

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)
Кафедра Электроники твердого тела
Направление «Физика»



**Структура ядра дислокаций и рекомбинационные
свойства нитрида галлия**

Магистерская диссертация студента

**Шапенкова Севастьяна
Владимировича**

Научный руководитель:
д. ф.-м. н., проф. **Вывенко.О.Ф.**

Рецензент:
к. ф.-м. н., доц. **Горбунов Р.И.**

Санкт-Петербург
2018

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Нитрид галлия: структура и системы скольжения	6
1.1. Кристаллохимия нитрида галлия	6
1.2. Дислокации.....	7
1.2.1 Определение дислокаций.....	7
1.2.2 Свойства дислокаций	7
1.3 Системы скольжения в структуре вюрцита	9
1.4 Частичные дислокации.....	10
1.4.1 Расщепление дислокаций на частичные.....	10
1.4.2 Дефекты упаковки в структуре вюрцита.....	11
1.4.3 Люминесценция дефектов упаковки в нитриде галлия	13
1.4.4 Узлы частичных дислокаций.....	14
1.5 Исследований дислокаций в нитриде галлия методами просвечивающей электронной микроскопии.....	14
1.6 Исследование дислокаций в нитриде галлия методом катодolumинесценции	18
Глава 2. Исследование введенных дислокаций: описание методов и эксперимента	22
2.1 Катодolumинесценция.....	22
2.2 Просвечивающая электронная микроскопия	23
2.2.1 Основные принципы ПЭМ и виды контраста.....	23
2.2.2 Контраст от дислокаций в ПЭМ.....	28
2.2.3 Контраст от дефектов упаковки в ПЭМ	31
2.2.4 Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия	32
2.3 Подготовка образцов и описание эксперимента.....	34
Глава 3. Результаты исследования и обсуждение	36
3.1 Модель излучательных переходов на расщепленных а-винтовых дислокациях	36

3.2 Параллельное изучение уколов наноиндентора в СПЭМ и катодолюминесценции.....	37
3.3 Распределение дислокаций в области укола и определение их типа в ПЭМ ..	38
3.4 Расщепление дислокаций и дислокационные узлы в СПЭМ.....	41
Заключение.....	46
Благодарности	47
Список литературы.....	48

Введение

Нитрид галлия, GaN, - прямозонный полупроводник с шириной запрещённой зоны 3,4 эВ при 300 К, который является перспективным материалом в разработке нового поколения светодиодной и силовой электроники. Главным лимитирующим фактором использования нитрида галлия выступает высокая плотность ростовых дислокаций и точечных дефектов, связанных с особенностями получения кристаллов и кристаллических пленок в производстве и лабораториях. Коммерчески-выгодный эпитаксиальный (послойный) метод выращивания на подложках, вроде сапфира, карбида кремния и других, в силу большого различия в параметрах решетки между субстратом и нитридом галлия, а также нарушения последовательности упаковки атомных слоев создают избыточные напряжения, компенсируемые развитием дефектов, особенно в массивных кристаллах. В первую очередь, дефекты приводят к уменьшению эффективности излучения в светодиодах и к увеличению токов утечки. [1-4]

С другой стороны, недавние работы [5-9] показали, что свежевведенные (то есть после роста) царапанием или укалыванием поверхности кристалла а-винтовые дислокации – эффективный источник УФ излучения, интенсивность которого в несколько раз превышает собственное излучение образца (свободного экситона). Спектральное положение и форма пиков дислокационной люминесценции заметно варьируются в исследованиях разных групп, и предложены были различные модели, объясняющие наблюдаемое явление. Например, в работах нашей группы [5-7] была предложена модель излучательных переходов расщепленной а-винтовой дислокации. На момент начала работы данные по ядерной структуре дислокаций в нитриде галлия были недостаточны для установления причин дислокационной люминесценции. Стоит отметить, что наблюдаемое явление открывает возможности для создания нового поколения светоизлучающих устройств, для чего также необходимо знать механизм катодолюминесценции дислокаций.

Целью работы является получение методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) сведений о структуре ядер свежевведенных а-винтовых дислокаций, необходимых для установления механизма люминесценции.

Задачи работы:

1. Изучение литературы по ПЭМ исследованиям и исследованиям методами люминесценции дислокаций и других дефектов как в общем для всех материалов, так и в нитриде галлия в деталях.

2. Подготовка тонких образцов с нанесенными на поверхность дислокациями («фольги») в планарной геометрии (plane-view) для ПЭМ исследования
3. Провести ПЭМ исследование дислокаций в полученных образцах для определения структуры ядер
4. Анализ полученных результатов и сравнение с данными, полученными в исследованиях дислокаций методом катодolumинесценции

Глава 1. Нитрид галлия: структура и системы скольжения

1.1. Кристаллохимия нитрида галлия

Кристаллы и пленки нитрида галлия при выращивании массивных образцов на подложках различными эпитаксиальными методами имеют преимущественно¹ структурный тип вюрцита (гексагональная сингония) $P6_3mc$ [2]. Атомы галлия и азота плотно упакованы по гексагональному закону, то есть они образуют слои, в которых каждый атом окружен шестью одноименными (положение А), а следующий слой (также одноименных атомов) сдвинут в своей плоскости в позицию межатомных промежутков (положение В), образующихся в предыдущем (рис. 1). Таким образом между двумя слоями возникают два типа пустот: тетраэдрические, когда атом из следующего слоя находится под межатомным промежутком предыдущего и октаэдрические, когда совпадают пустоты обоих слоев. При гексагональной упаковке положение атомов в плоскости каждого третьего слоя совпадает с первым, то есть чередование слоев можно записать как: ...АВАВА... . В структуре вюрцита разноименные атомы взаимно располагаются в тетраэдрических пустотах другого.

