. Николичев, А.В. Нежданов, Ю.В. Усов, Д.А. Павлов, А.С. Маркелов, В.Н. Трушин, А.Н. Михайлов, Д.И. Тетельбаум, М. Китаг // Физические и физикохимические основы ионной имплантации: тезисы докладов VI Всероссийской конференции и школы молодых ученых и специалистов, Нижний Новгород, 24–27 октября. – 2016 г. – С.62.
- [А15] Профилирование по глубине химического состава структур, полученных методом имплантации ионов Ga и N в кремний и кремнийсовместимые диэлектрические матрицы / С.И. Суродин, Р.Н. Крюков, Д.Е. Николичев, Д.С. Королев // Физические и физикохимические основы ионной имплантации: тезисы докладов VI Всероссийской конференции и школы молодых ученых и специалистов, Нижний Новгород, 24–27 октября. – 2016 г. – С.91.

## Учебно-методические пособия

- [А16] Николичев Д.Е., Боряков А.В., Суродин С.И. Химический анализ твердотельных гетеронаносистем методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: учебное пособие Н. Новгород: ННГУ, 2013, 73 с. [Электронный ресурс]. URL: http://www.unn.ru/books/met\_files/esca.pdf (дата обращения: 22.05.2018).
- [А17] Николичев Д.Е., Боряков А.В., Суродин С.И., Крюков Р.Н. Анализ твердотельных гетеронаносистем методом РФЭС: учебно-методическое пособие – Н. Новгород: ННГУ, 2014, 50 с. [Электронный ресурс]. URL: http://www.unn.ru/books/met\_files/esca\_project.pdf (дата обращения: 22.05.2018).

# Список используемой литературы

1 Encapsulated semiconductor nanocrystals formed in insulators by ion beam synthesis / C.W. White, J.D. Budai, S.P. Withrow, J.G. Zhu, E. Sonder, R.A. Zuhr, A. Meldrum, D.M. Hembree, Jr., D.O. Henderson, and S. Prawder // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B – 1998. – Vol. 141. – P. 228–240. – DOI: 10.1016/S0168-583X(98)00091-3.

2 Controlling the size, structure and orientation of semiconductor nanocrystals using metastable phase recrystallization / J.D. Budai, C.W. White, S.P. Withrow, M.F. Chisholm, J. Zhu, and R.A. Zhur // Nature – London, 1997 Vol. 390. – P. 384–386. – DOI: 10.1038/37079.

3 Fabrication and performance of GaN electronic devices / S.J. Pearton, F. Ren, A.P. Zhang, K.P. Lee // Mater. Sci. Eng. Rep. – 2000. – R30. – P. 55. – DOI: 10.1016/S0927-796X(00)00028-0.

4 GaN-based blue laser diodes / T. Miyajima, T. Tojyo, T. Asano, K. Yanashima, S. Kijima, T. Hino, M. Takeya, S. Uchida, S. Tomiya, K. Funato, T. Asatsuma, T. Kobayashi, M. Ikeda // J. Phys. Cond. Matter. – 2001. – Vol. 13. – P. 7099. – DOI: 10.1088/0953-8984/13/32/315

5 Spontaneous and piezoelectric polarization effects in III–V nitride heterostructures
/ E.T. Yu, X.Z. Dang, P.M. Asbeck, S.S. Lau, G.J. Sullivan // J. Vac. Sci.Technol.
B – 1999. – Vol. 17. – P. 1742. – DOI: 10.1116/1.590818.

6 Role of Spontaneous and Piezoelectric Polarization Induced Effects in Group-III Nitride Based Heterostructures and Devices / O. Ambacher, R. Dimitrov, M. Suttzmann, B.E. Foutz, M.J. Murphy, J.A. Smart, J.R. Shealy, N.G. Weimann, K. Chu, M. Chumbes, B. Green, A.J. Sierakowski, W.J. Schaff, L.F. Eastman. // Phys. Stat. Sol. (b) – 1999. – Vol. 216. – P. 381. – DOI: 10.1002/(SICI)1521-3951(199911)216:1<381::AID-PSSB381>3.3.CO;2-F.

7 Two-dimensional electron gases in Ga-face and N-face AlGaN/GaN heterostructures grown by plasma-induced molecular beam epitaxy and

metalorganic chemical vapor deposition on sapphire / R. Dimitrov, M. Murphy, J. Smart, W. Schaff, J.R. Sealy, L.F. Eastman, O. Ambacher, M. Stutzmann // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 87. – P. 3375. – DOI: 10.1063/1.372353.

8 Substrate for gallium nitride epitaxy / Liu, L. and Edgar, J.H. // Material Science and Engineering – 2002. – R37. – P. 61–127. – DOI: 10.1016/S0927-796X(02)00008-6.

9 Gallium nitride (GaN) / V. Bougrov, M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, A. Zubrilov // Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe / M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur (Eds.) – New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001. – P.1-30. – ISBN: 978-0-471-35827-5.

10 First-principles calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN / M. Suzuki, A. Uenoyama, T. Yanase // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 52, №11. – P. 8132–8139. – DOI: 10.1103/PhysRevB.52.8132.

11 Photoluminescence and Raman studies of GaN films grown by MOCVD / L.T. Tung, K.L. Lin, E.Y. Chang, W.C. Huang, Y.L. Hsiao, C.H. Chiang // J. Physics: Conf. Series. – 2009. – Vol. 187. – P. 012021. – DOI: 10.1088/1742-6596/187/1/012021.

12 Luminescence properties of defects in GaN / M.A. Reshchikov, H. Morkoç // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol.97, №6. – P.061301 – DOI: 10.1063/1.1868059.

13 Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides /
F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt // Phys. Rev. B. – 1997. – Vol.56, №16.
– P. R10024–R10027. – DOI: 10.1103/PhysRevB.56.R10024.

14 High internal electric field in a graded-width InGaN/GaN quantum well: Accurate determination by time-resolved photoluminescence spectroscopy /
P. Lefebvre, A. Morel, M. Gallart, T. Taliercio, J. Allègre, B. Gil, H. Mathieu,
B. Damilano, N. Grandjean, J. Massies // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol.78, №9. –
P. 1252–1254. – DOI: 10.1063/1.1351517

15 Polarized photoluminescence study of free and bound excitons in free-standing GaN / P. P. Paskov, T. Paskova, P.O. Holtz, B Monemar // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 70, №3. – P.035210. – DOI: 10.1103/PhysRevB.70.035210.

16 Structural and optical properties of nonpolar GaN thin films / Z.H. Wu, A.M.
Fischer, F.A. Ponce, B. Bastek, J. Christen, T. Wernicke, M. Weyers, M. Kneiss //
Appl. Phys. Lett. 2008. – Vol.92, №17. – P.171904. – DOI: 10.1063/1.2918834.
17 Emission properties of a-plane GaN grown by metal-organic chemical-vapor deposition / P. P. Paskov, R. Schifano, B. Monemar, T. Paskova, S. Figge, D. Hommel // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 98, №9. – P. 093519. – DOI: 10.1063/1.2128496.

18 Yellow luminescence and related deep levels in unintentionally doped GaN films
/ I. Shalish, L. Kronik, G. Segal, Y. Rosenwaks, Y. Shapira, U. Tisch J. Salzman //
Phys. Rev. B. -1999. - Vol.59, №15. - P. 9748–9751. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.9748.

19 Mechanism of yellow luminescence in GaN / T. Ogino, M. Aoki // Jpn. J. Appl. Phys. – 1980. – Vol.19. – P. 2395. – DOI: 10.1143/JJAP.19.2395.

20 Metalorganic vapor-phase epitaxial-growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer / H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda // Applied Physics Letters. – 1986. – Vol.48. – P. 353–355. – DOI: 10.1063/1.96549.

21 Growth of M-Plane GaN(11-00): A Way to Evade Electrical Polarization in Nitrides / P. Waltereit, O. Brandt, M. Ramsteiner, A. Trampert, H.T. Grahn, J. Menniger, M. Reiche, R. Uecker, P. Reiche, K.H. Ploog // Phys. Stat. Sol. (a). – 2000. – Vol.180. – P. 133. – DOI: 10.1002/1521-396X(200007)180:1<133::AID-PSSA133>3.0.CO;2-A.

22 A review of GaN-based optoelectronic devices on silicon substrate / B. Zhang, Y. Liu // Chinese Science Bulletin. – 2014. – Vol.59, №12. – P. 1251–1275. – DOI: 10.1007/s11434-014-0169-x

23 Growth of III-nitrides on Si (111) by molecular beam epitaxy doping, optical, and electrical properties / E. Calleja, M.A. Sánchez-García, F.J. Sánchez, F. Calle, F.B. Naranjo, E. Muñoz, S.I. Molina, A.M. Sánchez, F.J. Pacheco, R.García // J. Cryst. Growth. – 1999. – Vol.201–202. – P. 296–317. – DOI: 10.1016/S0022-0248(98)01346-3.

24 Microstructure and photoluminescence of GaN grown on Si (111) by plasmaassisted molecular beam epitaxy / A. Ohtani, K.S. Stevens, R. Beresford // Appl. Phys. Lett. – 1994. – Vol.65. – P. 61–63. – DOI: 10.1063/1.113074.

25 Microstructure of AlN on Si (111) grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy / K. S. Stevens, A. Ohtani, M. Kinniburgh, and R. Beresford // Appl. Phys. Lett. – 1994. – Vol.65. – P. 321–323. – DOI: 10.1063/1.112359.

26 Bulk synthesis of silicon nanowires using a low-temperature vapor–liquid–solid method / M. K. Sunkara, S. Sharma, R. Miranda, G. Lian, and E. C. Dickey // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol.79. – P. 1546. – DOI: 10.1063/1.1401089.

27 Thermal stability of GaN on (111) Si substrate / H. Ishikawa, K. Yamamoto, T. Egawa et al. // J. Cryst. Growth. – 1998. – Vol.189–190. – P. 178–182. – DOI: 10.1016/S0022-0248(98)00223-1.

28 GaN-based optoelectronics on silicon substrates / A. Krost, A. Dadgar // Mater.
Sci. Eng. B – 2002. – Vol.93. – P. 77–84. – DOI: 10.1016/S0921-5107(02)00043-0.
29 GaN on Si substrate with AlGaN/AlN intermediate layer / H. Ishikawa,
G.Y. Zhao, N. Nakada, T. Egawa, T. Jimbo and M. Umeno // Jpn. J. Appl. Phys. –
1999. – Vol.38. – P. L492–L494. – DOI: 10.1143/JJAP.38.L492.

30 High quality GaN grown on Si (111) by gas source molecular beam epitaxy with ammonia / S.A. Nikishin, N.N. Faleev, V.G. Antipov, S. Francoeur, L. Grave de Peralta, G. A. Seryogin, and H. Temkin // Appl. Phys. Lett. – 1999. – Vol.75. – P. 2073–2075. – DOI: 10.1063/1.124920.

31 The effect of the III/V ratio and substrate temperature on the morphology and properties of GaN- and AIN-layers grown by molecular beam epitaxy on Si (111) / M.A.Sanchez-Garcia, E.Calleja, E.Monroy, F.J.Sanchez, F.Calle, E.Muñoz, R.Beresford // J. Cryst. Growth. – 1998. – Vol.183. – P. 23–30. – DOI: 10.1016/S0022-0248(97)00386-2.

32 Selective area deposited blue GaN–InGaN multiple-quantum well light emitting diodes over silicon substrates / J.W. Yang, A. Lunev, G. Simin A. Chitnis, M. Shatalov, and M. Asif Khan // Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol.76. – P. 273–275. – DOI: 10.1063/1.125745.

33 Growth of high quality GaN layers with AlN buffer on Si (111) substrates / P. Chen, R. Zhang, Z.M. Zhao D.J. Xi, B.Shen, Z.Z. Chen, Y.G. Zhou, S.Y.Xie, W.F. Lu, Y.D. Zheng // J. Cryst. Growth – 2001. – Vol. 225. – P. 150–154. – DOI: 10.1016/S0022-0248(01)00842-9.

34 MOVPE growth of GaN on Si (111) substrates / A. Dadgar, M. Poschenrieder, J. Bläsing, K. Fehse, A. Diez, and A. Krost // J. Cryst. Growth – 2003. – Vol. 248. – P. 556–562. – DOI: 10.1063/1.1479455.

35 Metalorganic chemical vapor deposition of GaN on Si (111): stress control and application to field-effect transistors / H. Marchand, L. Zhao, N. Zhang, B. Moran, R. Coffie, U. K. Mishra, J. S. Speck, and S. P. DenBaars // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 89. – P. 7846–7851. – DOI: 10.1063/1.1372160.