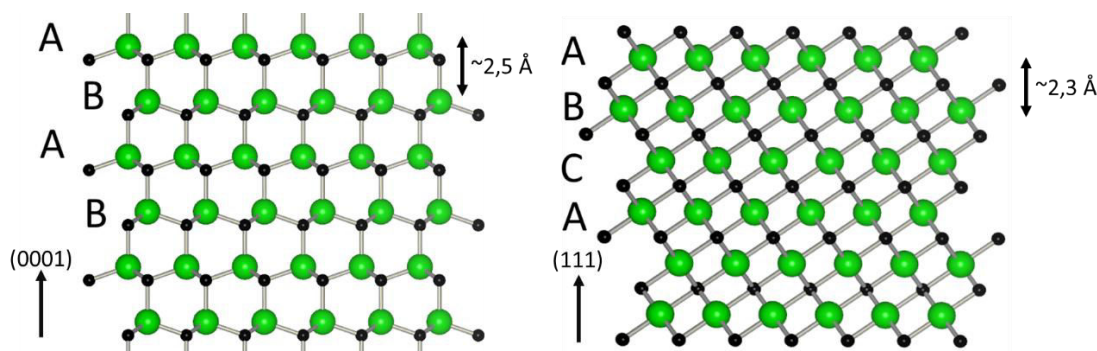


Рисунок 1. Гексагональная плотнейшая упаковка (слева) и кубическая (справа) нитрида галлия. Зеленые шарики – атомы галлия, черные – азота. Двойной стрелкой показано межплоскостное расстояние. Стрелка в нижнем левом углу показывает кристаллографическое направление плотнейшей упаковки.

Важным является возможность перехода фазы вюрцита в сфалеритовую (кубическая сингония). Структурный тип сфалерита отличается кубическим законом плотнейшей упаковки (рис.1), в котором каждый четвертый слой совпадает с первым по положению атомов в плоскости, то есть существует третье положение слоя С, и чередование можно представить: ...АВСАВСА... . Также как и в структуре вюрцита, атомы одного типа располагаются в тетраэдрических пустотах другого. Следовательно, для осуществления перехода в пределах нескольких монослоев между структурами достаточно смещения слоя в своей плоскости.

¹ Разработаны методы получения непосредственно кубической фазы нитрида галлия [10-13]

1.2. Дислокации

1.2.1 Определение дислокаций

Пластические деформации в кристаллических твердых телах объясняются зарождением, движением и размножением дислокаций [14]. Дислокации – линейный дефект в кристаллической структуре (в упорядоченном расположении атомов) или граница области неполного сдвига. Они характеризуются направлением линии, а также вектором Бюргерса (\vec{b}), модуль которого равен полному сдвигу, а направление указывает смещение структуры. Выделяют типы дислокаций по взаимной ориентировке векторов Бюргерса и направлений дислокационной линии (\vec{u}). Дислокации с сонаправленными $\vec{u} \parallel \vec{b}$ называются винтовыми (рис. 2), с перпендикулярными $\vec{u} \perp \vec{b}$ – краевыми (которые можно представить как лишнюю полуплоскость, рис. 2). Если же составляют угол, то дислокация - смешанного типа, и называется по размеру угла.

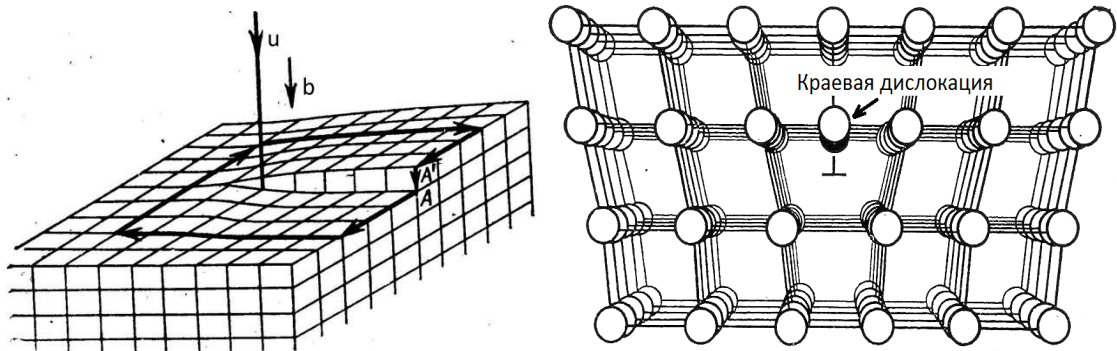


Рисунок 2. Слева - винтовая дислокация; справа - краевая дислокация - лишняя полуплоскость.

1.2.2 Свойства дислокаций

Дислокации обладают двумя важными признаками:

- 1) вектор Бюргерса инвариантен относительно одной дислокационной линии
- 2) дислокационная линия непрерывна: она может закончиться на другой дислокации, самой себе или на свободной поверхности кристалла

Одной из характерных особенностей дислокаций являются их реакции, заключающиеся во взаимодействии двух компланарных дислокаций с образованием третьей, имеющей суммарный вектор Бюргерса. Точка, из которой выходят три дислокации, называется узлом (рис.3) и для нее действует аналог правила Кирхгофа: алгебраическая сумма всех векторов Бюргерса равна нулю. Например, в плоскости (0001) в структуре вюрцита возможна реакция для векторов Бюргерса типа:

$$\frac{1}{3}[\bar{2}110] + \frac{1}{3}[1\bar{2}10] = \frac{1}{3}[\bar{1}\bar{1}20]$$

Для каждого структурного типа можно аналитически определить набор ориентировок элементарных дислокаций и векторов Бюргерса (глава 1.3), и аналогично можно предположить реакции между дислокациями.

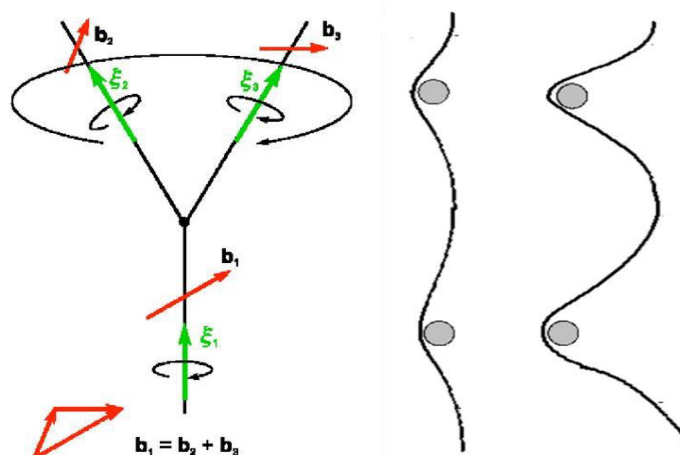


Рисунок 3. Слева - схема узла полных дислокаций; справа - схема огибания дислокацией примеси

Дислокационные линии не всегда прямые, они могут искривляться как в плоскости скольжения образуя перегиб (kink), так и вне плоскости скольжения- ступенька (jog). Они могут изгибаться вокруг точечных дефектов (примеси, собственные атомы в междоузлиях и вакансии атомов в структуре, рис.3), при приближении друг к друг из-за сил взаимного отталкивания или притяжения, в зависимости от векторов Бюргерса. Также часто криволинейными являются частичные дислокации (глава 1.4), которые выступают в роли границ дефектов упаковки. [14]

Важным понятием является ядро дислокации: область непосредственно вблизи её линии с наибольшим искажением кристаллической структуры, в пределах которой не работает линейная теория упругости. Оно имеет размеры порядка нескольких векторов Бюргерса или меньше[14-16].

Дислокации вносят изменения в электронную структуру твердого тела. Энергию дислокаций можно разделить на две компоненты, определяемые расстоянием до нее: ядерную и упругую. Исходя из исследований [17-20] проведенных в классических полупроводниках, считается, что глубокие уровни создаются в связи с оборванными или мало координированными связями² в ядре дислокации, где носители заряда рекомбинируют безызлучательно. Дальнодействующее поле упругих напряжений вызывает изгиб валентной и зоны проводимости, создавая локальные одномерные мелкие электронные и дырочные состояния, где неравновесные носители заряда могут

² С другой стороны, M. Kittler и W. Seifert в работе [57] показали, что контраст от дислокаций в Si, связанный с рекомбинацией на глубоких уровнях, сильно зависит от геттеринга примесей вблизи ядер дислокаций.

связываться в виде экситонов³, которые участвуют в оптических переходах (рис.4). Например, в катодолюминесценции (глава 2.1) можно зарегистрировать, как и излучательные (светлый контраст), так и безызлучательные переходы (темный контраст) у дислокаций.

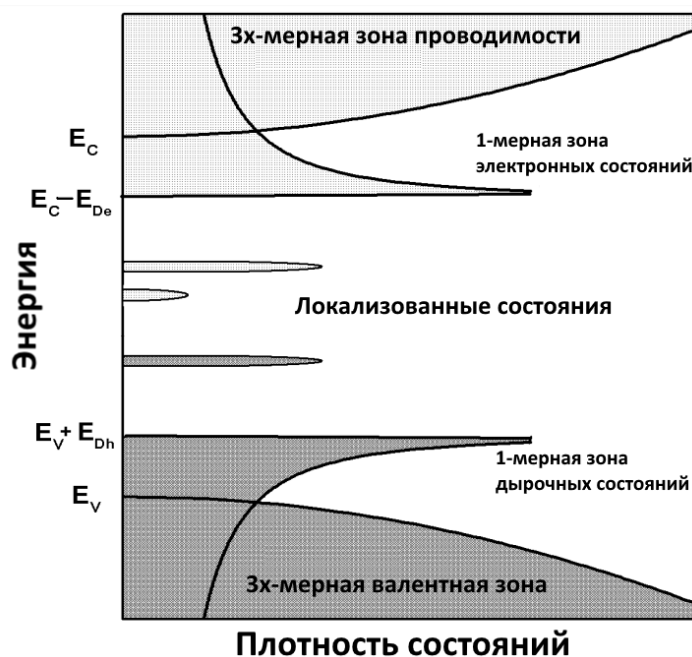


Рисунок 4. Схема энергетической диаграммы с возможными электронными состояниями, создаваемыми дислокациями [21]

1.3 Системы скольжения в структуре вюрцита

В структуре вюрцита можно выделить плотные атомные слои (три связи с азотом длиной $\sim 1,93 \text{ \AA}$ [24,25]), лежащие в плоскостях $\{0001\}$, базисная, $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ и $\{1\bar{1}00\}$, призматические (рис.5). Связи между самими слоями – слабее и более подвижные (расстояние между слоями $\sim 2,5 \text{ \AA}$ [24,25]), то есть первые подвергаются деформациям и разрыву. Следовательно, элементарные дислокационные линии будут распространяться именно в межслоевых промежутках, такие области называются плоскостями скольжения. Так как они параллельны плотноупакованным плоскостям, то имеют такие же индексы. Совокупность плоскости и направления скольжения называется системой скольжения.

³ Экситоны - квазичастицы, соответствующие электронному возбуждению, мигрирующему по кристаллу, но не связанному с переносом заряда и массы. В полупроводниках, электроны и дырки, образующиеся в процессе генерации, испытывают кулоновское взаимодействие. Это взаимодействие приводит к тому, что неравновесные электроны и дырки следует рассматривать в координатном пространстве как связанную электронно-дырочную пару – экситон, то есть это квазичастица, возникающая при бестоковых возбуждениях в полупроводниках. В зависимости от характера связи существует два типа экситонов: свободные экситоны большого радиуса, характерные размеры которых достигают десятков межатомных расстояний, и связанные экситоны малого радиуса, размеры которых не превышают одного межатомного расстояния [22,23]

Элементарные дислокации и их векторы Бюргера ориентированы вдоль направлений наименьших трансляций, которыми являются в структуре вюрцита - $\langle 0001 \rangle$ и $\frac{1}{3} \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$, соответственно с- и а-трансляции. Все остальные возможные векторы Бюргера могут быть представлены как комбинация из указанных двух групп. Например вектор Бюргера в направлении $(1\bar{1}01)$ можно разложить как:

$$(1\bar{1}01) = \frac{1}{3}(1\bar{2}10) + \frac{1}{3}(2\bar{1}\bar{1}0) + (0001)$$

Таким образом, можно выделить среди элементарных дислокаций: две винтовые и две краевые вдоль направлений $\langle 0001 \rangle$ и $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$, а также смешанного типа - 60° -ую