36 Influence of hightemperature AIN buffer thickness on the properties of GaN grown on Si (111) / B.S. Zhang, M. Wu, X. M. Shen, J. Chen, J.J. Zhu, J.P. Liu, G. Feng, D.G. Zhao, Y.T. Wang, H. Yang // J. Cryst. Growth – 2003. – Vol. 258. – P. 34–40. – DOI: 10.1016/S0022-0248(03)01416-7.

37 Large freestanding GaN substrate by hydride vapor phase epitaxy andlaserinduced liftoff / M.K. Kelly, R.P. Vaudo, V.M. Phanse, L. Görgens, O. Ambacher and M. Stutzmann // Jpn. J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 38. – P. L217–L219. – DOI: 10.1143/JJAP.38.L217.

38 Influence of AlN buffer layer thickness on the properties of GaN epilayer on Si (111) by MOCVD / W. Luo, X. Wang, L. L. Guo, H. Xiao, C. Wang, J. Ran, J. Li // Microelectron. J. – 1999. – Vol. 39. – P. 1710–1713. – DOI: 10.1016/j.mejo. 2008.01.042.

39 Influence of AlN buffer layer thickness and deposition methods on GaN epitaxial growth / J.H. Yang, S.M. Kang, D.V. Dinh, D.H. Yoon // Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 517. – P. 5057–5060. – DOI: 10.1016/j.tsf.2009.03.089.

40 Vertical GaN-based lightemitting diodes structure on Si (111) substrate with throughholes / J. Wei, B. Zhang, G. Wang, B. Fan, Y. Liu, W. Rao, Z. Huang, W. Yang, T. Chen and T. Egawa // Jpn. J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 59. – P. 072104. – DOI: 10.1143/JJAP.49.072104.

41 Group III-A Nitrides on Si: Stress and Microstructural Evolution / S. Raghavan and J.M. Redwing // III–V Compound Semiconductors: Integration with Silicon-Based Microelectronics / T. Li, M. Mastro, A. Dadgar (Eds.) – Boca Raton: CRC Press, 2010. – P. 229–230. – ISBN: 9781439815236.

42 Growth and characterization of InGaN blue LED structure on Si (111) by MOCVD / C. Mo, W. Fang, Y. Pu H. Liu, F. Jiang // J Cryst. Growth. – 2005. – Vol. 285. – P. 312–317. – DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.08.046.

43 Flat GaN epitaxial layers grown on Si (111) by metalorganic vapor phase epitaxy using step-graded AlGaN intermediate layers / Kai Cheng, M. Leys, S. Degroote, B. Van Daele, S. Boeykens, J. Derluyn, M. Germain, G. Van Tendeloo, J. Engelen, G. Borghs // J. Electron. Mater. – 2006. – Vol. 35. – P. 592–598. – DOI: 10.1007/s11664-006-0105-1.

44 GaN grown on Si (111) with step-graded AlGaN intermediate layers / C.C. Huang, S.J. Chang, R.W. Chuang, J.C. Lin, Y.C. Cheng, W.J. Lin (2010) // Appl. Surf. Sci. – 2010. – Vol. 256. – P. 6367–6370. – DOI: 10.1016/j.apsusc. 2010.04.018.

45 Role of AlN/GaN multilayer in crack-free GaN layer growth on 5" Si (111) substrate / T. Sugahara, J.S. Lee, K. Ohtsuka // Jpn. J. Appl. Phys. – 2004. – Vol. 43. – P. L1595–L1597. – DOI: 10.1143/JJAP.43.L1595.

46 Low-temperature/high-temperature AlN superlattice buffer layers for highquality  $Al_xGa_{1-x}N$  on Si (111). P. Saengkaew, A. Dadgar, J. Blaesing et al // J. Cryst. Growth. – 2009. – Vol. 311. – P. 3742–3748. – DOI: 10.1016/j.jcrysgro. 2009.04.038.

47 Highly efficient InGaN/GaN blue LEDs on large diameter Si (111) substrates comparable to those on sapphire / Kim J.Y., Tak Y., Hong H.G. et al // Proc. SPIE. – 2011. – Vol. 8123. – P. 81230A. – DOI: 10.1117/12.892441.

48 Metalorganic chemical vapor phase epitaxy of crack-free GaN on Si (111) exceeding 1 μm in thickness / Dadgar A., Bläsing J., Diez A. et al // Jpn. J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 39. – P. 1183–1185. – DOI: 10.1143/JJAP.39.L1183.

49 Growth and evaluation of GaN with SiN interlayer by MOCVD / Naoi Y., Tada T., Li H. et al // Phys. Stat. Sol. (c) – 2003. – Vol. 0. – P. 2077–2081. – DOI: 10.1002/pssc.200303442.

50 Influence of SiN buffer layer in GaN epilayers / Park S.E., Lim S.M., Lee C.R. et al // J. Cryst. Growth. – 2003. – Vol. 249. – P. 487–491. – DOI: 10.1016/S0022-0248(02)02357-6.

51 Investigation of buffer structures for the growth of a high quality AlGaN/GaN hetero-structure with a high power operation FET on Si substrate using MOCVD / Yoshida S., Katoh S., Takehara H. et al // Phys. Stat. Sol. A – 2006. – Vol. 203. – P. 1739–1743. – DOI: 10.1002/pssa.200565236.

52 Growth of GaN free from cracks on a (111) Si substrate by selective metalorganic vapor-phase epitaxy / Y. Honda, Y. Kuroiwa, M. Yamaguchi et al // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 80. – P. 222–224. – DOI: 10.1063/1.1432764.

53 Crack-free InGaN/GaN light emitters on Si (111) / A. Dadgar, A. Alam, T. Riemann, J. Bläsing, A. Diez, M. Poschenrieder, M. Strassburg, M. Heuken, J. Christen, A. Krost // Phys. Stat. Sol. A. – 2001. – Vol. 188. – P. 155–158. – DOI: 10.1002/1521-396X(200111)188:1<155::AID-PSSA155>3.0.CO;2-P.

54 High-performance III-nitride blue LEDs grown and fabricated on patterned Si substrates / B. Zhang, H. Liang, Y. Wang, Z. Feng, K. W. Ng, and K. M. Lau // J. Cryst. Growth. – 2007. – Vol. 289. – P. 725–730. – DOI: 10.1016/j.jcrysgro. 2006.10.170.

55 Group III nitride semiconductors for short wavelength light-emitting devices / J. W. Orton and C. T. Foxon // Rep. Prog. Phys. – 1998. – Vol. 61 – P. 1–75. – DOI: 10.1088/0034-4885/61/1/001.

56 From visible to white light emission by GaN quantum dots on Si(111) substrate / B. Damilano, N. Grandjean, F. Semond, J. Massies, and M. Leroux // Appl. Phys. Lett. – 1999. – Vol. 75 – P. 962. – DOI: 10.1063/1.124567.

57 GaN: Processing, defects, and devices / S.J. Pearton, J.C. Zolper, R.J. Shul, and F. Ren // J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 86 – P. 1. – DOI: 10.1063/1.371145.

58 Reactive Molecular-Beam Epitaxy for Wurtzite GaN // S.N. Mohammad, 144
W. Kim, A. Salvador and H. Morkoç // MRS Bull. – 1997. – Vol. 22 – P. 22–28. – DOI: 10.1557/S0883769400032528.

59 Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots / A.P. Alivisatos // Science. – 1996. – Vol. 271 – P. 933. – DOI: 10.1126/science.271.5251.933.

60 Observation of confinement-dependent exciton binding energy of GaN quantum dots / P. Ramvall, S. Tanaka, S. Nomura, P. Riblet, and Y. Aoyagi // Appl. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 73 – P. 1104. – DOI: 10.1063/1.122098.

61 Fabrication and photoluminescence of ordered GaN nanowire arrays / J. Zhang,

L.D. Zhang, X.F. Wang, C.H. Liang, and X.S. // Peng, J. Chem. Phys. – 2001. – Vol. 115 – P. 5714. – DOI: 10.1063/1.1407005.

62 Spontaneous emission of localized excitons in InGaN single and multiquantum well structures / S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura // Appl. Phys. Lett. – 1996. – Vol. 69 – P. 4188. – DOI: 10.1063/1.116981.

63 Quantum Confinement and Electronic Properties of Silicon Nanowires / X. Zhao,
C. M. Wei, L. Yang, and M. Y. Chou // Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol. 92 –
P. 236805. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.236805.

64 Synthesis, structure, and optical properties of colloidal GaN quantum dots / O.I. Mićić, S.P. Ahrenkiel, D. Bertram, and A.J. Nozik // Appl. Phys. Lett. – 1999. – Vol. 75 – P. 478. – DOI:10.1063/1.124414.

65 A Benzene-Thermal Synthetic Route to Nanocrystalline GaN / Y. Xie, Y. Qian, W. Wang, S. Zhang, and Y. Zhang // Science. – 1996. – Vol. 272 – P. 1926-1927. – DOI: 10.1126/science.272.5270.1926.

66 New Solvothermal Routes for GaN Nanocrystals / K. Sardar, C. N. R. Rao // Adv. Mater. – 2004. – Vol. 16 – P. 425. – DOI: 10.1002/adma.200306050.

67 Nanometer-scale InGaN self-assembled quantum dots grown by metalorganic chemical vapor deposition / K. Tachibana, T. Someya, and Y. Arakawa // Appl. Phys. Lett. –1999. – Vol. 74 – P. 383. – DOI: 10.1063/1.123078.

68 Columnar AlGaN/GaN Nanocavities with AlN/GaN Bragg Reflectors Grown by Molecular Beam Epitaxy on Si(111) / J. Ristić, E. Calleja, A. Trampert, S. Fernбndez-Garrido, C. Rvera, U. Jahn, and K. H. Ploog // Phys. Rev. Lett. – 2005. 145 - Vol. 94 - P. 146102. - DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.146102.

69 Self-limiting cyclic growth of gallium droplets on Si(111) / M. Kolibal, T. Cechal, E. Brandejsova, J. Cechal and T. Sikola // Nanotechnology. – 2008. – Vol. 19 – P. 475606. – DOI: 10.1088/0957-4484/19/47/475606.

70 Gallium-assisted growth of silicon nanowires by electron cyclotron resonance plasmas / M. Hernandez, M. Cervera, E. Ruiz, J. L. Pau1, J. Piqueras, M. Avella, and J. Jimenez // Nanotechnology. – 2010. – Vol. 21 – P. 455602. – DOI: 10.1088/0957-4484/21/45/455602.

71 Epitaxial core–shell and core-multishell nanowire heterostructures / L.J. Lauhon,
M.S. Gudiksen, D.Wang and C.M. Lieber // Nature. – 2002. – Vol. 420, №. 6911. –
P. 57-61. – DOI: 10.1038/nature01141.

72 Contact characteristics in GaN nanowire devices / M.H. Ham, J.H. Choi, W. Hwang, C. Park, W.Y. Lee and J.M. Myoung // Nanotechnology. – 2006. – Vol. 17, №. 9. – P. 2203-2206. – DOI: 10.1088/0957-4484/17/9/021.

73 Synthesis of Gallium Nitride Nanorods Through a Carbon Nanotube-Confined Reaction / W.Q. Han, S.S. Fan, Q.Q. Li and Y.D. Hu // Science. – 1997. – Vol. 277, №. 5194. – P. 1287-12895. – DOI: 10.1126/science.277.5330.1287.

74 Synthesis and characterization of high purity GaN nanowires / B.S. Xu, L.Y.
Zhai, J. Liang, S.F. Ma, H.S. Ja, and X.G. Liu // Journal of Crystal Growth. – 2006.
– Vol. 291, № 1. – P. 34-39. – DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2006.02.046.

75 Growth of large-scale GaN nanowires and tubes by direct reaction of Ga with NH<sub>3</sub> / M. He, I. Minus, P. Zhou, S.N. Mohammed, J.B. Halpern, R. Jacobs, W.L. Sarney, L. Salamanca-Riba, and R.D. Vispute // Appllied Physics Letter. – 2000. – Vol. 77, №. 23. – P. 3731-3733. – DOI: 10.1063/1.1329863.

76 Fabrication of GaN nanowires by ammoniating Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited on Si(111) with radio frequency magnetron sputtering / C.S. Xue, Q.Q. Wei, Z.C. Sun, Z.H. Dong, H.B. Sun and L.W. Shi // Nanotechnology. – 2004. – Vol. 77, № 23. – P. 724-726. – DOI: 10.1088/0957-4484/15/7/002.

77 Synthesis and Properties of GaN Nanowires by RF Magnetron Sputtering /
Z. Huizhao and X. Shoubin // Chinese Journal of Physics. – 2008. – Vol. 46, №. 2.

– P.163. – DOI: 10.6122/CJP.

78 Formation of GaN nanorods by a sublimation method / J.Y. Li, X.L. Chen,
Z.Y. Qiao, Y.G. Cao and Y.C. Lan // Journal of Crystal Growth. – 2000. – Vol. 213,
№. 3-4. – P. 408-410. – DOI: 10.1016/S0022-0248(00)00390-0.