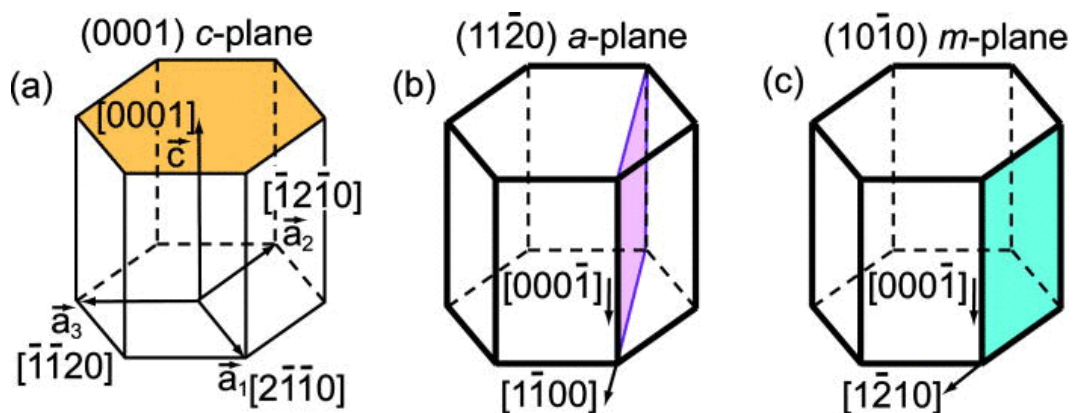


Рисунок 5. Плоскости скольжения в структуре вюрцита: (a) – с-плоскость для векторов Бюргера вдоль $\langle 0001 \rangle$; (b) – а-плоскость для векторов Бюргера вдоль $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ (c) – т-плоскость, для векторов Бюргера вдоль $\langle 1\bar{1}00 \rangle$

вдоль $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ с вектором Бюргера вдоль направления из той же серии, но составляющим угол 60° с дислокационной линией.

Подробное рассмотрение всех возможных дислокаций и их реакций для структуры вюрцита проведено в работах Осипяна и Смирновой [26,27].

1.4 Частичные дислокации

1.4.1 Расщепление дислокаций на частичные

В плоскостях скольжения возможен процесс расщепления (диссоциации) дислокаций на частичные с суммарным вектором Бюргера равным полному, но с меньшей энергией. Другими словами, движение атома вдоль траектории образованной частичными векторами Бюргера вызывает меньшее растяжение, нормальное к плоскости скольжения, чем вдоль полного (рис.6) [14]. Энергия дислокаций пропорциональна квадрату вектора Бюргера, и явление расщепления характеризуется критерием Франка (рис.6): сумма квадратов векторов Бюргера частичных дислокаций должна быть меньше

квадрата полного, тогда расщепление возможно. Частичные дислокации могут быть двух видов: Франка, или сидячие (неподвижные), ограничивают замкнутый контур, внутри которого заключен дефект упаковки (глава 1.4.2), и Шокли, скользящие, а также могут быть смешанного типа, Франка-Шокли.

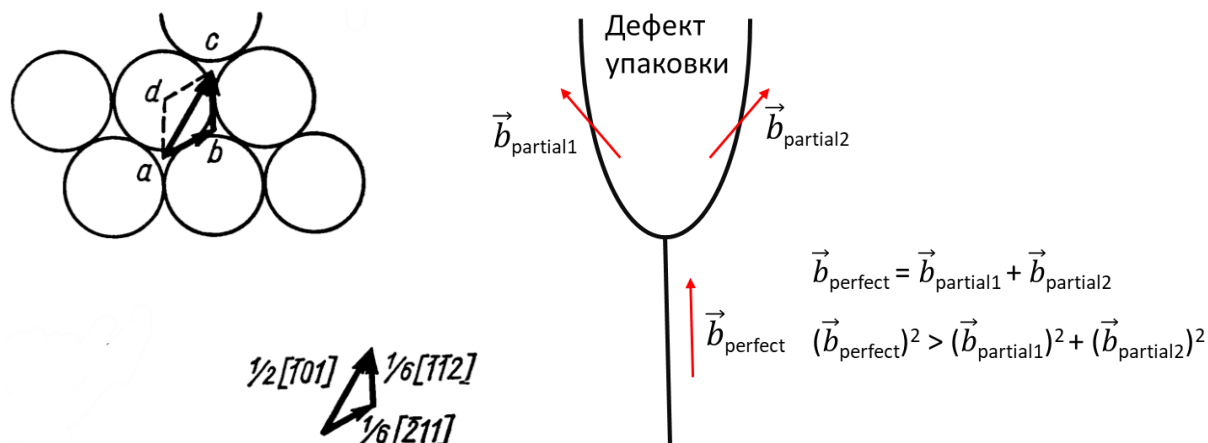
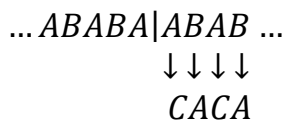


Рисунок 6. Схема расщепления дислокации на частичные [14]

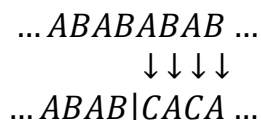
1.4.2 Дефекты упаковки в структуре вюрцита

В области между частичными дислокациями образуется дефект упаковки или нарушение закона плотнейшей упаковки для рассматриваемой структуры, энергия которого меньше энергии ядра полной дислокации. Существуют различные механизмы образования дефекта упаковки, но по характеру их можно разделить на два типа: внедрения (extrinsic), когда возникает лишняя плоскость, и вычитания (intrinsic), с уходом одной из плоскостей. Их обозначают заглавными буквами *E* и *I* соответственно с цифрой (или без) в индексе в зависимости от механизма образования.