79 GaN Nanowires Fabricated by Magnetron Sputtering Deposition / Feng Shi // Nanowires - Fundamental Research / Dr. Abbass Hashim (Eds.) – Rijeka: InTech, 2011. – P. 552. – ISBN: 978-953-307-327-9.

80 Excitonic properties of strained wurtzite and zinc-blende GaN/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N quantum dots / V.A. Fonoberov, A.A. Balandin // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 94. – P. 7178.

81 Self-assembled zinc blende GaN quantum dots grown by molecular-beam epitaxy / E. Martinez-Guerrero, C. Adelmann, F. Chabuel, J. Simon, N. T. Pelekanos, G. Mula, B. Daudin, G. Feuillet, and H. Mariette // Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 77. – P. 809.

82 Optical properties of GaN quantum dots / P. Ramvall, P. Riblet, S. Nomura,
Y. Aoyagi, S. Tanaka // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 87. – P. 3883.

83 Growth kinetics and optical properties of self-organized GaN quantum dots / F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, Y. Samson, J. L. Rouvière, and N. Pelekanos // Journal of Applied Physics. – 1998. – Vol. 83. – P. 7618. – DOI: 10.1063/1.367878.

84 Observation of quantum confined excited states of GaN nanocrystals / V.J. Leppert, C.J. Zhang, H.W. H. Lee, I.M. Kennedy, S.H. Risbud // Appl. Phys. Lett. – 1998. – Vol.72. – P. 3035.

85 Single dot spectroscopy of GaN/AlN self-assembled quantum dots / S. Kako,
K. Hoshino, S. Iwamoto, S. Ishida, Y. Arakawa // AIP Conf. Proc. – 2005. – Vol.
772. – P. 627.

86 Self-Assembled GaN Quantum Dots Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy / B. Daudin, G. Feuillet, H. Mariette, G. Mula, N. Pelekanos, E. Molva, J.L. Rouviere, C. Adelmann, E. Martinez-Guerrero, J. Barjon, F. Chabuel, B. Bataillou, and J. Simon // Jpn. J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 40 (1). – P. 1892. – DOI: 10.1143/JJAP.40.1892.

87 Excitonic complexes in single zinc-blende GaN/AlN quantum dots grown by droplet epitaxy / S. Sergent, S. Kako, M. Beurger, T. Schupp, D. J. As, Y. Arakawa // Appl. Phys. Lett. – 2014. – Vol. 105. – P. 141112.

88 Droplet epitaxy of zinc-blende GaN quantum dots / T. Schupp, T. Meisch, B. Neuschl, M. Feneberg, K. Thonke, K. Lischka, D. J. As // J. Cryst. Growth. – 2010.
– Vol. 312. – P. 3235.

89 Synthesis Routes and Characterization of High-Purity, Single-Phase Gallium Nitride Powders / C. M. Balcas and R. F. Davis // J. Am. Ceram. Soc. – 1996. – Vol. 79. – P. 2309. – DOI: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08977.x.

90 The formation of GaN dots on  $Al_xGa_{1-x}N$  surfaces using Si in gas-source molecular beam epitaxy / X.-Q. Shen, S. Tanaka, S. Iwai, and Y. Aoyagi // Appl. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 72. – P. 344. – DOI: 10.1063/1.120731.

91 Self-assembled InGaN quantum dots grown by molecular-beam epitaxy / C. Adelmann, J. Simon, G. Feuillet, N. T. Pelekanos, B. Daudin, and G. Fishman // Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 76. – P. 1570. – DOI: 10.1063/1.126098.

92 Blue-light emission from GaN self-assembled quantum dots due to giant piezoelectric effect / F. Widmann, J. Simon, B. Daudin, G. Feuillet, J. L. Rouviиre, N. T. Pelekanos, and G. Fishman // Phys. Rev. B – 1998. – Vol. 58. – P. 15989. – DOI: 10.1103/PhysRevB.58.R15989.

93 Exciton binding energy in quantum wells / G. Bastard, E.E. Mendez, L.L. Chang, and L. Esaki // Phys. Rev. B – 1982. – Vol. 26. – P. 1974. – DOI: 10.1103/PhysRevB.26.1974.

94 Diameter-Dependent Electron Mobility of InAs Nanowires / A.C. Ford, J.C. Ho, Y.L. Chueh, Y. –C. Tseng, Z. Fan, J. Guo, J. Bokor, and A. Javey // Nanoletters. – 2009. – Vol. 9. – P. 360. – DOI: 10.1021/nl803154m.

95 Enhanced Nucleation and Enrichment of Strained-Alloy Quantum Dots / J. Tersoff // Phys. Rev. Lett. – 1998. – Vol. 81. – P. 3183. – DOI: 10.1103/ PhysRevLett.81.3183.

96 Competing relaxation mechanisms in strained layers / J. Tersoff and F.K. LeGoues // Phys. Rev. Lett. – 1994. – Vol. 72. – P. 3570. – DOI: 10.1103/ PhysRevLett.72.3570.

97 In situ annealing of GaN dot structures grown by droplet epitaxy on (1 1 1) Si substrates / S. Naritsuka, T. Kondo, H. Otsubo, K. Saitoh, Y. Yamamoto, and T. Maruyama // J. Cryst. Growth. – 2007. – Vol. 300. – P. 118. – DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2006.11.002.

98 Fabrication of GaN dot structures on Si substrates by droplet epitaxy / T. Kondo,
K. Saitoh, Y. Yamamoto, T. Maruyama, and S. Naritsuka // Phys. Stat. Sol. A. –
2006. – Vol. 203. – P. 1700. – DOI: 10.1002/pssa.200565212.

99 Fabrication of GaN dot structure by droplet epitaxy using NH<sub>3</sub> / T. Maruyama,
H. Otsubo, T. Kondo, Y. Yamamoto, and S. Naritsuka // J. Cryst. Growth. – 2007. –
Vol. 301-302. – P. 486. – DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2006.09.031.

100 Real-time x-ray studies of gallium adsorption and desorption / A. S. Ozcan, Y. Wang, G. Ozaydin, K.F. Ludwig, A. Bhattacharyya, T.D. Moustakas, and D.P. Siddons // J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 100. – P. 084307. – DOI: 10.1063/1.2358307.

101 Formation mechanisms of embedded wurtzite and zincblende indium nitride nanocrystals / A.W. Wood, X. Weng, Y.Q. Wang, and R.S. Goldman // Appl. Phys. Lett. – 2011. – Vol. 99. – P. 093108. – DOI: 10.1063/1.3617464.