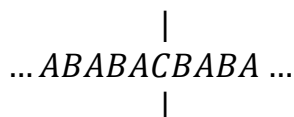
В структуре вюрцита или точнее в гексагональной плотнейшей упаковке возможны три типа дефектов упаковки. Если удалить плоскость В выше плоскости А и сдвинуть следующие на $\frac{1}{3}\langle 1\bar{1}00\rangle$, то получится дефект I_1 :



При непосредственном сдвиге образуется дефект упаковки I_2 :



Наконец, при внедрении плоскости С образуется дефект упаковки *E*:



В более поздних исследованиях описанные дефекты упаковки относят к базисному типу и выделяют также тип I_3 и призматические дефекты упаковки, подтвержденные ПЭМ исследованиями [28-31]. В типе I_3 один из слоев А или В встает в положение С, и тогда нарушение последовательности плотнейшей упаковки имеет вид:



Дефекты упаковки в призматических плоскостях оканчиваются на базисных дефектах упаковки с образованием ступенчатых, stair-rod, дислокаций (модель Drum et al [31]). Эта структура состоит из двух полных дислокаций, расщепленных на частичные

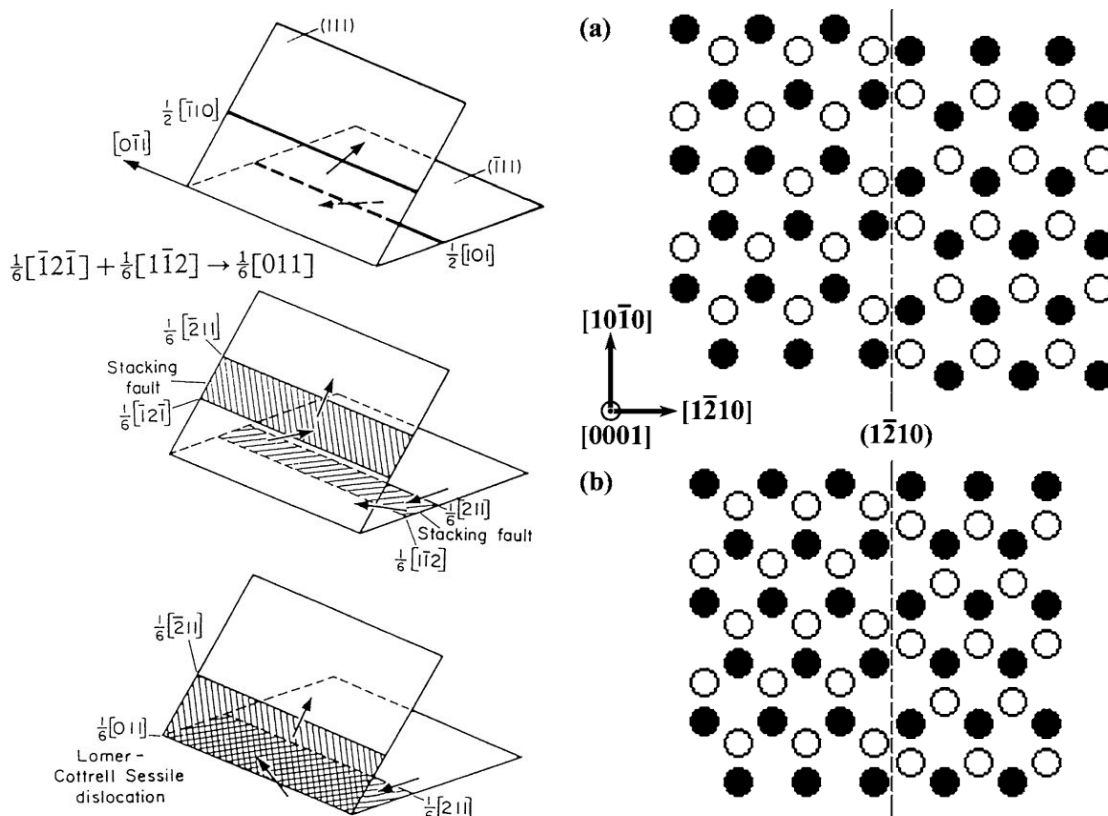


Рисунок 7. Слева – схема образования stair-rod дислокации [14], заштрихованы дефекты упаковки, заключенные между частичными дислокациями; справа – соотнесение моделей призматического дефекта упаковки (сверху) и границы несоответствия (снизу) [28]

Шокли, лежащих в разных плоскостях, но пересекающихся. Линия пересечения называется сидячей дислокацией Ломера-Коттрелла, а совокупность всех дефектов – ступенчатой дислокацией (рис.7). Существует другая модель, предложенная Blank et al [29] и наблюдаемая для подобного дефекта, – границы несоответствия упаковки. Она имеет такой же вектор смещения, что и базисный дефект упаковки, поэтому отличить ее можно по отсутствию ступенчатых дислокаций, компенсирующих в модели Drum et al различие в направлениях и величине смещения между дефектами (рис.7).

Введенные а-винтовые (с дислокационной линией вдоль $\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$) дислокации могут диссоциировать на 30° частичные Шокли с образованием дефекта I_2 по реакции:

$$\frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0] = \frac{1}{3}[\bar{1}100] + \frac{1}{3}[01\bar{1}0]$$

Особенностями такого расщепления в структуре вюрцита являются:

1) различие в ядрах частичных дислокаций: одна всегда имеет металлическое ядро, а вторая – неметаллическое

2) дефект упаковки I_2 будет образовывать слой кубической фазы, имеющий в случае GaN ширину запрещенной зоны $\sim 3,2$ эВ меньшую, чем окружающий дислокацию объём (3,4 эВ) [2,32,33]. Можно предположить ярко выраженную анизотропию электронных свойств (особенно в соединениях типа нитрида галлия, где в разы отличаются ионные размеры атомов).

1.4.3 Люминесценция дефектов упаковки в нитриде галлия

Расстояния между слоями плотнейшей упаковки в гексагональной и кубической фазах близки (рис.1). Следовательно, дефекты упаковки в базисной плоскости (0001) в структуре вюрцита являются сегментами кубической фазы, которые по модели, предложенной Rebane et al [32] и Rieger et al [33] приводят к образованию квантовых ям в электронной структуре. Они создают уровни в запрещенной зоне вюрцита, в которых локализуются экситоны. Lähnemann et al [2] также отметили, что в связи с полярным направлением вдоль оси шестого порядка реализуется спонтанная поляризация в структуре вюрцита, а из-за ее прерывания на границе дефекта упаковки возникает заряженный слой на ней и приводит к электрическому полю в квантовой яме. В результате энергия эмиссии экситонов испытывает красное смещение, называемое квантоворазмерным эффектом Штарка (рис.8).