102 Evolution of structural and optical properties of ion-beam synthesized GaAsN nanostructures / X. Weng, S. J. Clarke, W. Ye, S. Kumar, A. Daniel, R. Clake, J. Holt, J. Sipowska, A. Francis, V. Rotberg, and R. S. Goldman // J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 92. – P. 4012. – DOI: 10.1063/1.1504177.

103 Synthesis of GaN by N ion implantation in GaAs (001) / X. W. Lin, M. Behar,
R. Maltez, W. Swider, Z. Liliental-Weber, and J. Washburn // Appl. Phys. Lett. –
1995. – Vol. 67. – P. 2699. – DOI: 10.1063/1.114297.

104 Optical characterization of GaN by N<sup>+</sup> implantation into GaAs at elevated temperature / S. Dhara, P. Magudapathy, R. Kesavamoorthy, S. Kalavathi, K. Nair, G.M. Hsu, L.C. Chen, K.H. Chen, K. Santhakumar, and T. Soga // Applied Physics 149

Letters. - 2005. - Vol. 87. - P. 261915. - DOI: 10.1063/1.2099542.

105 Optical properties of GaN synthesized by implantation of nitrogen ions into GaAs / Yu.A. Bumai, D.S. Bobuchenko, A.N. Akimov, L.A. Vlasukova, A.R. Filipp // Vacuum. – 2005. – Vol. 78. – P. 119-122. – DOI: 10.1016/j.vacuum.2005.01.013. 106 Origins of luminescence from nitrogen-ion-implanted epitaxial GaAs / X. Weng and R. S. Goldman // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 85. – P. 2774. – DOI: 10.1063/1.1803940.

107 Evolution of structural and optical properties of ion-beam synthesized GaAsN nanostructures / X. Weng, S. J. Clarke, W. Ye, S. Kumar, R. S. Goldman, A. Daniel, R. Clarke, J. Holt, J. Sipowska, A. Francis, V. Rotberg // Journal of Applied Physics. – 2002. – Vol. 92. – P. 4012-4018. – DOI: 10.1063/1.1504177.

108 Ultrafast carrier dynamics in nitrogen-implanted GaAs / T. Dekorsy, S. Sinning,
M. Helm // IEE Proceedings – Optoelectronics. – 2004. – Vol. 151. – P. 361-364. –
DOI: 10.1049/ip-opt:20040871.

109 Formation and transformation of embedded GaN nanocrystals / A. W. Wood, R. R. Collino, P. T. Wang, Y. Q. Wang, and R. S. Goldman // Appl. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 100. – P. 203113. – DOI: 10.1063/1.4714918.

110 Structural and optical characterization of GaN nanostructures formed by using N+ implantation into GaAs at various temperature / H.-J. Woo, G.-D. Kim, H.-W. Choi and J.-K. Kim // Journal of the Korean Physical Society. – 2012. – Vol. 60. – P. 383–387. – DOI: 10.3938/jkps.60.383.

111 Nitrogen-ion-implantation synthesis of wurtzite GaN in GaP / K. Kuriyama, H. Kondo, N. Hayashi, M. Ogura, M. Hasegawa, N. Kobayashi, Yukimi Takahashi, and S. Watanabe // Applied Physics Letters. – 2001. – Vol. 79. – P. 2546. – DOI: 10.1063/1.1410341.

112 Synthesis of GaN nanocrystals by sequential ion implantation / J. A. Wolk,
K. M. Yu, E. D. Bourret-Courchesne, and E. Johnson // Appl. Phys. Lett. – 1997. –
Vol. 70. – P. 2268. – DOI: 10.1063/1.118850.

113 Synthesis, structure and optical properties of GaN nanocrystals prepared by sequential ion implantation in dielectrics / E. Borsella, S. Dal Toe, G. Mattei,

C. Maurizio, P. Mazzoldi, A. Saber, G.C. Battaglin, E. Cattaruzza, F. Gonella,
A. Quaranta, F. D'Acapito // Materials Science and Engineering: B. – 2001. – Vol.
82. – P. 148–150. – DOI: 10.1016/S0921-5107(00)00750-9.

114 Synthesis of GaN quantum dots by ion implantation in dielectrics / E. Borsella,
M. A. Garcia, G. Mattei, C. Maurizio, P. Mazzoldi, E. Cattaruzza, F. Gonella,
G. Battaglin, A. Quaranta, and F. D'Acapito // Journal of Applied Physics. – 2001.
– Vol. 90. – P. 4467. – DOI: 10.1063/1.1408591.

115 Synthesis of wide band gap nanocrystals by ion implantation / E. Borsella, C. de Julian Fernandez, M.A. Garcıa, G. Mattei, C. Maurizio, P. Mazzoldi, S. Padovani, C. Sada, G. Battaglin, E. Cattaruzza, F. Gonella, A. Quaranta, F. D'Acapito, M.A. Tagliente, L. Tapfer // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2002. – Vol. 191. – P. 447–451. – DOI: 10.1016/S0168-583X(02)00590-6.

116 Structural modifications in ion-implanted silicate glasses / G. Battaglin, G.W. Arnold, G. Mattei, P. Mazzoldi, and J-C. Dran // J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 85. – P. 8040. – DOI: 10.1063/1.370640.

117 Implanted dielectrics: Synchrotron radiation studies by absorption and diffraction techniques / C. Maurizio, F. Gonella, E. Cattaruzza, P. Mazzoldi, F.D Acapito // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B – 2003. – Vol. 200. – P. 126–137. – DOI: 10.1016/S0168-583X(02)01708-1.

118 Multielemental nanoclusters formed by ion implantation in dielectrics /
C. Maurizio / Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B – 2004. – Vol. 218. – P. 396–404.
– DOI: 10.1016/j.nimb.2003.12.007.

119 Mechanism and crucial parameters on GaN nanocluster formation in a silica matrix / J. Kioseoglou, M. Katsikini, K. Termentzidis, I. Karakostas, and E.C. Paloura // Journal of Applied Physics. – 2017. – Vol. 121. – P. 054301. – DOI: 10.1063/1.4975200.

120 . Formation mechanisms of embedded nanocrystals in  $SiN_x$  / C. Canniff, A.W. Wood, and R. S. Goldman // Appl. Phys. Lett. – 2013. – Vol. 102. – P. 243111. – DOI: 10.1063/1.4810917.

121 Energy levels of nitride quantum dots: wurtzite versus zinc-blende structure /

A. Bagga, P. K. Chattopadhyay, S. Ghosh // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 68, №15.
P. 155331-1–155331-10.