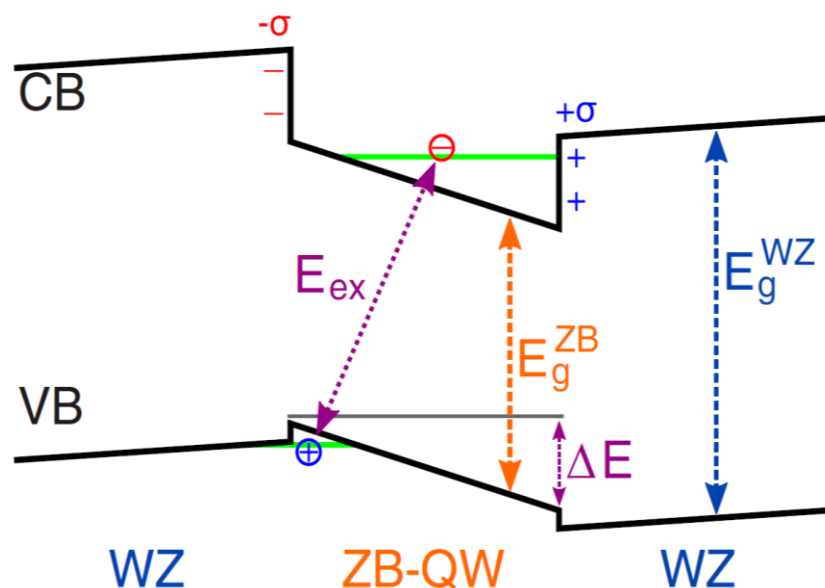


Рисунок 8. Схема изменения запрещенной зоны для дефектов упаковки вычитания в структуре вюрците (WZ – вюрцит; ZB – сфалерит, E_{ex} – энергия экситона, остальные обозначения общепринятые) [2]

1.4.4 Узлы частичных дислокаций

Частичные дислокации, лежащие в одной плоскости, также, как и полные, реагируют между собой, но с образованием «расширенных» (и сжатых) узлов. Подробно они изучены для гцк (гранецентрированных кубических) структур, где нашли широкое применение для расчета энергии дефекта упаковки [15,16, 34-38], особенно в сплавах металлов, по конфигурации узла [39,40]. Для гцк структур выделено на основании исследований в просвечивающей электронной микроскопии (описание метода в главе 2.2) два основных вида расширенных узлов: К и Р типа, а остальные разбиваются на их комбинации [34,40]. Оба имеют треугольную (или близкую к треугольной) форму, но в К типе заключен дефект упаковки вычитания, а в Р типе дефект упаковки внедрения, и он находится на пересечении трех узлов К-типа и может быть сжатым, как на рис.9 слева, так и расширенным как на рис.9 справа. Исследования расширенных узлов в других структурах [41,42] показало сходство их конфигураций с гцк, но необходимо вводить поправки в расчеты энергии дефекта упаковки в связи с большей анизотропией [14].

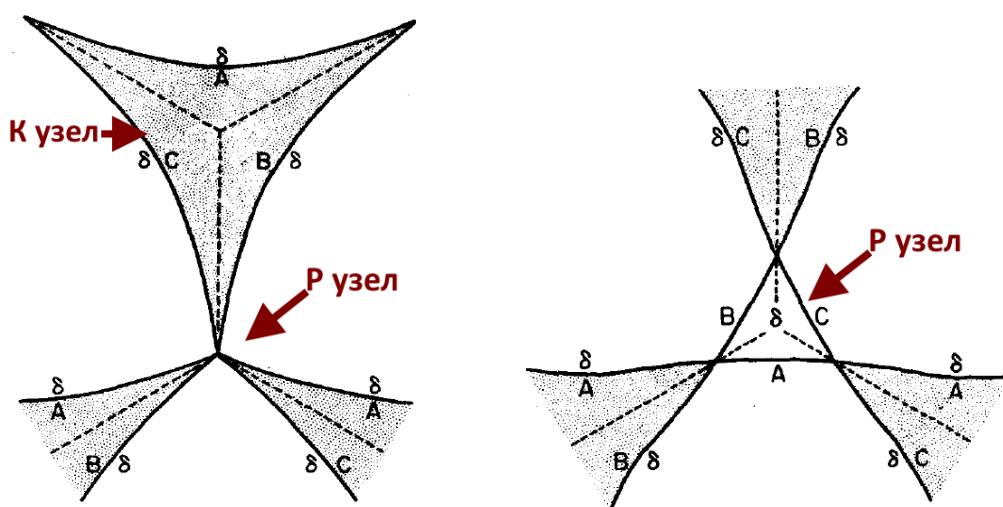


Рисунок 9. Конфигурация К (слева) и Р (справа) узлов [34,40]. Можно заметить, что Р узел, находится на пересечении трех узлов К-типа, только на рисунке слева он сжатый, а справа - расширенный. Затемнен дефект упаковки вычитания.

1.5 Исследований дислокаций в нитриде галлия методами просвечивающей электронной микроскопии

Главной проблемой в эксплуатации первых оптоэлектронных устройств, сделанных на основе GaN в середине 1990х, стала высокая плотность ростовых дислокаций, уменьшающая число циклов работы (рис.10). Внимание исследователей было заострено на механизмах их образования и структуре ядер, с целью охарактеризовать влияние дислокаций на полезные свойства материала. Основные результаты по ПЭМ

исследованию (описание метода в главе 2.2) ростовых дислокаций в образцах, выращенных на плоскости (0001) различных подложек, приведены в [1,43,44].

Вдоль направления роста (0001) развиваются прорастающие дислокации разных типов. В связке с ними образуются нанотрубки шириной 3,5-100 нм, называемые «pinholes» или питы в русскоязычной литературе, они имеют форму кратеров на изображениях в электронном и световом микроскопах и являются негативным фактором для люминесцентных свойств (рис.10).

Кроме описанных в главе 1 элементарных дислокаций призматического и базисного набора обнаружены те, которые имеют пирамидальные плоскости скольжения (r – тип на рис.10).