122 Optical gap of silicon crystallites embedded in various wide-band amorphous matrices: role of environment / A.A. Konakov, V.A. Burdov // J. Phys.: Condens. Matter. – 2010. – Vol. 22, № 21. – P. 215301-1–215301-7.

123 Electronic states in spherical GaN nanocrystals embedded in various dielectric matrices: The k  $\cdot$  p-calculations / A.A. Konakov, D.O. Filatov, D.S. Korolev, A.I. Belov, A.N. Mikhaylov, D.I. Tetelbaum, and Mahesh Kumar // AIP Advances – 2016. – Vol. 6. – P. 015007. – DOI: 10.1063/1.4939938.

124 SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010) / J.F. Ziegler,
M.D. Ziegler, J.P. Biersack // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. – 2010. – Vol.268. –
P. 1818–1823.

125 Matrix-seeded growth of nitride semiconductor nanostructures using ion beams
/ X. Weng, W. Ye, S. J. Clarke, R.S. Goldman, V. Rotberg, A. Daniel, R. Clarke //
J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 97. – P. 064301.

126 Риссел, Х. Ионная имплантация / Х. Риссел, И. Руге. – М.: Наука, 1983. – 358 с.

127 Зорин, Е.И. Ионное легирование полупроводников / Е.И. Зорин, П.В. Павлов, Д.И. Тетельбаум. – М.: Энергия, 1975. – 195 с.

128 Fundamentals of Nanoscale Film Analysis / T.L. Alford, L.C. Feldman,J.W. Mayer. – NY.: Springer Science+Business Media, Inc. – 2007. – P. 106.

129 The electron mean free path (applicable to quantitative electron spectroscopy) /

Н. Tokutaka [и др.] // Surface Science. – 1985. – Vol. 149 – Р. 349.

130 Техника сверхвысокого вакуума / Дж. Уэстон; Пер. с англ. к.ф.-м.н. М. В. Фоминой. – М.: Мир, 1988. – 366 с.

131 Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard database for electron inelastic mean free paths in solids/ M.P. Seah, W.A. Dench // Surface and Interface Analysis. – 1979. – V.1. – I.1. – P. 2-11.

132 Fundamentals of Nanoscale Film Analysis / T. L. Alford, L. C. Feldman,J. W. Mayer. – NY.: Springer Science+Business Media, Inc., 2007. – 330 p.

133 Оборудование / Дж. К. Ривьер // Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / М. П. Сих [и др.]; Под ред. Д. Бриггс, М. П. Сих; Пер. с англ. А. М. Гофман [и др.]. – М.: Мир, 1987. – Гл. 2. – С. 29-106.

134. Количественная оже-электронная и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия / М. П. Сих // Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / М. П. Сих [и др.]; Под ред. Д. Бриггс, М. П. Сих; Пер. с англ. А. М. Гофман [и др.]. – М.: Мир, 1987. – Гл. 3. – С. 131-157.

135. Электронная спектроскопия / К. Зигбан [и др.]; Пер. с англ. под ред.
И. Б. Боровской. – М.: Мир, 1971. – С. 493.

136. Bonding and XPS chemical shifts in  $ZrSiO_4$  versus  $SiO_2$  and  $ZrO_2$ : Charge transfer and electrostatic effects / M. J. Guittet, J. P. Crocombette, M. Gautier-Soyer// Physical Review B. – 2001. – Vol. 63. – P. 125117.

137. Introduction to Photoelectron Spectroscopy (Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications) / P. K. Ghosh. – NY.:
Wiley-Interscience Publishers, 1983. – P. 377.

138. Количественная оже-электронная и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия / М. П. Сих // Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / М. П. Сих [и др.]; Под ред. Д. Бриггс, М. П. Сих; Пер. с англ. А. М. Гофман [и др.]. – М.: Мир, 1987. – Гл. 5. – С. 221-228.

139. Handbooks of monochromatic XPS spectra. Volume 1. The elements and native oxides / Ed. by B. V. Crist. – Ames, Iowa: XPS International Inc. – 1999.

140. Handbooks of monochromatic XPS spectra. Volume 2. Commercially pure binary oxides and a few common carbonates and hydroxides / Ed. by B. V. Crist. – Mountain View, CA: XPS International LLC. – 2005.

141. NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1 [электронный ресурс] / Data comp. and eval. by A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. W. Gaarenstroom,

C. J. Powell // NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. Доступно на: http://srdata.nist.gov/xps. (дата обращения: 17.06.2018).

142 Chemical state quantification of iron and chromium oxides using XPS: the effect of the background subtraction method / M. Aronniemi, J. Sainio and J. Lahtinen // Surf. Sci. – 2005. – Vol. 578. – P. 108-123. – DOI: 10.1016/j.susc.2005.01.019.

143 Curve-fitting in XPS using extrinsic and intrinsic background structure /
J.E. Castle, H. Chapman-Kpodo, A. Proctor and A. M. Salvi // J. Electron. Spectrosc.
2000. – Vol. 106. – P. 65-80. – DOI: 10.1016/S0368-2048(99)00089-4.

144 High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold / D.A. Shirley // Phys. Rev. B. – 1972. – Vol. 5. – P. 4709-4714. – DOI: 10.1103/PhysRevB.5.4709.

145 Background removal in x-ray photoelectron spectroscopy: Relative importance of intrinsic and extrinsic processes / S. Tougaard // Phys. Rev. B. – 1986. – Vol. 34.
– P. 6779-6783. – DOI: 10.1103/PhysRevB.34.6779.

146 Practical algorithm for background subtraction / S. Tougaard // Surf. Sci. – 1989. – Vol. 216. – P. 343-360. – DOI: 10.1016/0039-6028(89)90380-4.

147 Background subtraction: I. General behaviour of Tougaard-style backgrounds in AES and XPS / M. P. Seah // Surf. Sci. – 1999. – Vol. 420. – P. 285-294. – DOI: 10.1016/S0039-6028(98)00852-8.

148 Practical methods for background subtraction in photoemission spectra / A. Herrera-Gomez, M. Bravo-Sanchez, O. Ceballos-Sancheza and M. O. Vazquez-Lepeb // Surf. Interface Anal. – 2014. – Vol. 46. – P. 897–905. – DOI: 10.1002/ sia.5453.

149 Evaluation of uncertainties in X-ray photoelectron spectroscopy intensities associated with different methods and procedures for background subtraction. I. Spectra for monochromatic Al X-ray / C. J. Powell and J.M. Conny // Surf. Interface Anal. – 2009. – Vol. 41. – P. 269–294. – DOI: 10.1002/sia.2995.