На границе между подложкой (сапфиром) и GaN для релаксации напряжений, возникающих из-за различия в структурных параметрах (~16%) , при достижении определенной критической толщины образуются дислокации несоответствия («misfit dislocations»). Для выращенных образцов GaN на базисной плоскости сапфира установлено эпитаксиальное правило $(0001)_{\text{sap}} // (0001)_{\text{GaN}}$ и $[11-20]_{\text{sap}} // [10-10]_{\text{GaN}}$. Следовательно, возможны два типа дислокаций вблизи межфазной границы: винтовые и 60° вдоль $[11-20]$, которые в процессе роста скользят или переползают к поверхности GaN, создавая систему ростовых дислокаций различных типов[43,44]. Распространение по образцу связывают с недостаточной релаксацией за счет дислокаций несоответствия вблизи межфазовой границы. Также неоднородность поверхности подложки компенсируется за счет формирования дефектов упаковки, ограниченных частичными дислокациями [43].

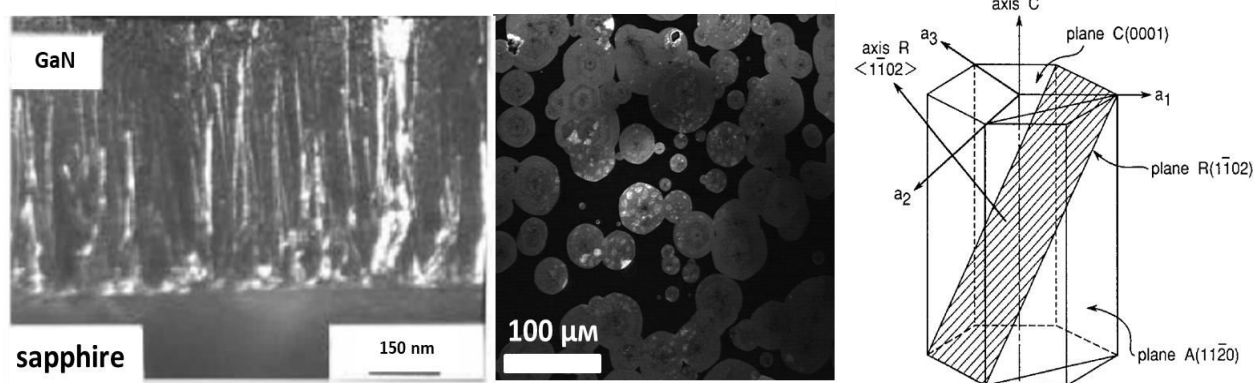


Рисунок 10. Слева – контраст от прорастающих дислокаций в DF ПЭМ [1]; посередине – питы в катодолюминесценции; справа – пирамидальная (r) плоскость в структуре вюрцита

Ponce et al [45] исследовали дислокации в гомоэпитаксиальном образце (тонкая фольга GaN выращенная на массивном кристалле GaN). Используя метод слабых пучков (WBDF) и критерий $g \cdot b$, были определены дислокации базисного, призматического и

пирамидального наборов, а также диагностированы частичные дислокации в петлях, ограничивающих дефекты упаковки I_1 . Величины векторов Бюргера были рассчитаны исходя из правил Чернса-Престона, согласно которым $g \cdot b = m + 1$, где m – число дочерних максимумов в WBDF. Стоит отметить, что были продемонстрированы на практике особенности применения критерия $g \cdot b$ к GaN со структурой вюрцита: полностью теряли контраст только винтовые дислокации с-типа при перпендикулярности \vec{g} к \vec{b} (дислокационной линии) и краевые а-типа при соблюдении также $\vec{g} \cdot (\vec{b} \times \vec{u}) = 0$, остальные имели остаточный контраст в аналогичных дифракционных условиях.

Liu et al [46] провели совместные исследования в ПЭМ и КЛ образцов GaN, выращенных на г-плоскости сапфира вдоль направления а (перпендикулярно призматической плоскости). В результате такого кристаллогенезиса образовалось множество ростовых дефектов упаковки I_1 , для которых удалось установить спектральное положение КЛ, равное $\sim 3,41$ эВ. Было выделено, что наблюдаемая ширина дефектов упаковки в ПЭМ зависит от угла наклона плоскости, и при проекции базисной плоскости в «ребро» (edge-on) они единичны и не являются сегментами кубической фазы. Также для частичных дислокаций, ограничивающих базисные дефекты упаковки, было определено положение КЛ: $\sim 3,29$ эВ, и призматическим дефектам упаковки в а-плоскости было приписано гало вблизи 3,33 эВ, но без точного определения вида дефекта.

Дефекты упаковки, связанные с расщеплением ростовых дислокаций в базисной плоскости, были изучены методом ПЭМ высокого разрешения (HRTEM) в [28,47]. В [47] частичные дислокации исследовались в поперечном сечении с использованием метода реконструкции волновых функций электронов, и полученная величина расщепления составила около 1 нм. Захаров и др. [28] анализировали распределение и особенности дислокаций в образцах, выращенных на карбиде кремния SiC через буферный слой нитрида алюминия AlN для создания параллельности кристаллографических направлений (в отличие от указанного выше эпитаксиального правила при непосредственном росте на сапфире). В полученных кристаллических пленках происходило образование в буферном слое с распространением в GaN базисных дефектов упаковки типов I_1 , I_2 , I_3 , вытянутых вдоль $[11\bar{2}0]$, и их прерывание на призматических дефектах упаковки (посредством ступенчатых, stair-rod, дислокаций) или частичных дислокациях. Ширина расщепления полной дислокации с вектором Бюргера $\frac{1}{3}[11\bar{2}0]$ на соответствующие 30° Шокли в HRTEM составила 5,5 нм. Энергия дефекта упаковки I_2 , ограниченного частичными дислокациями, была рассчитана с помощью формулы:

$$\gamma = \frac{\mu a^2}{12\pi d}$$

выводимая скорее для гцк структур, например в [14,48], из взаимных притягивающих сил изображения, действующих на частичные дислокации, где γ – удельная энергия в эрг/см², a – параметр решетки в нм, d – ширина расщепления в нм, μ – модуль сдвига в ГПа. При подобном расчете энергии дефекта упаковки возникает проблема неоднозначности модулей сдвига, так как значение для μ , определенные различными методами (математический расчет, рентгеновские, рассеянию Бриллюэна и др) не совпадают: вариация идет от 24,1 до 105 ГПа.