[150] Advanced Data Analysis Tools and Multi-Instrument Material Characterization All Theses and Dissertations / Bhupinder Singh – BYU ScholarsArchive, Brigham Young University. – 2015. 151 Химический и фазовый состав пленок оксида кремния с нанокластерами, полученными путем ионной имплантации углерода / Боряков А.В., Николичев Д.Е., Тетельбаум Д.И., Белов А.И., Ершов А.В., Михайлов А.Н. // ФТТ. – 2012. – Т.54, №2. – С.370-377.

152 Боряков А.В. Анализ состава оксидных слоев с термокристаллизованными нановключениями кремния: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 01.04.07. ННГУ им. Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, 2014.

153 Chemical and phase compositions of multilayer nanoperiodic a-SiOx/ZrO2 structures subjected to high-temperature annealing / Boryakov A.V., Surodin S.I., Nikolichev D.E., Ershov A.V. // Physics of the Solid State. – 2017. – V. 59. № 6. – P. 1206-1214.

154 Вопросы радиационной технологии полупроводников. Под ред.Л.С. Смирнова. Новосибирск: Наука, 1980. – С. 296.

155 Ion probe technique for the study of gallium diffusion in silicon nitride films /
A. Lodding and L. Lundkvist // Thin Solid Films. – 1975. – Vol. 25. – P. 491-500.
– DOI: 10.1016/0040-6090(75)90067-X.

156 Л.С. Смирнов. Физические процессы в облученных полупроводниках. Новосибирск, Наука, 1977.

157 Supersaturated substitutional Ga<sup>+</sup> ion implanted in silicon studied by x-ray photoelectron spectroscopy / Z.H. Lu, E. Sacher, A. Seimani, and A. Yelon // Applied Physics Letters. – 1989. – Vol. 54. – P. 2665. – DOI: 0.1063/1.101029.

158 Synthesis and characterization of ε-Fe3N/GaN, 54/46-composite nanowires // N.S. Gajbhiye, Sayan Bhattacharyya, S.M. Shivaprasad // Materials Research Bulletin. – 2008. – Vol. 43. – P. 272–283. – DOI: 10.1016/j.materresbull. 2007.03.015.

159 Chemistry and kinetics of the GaN formation by plasma nitridation of GaAs: An in situ real-time ellipsometric study / M. Losurdo, P. Capezzuto, and G. Bruno // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 58. – P. 15878. – DOI: 10.1103/PhysRevB.58.15878.
160 Nitrogen 1s charge referencing for Si3N4 and related compounds / M.S. Donley, 155 D.R. Baer and T.G. Stoebe // Surface and Interface Analysis – 1988. – Vol. 11. – P. 331-340. – DOI: 10.1002/sia.740110611.

161 Gallium Nitride Studied by Electron Spectroscopy / J. Hedman and N. Martenson // Physica Scripta. – 1980. – Vol. 22. – P. 178. – DOI: 10.1088/0031-8949/22/2/015.

162 An XPS study of GaN thin films on GaAs / R. Carin, J. P. Deville and J. Werckmann // Surface and Interface Analysis – 1990. – Vol. 16. – P. 65–69. – DOI: 10.1002/sia.740160116.

163 High-fluence Ga-implanted silicon - The effect of annealing and cover layers /

J. Fiedler, V. Heera, R. Hubner, M. Voelskow, S. Germer, B. Schmidt, W. Skorupa // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol. 116. – P. 024502. – DOI: 10.1063/1.4887450.

164 Ion probe technique for the study of gallium diffusion in silicon nitride films / A. Lodding, L. Lundkvist // Thin Solid Films. – 1975. – Vol.25. – P.491-500.

165 Diffusion properties of Ga in  $Si_{1-x}Ge_x$  alloys / J. Riihimaki, A. Virtanen, H. Kettunen, P. Pusa, J. Raisanen // Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 104. – P.123510.

166 Гурвич Л.В. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л.В. Гурвич [и др.]. – М.: «Наука», 1974. – С. 351.

167 Calculated from ICSD using POWD-12++ / W. Paszkowicz, S. Podsiadlo,
R. Minikayev // J. Alloys Compounds. – 2004. – Vol. 382. – P. 100.

168 Calculated from ICSD using POWD-12++ / V. Petkov, M. Gateshki, J. Choi,
E.G. Gillan, Y. Ren // J. Mater. Chem. – 2005. – Vol. 15. – P. 4654.

169 Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М., Физматгиз, 1961. – С. 863.

170 Low noise p-pi-n GaN Ultraviolet Photodetectors / A. Osinsky, S. Gangopadhyay, R. Gaska, B. Williams, M. A. Khan, D. Kuksenkov and H. Temkin // Appl. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 71. – P. 2334. – DOI: 10.1063/ 1.120023.

171 High speed, low noise ultraviolet photodetectors based on GaN p-i-n and AlGaN(p)-GaN(i)-GaN(n) structures / G. Y. Xu, A. Salvador, W. Kim, Z. Fan, 156

C. Lu, H. Tang, H. Morkoç, G. Smith, M. Estes B. Goldenberg, W. Yang, and S. Krishnankutty // Appl. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 71. – P. 2154. – DOI: 10.1063/1.119366.

172 Ultrafast and highly sensitive photodetectors fabricated on high-energy nitrogenimplanted GaAs / M. Mikulics, M. Marso, P. Kordoš, S. Stanček, P. Kováč, X. Zheng, S. Wu, and Roman Sobolewski // Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 83. – P. 1719. – DOI: 10.1063/1.1606879.

173 Realization of a High-Performance GaN UV Detector by Nanoplasmonic Enhancement / D. Li, X. Sun, H. Song, Z. Li, Y. Chen, H. Jiang, G. Miao // Adv. Mater. – 2012. – Vol. 24. – P. 845. – DOI: 10.1002/adma.201102585.

174 High-performance visible-blind GaN-based p-i-n photodetectors / B. Butuna, T. Tut, E. Ulker, T. Yelboga, and E. Ozbay // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 92. – P. 033507. – DOI: 10.1063/1.2837645.

175 A High-Responsivity GaN Nanowire UV photodetector / W.Y. Weng, T.J. Hsueh, S.J. Chang, S.B. Wang, H.T. Hsueh, G.J. Huang // IEEE J. Sel. Topic Quantum Elec. – 2011. – Vol. 17. – P. 996. – DOI: 10.1109/JSTQE.2010.2060715.