Исследование введенных в базисную плоскость дислокаций совместно методами ПЭМ и КЛ (результаты в главе 1.6) описано в [8,49,50]. В проведенных экспериментах расщепление дислокационных линий не наблюдалось, но были обнаружены дефекты упаковки в узлах а-винтовых дислокаций. По углам между дислокациями, известной системе скольжения и полученным контрастам на микрограммах был предложен механизм их распространения. От области индентирования (или царапания) начинают скользить вдоль призматических плоскостей а-винтовые дислокации. Они вблизи фронта своего распространения пересекают поверхность базисной плоскости через петли («quarter loop»), являющиеся участками краевых и смешанных дислокаций (рис. 11 слева). Также в Ratschinski I. et al [49] была предложена модель взаимодействия для скрещивающихся дислокаций (рис.11 справа). В случае двух винтовых дислокаций (1 на рисунке), винтовой и краевой (2 на рисунке) образуются перегибы, являющиеся 60° дислокациями. Для двух краевых – перегибы не возникают, так как в силу критерия Франка это энергетически не выгодно (глава 1.4.1).

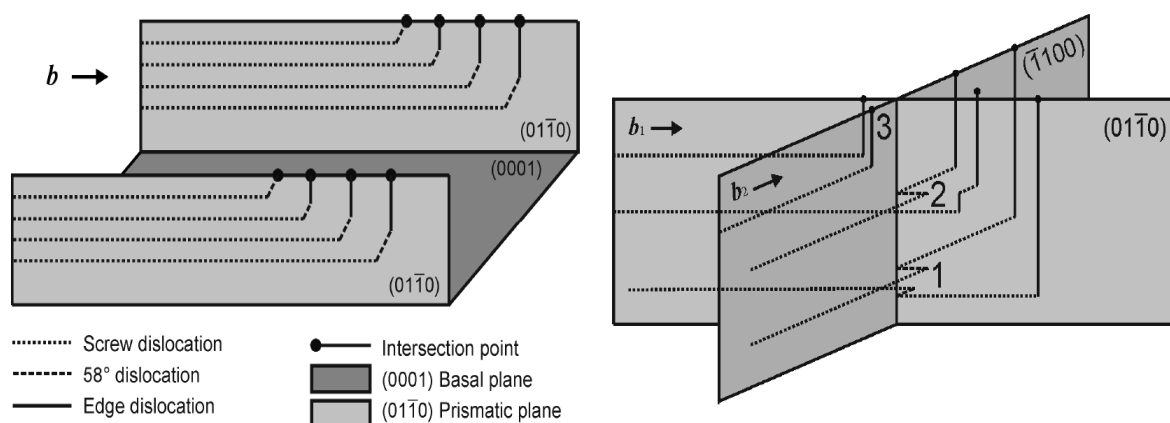


Рисунок 11. Схемы, слева - предложенная для распространения введенных дислокаций в нитриде галлия; справа - взаимодействия на пересечениях дислокаций (пояснение в тексте) в [49]

1.6 Исследование дислокаций в нитриде галлия методом катодолюминесценции

Исследования [49-52] методом катодолюминесценции (описание метода в главе 2.1) как ростовых, так и введенных дислокаций показали, что рекомбинационно-активными являлись дислокации, имеющие базисную компоненту в векторе Бюргерса. Для 60° дислокаций в плоскости (0001) было установлено излучение с энергией 2,9 эВ, остальные типы дислокаций в базисной плоскости имели темный контраст различной интенсивности, свидетельствующий о безызлучательных переходах. Также наблюдаемая желтая люминесценция была приписана точечным дефектам [3,50]. Параллельно было продемонстрировано влияние электронного пучка на скольжение введенных дислокаций.

Albrecht et al [8] отметил отсутствие оборванных связей в а-винтовых дислокациях в структуре вюрцита. Сдвиговые напряжения по общепринятой теории должны привести к изгибу только максимума валентной зоны р-типа (имеется в виду тип орбитали в электронной структуре), создавая связанные состояния для дырок, а дно зоны проводимости s-типа не подвергнется воздействию. Была зарегистрирована люминесценция введенных царапанием а-винтовых дислокаций в полуизолирующем нитриде галлия с пиком 3,346 эВ, смещенное на $\sim 0,15$ эВ относительно свободного экситона (характеризует экситонную ширину запрещенной зоны), и доказана ее экситонная природа по зависимости интенсивности от температуры и силы возбуждения. По численным расчётам, выполненным Farvacque J. L., Francois Ph. [53], глубина залегания дырочных уровней не может объяснить столь сильного красного смещения дислокационной люминесценции относительно положения свободного экситона. Для устранения несоответствия было предложено и подтверждено теоретическими расчетами, что в силу большего поля упругих напряжений на винтовых дислокациях относительно других в GaN происходит изгиб р-орбитали, лежащей выше дна зоны проводимости, сопровождающийся гибридизацией s и р уровней. Таким образом возникает изгиб дна зоны проводимости, в котором могут быть связаны электроны. В рамках модели допустим красный сдвиг на 0,2 эВ дислокационного пика относительно свободного экситона.

Также в группе Huang et al [9] изучались дислокации, введенные наноиондентированием. Положение дислокационной люминесценции было приписано пику в 3,12 эВ, сдвинутому на $\sim 0,28$ эВ относительно свободного экситона. Для объяснения был предложен механизм образования вакансии галлия движением ступеньки дислокации, которые и являются источником перехода зона проводимости – акцептор, сопровождающегося люминесценцией.

В исследованиях образцов специально нелегированного нитрида галлия нашей группы [5-7,54] эффективными источниками люминесценции являлись не только

прямолинейные участки дислокаций (DRL на рис.12), но и точки их пересечения (IRL и фононное повторение IRL-LO на рис.12). Они имели соответственно полосы 3,15-3,18 эВ и 3,31 эВ при 70К, также дислокационная полоса имела ярко выраженный дуплетный характер, сопровождаемый фоннными повторениями (DRL-LO, рис.12). Положение пика свободного экситона было 3,47 эВ при 70К (FE на рисунке 11, NBE, near band edge emission, на рисунке 13). Относительное положение и ширина FE и DRL – полос сохранялась в диапазоне температур 70К – 300К, а также большая интенсивность DRL соответствует меньшей интенсивности FE при записи спектра в одной точке. В [54] показано, что оба пика имеют экситонную природу и процессы, которым они соответствуют, являются конкурирующими.

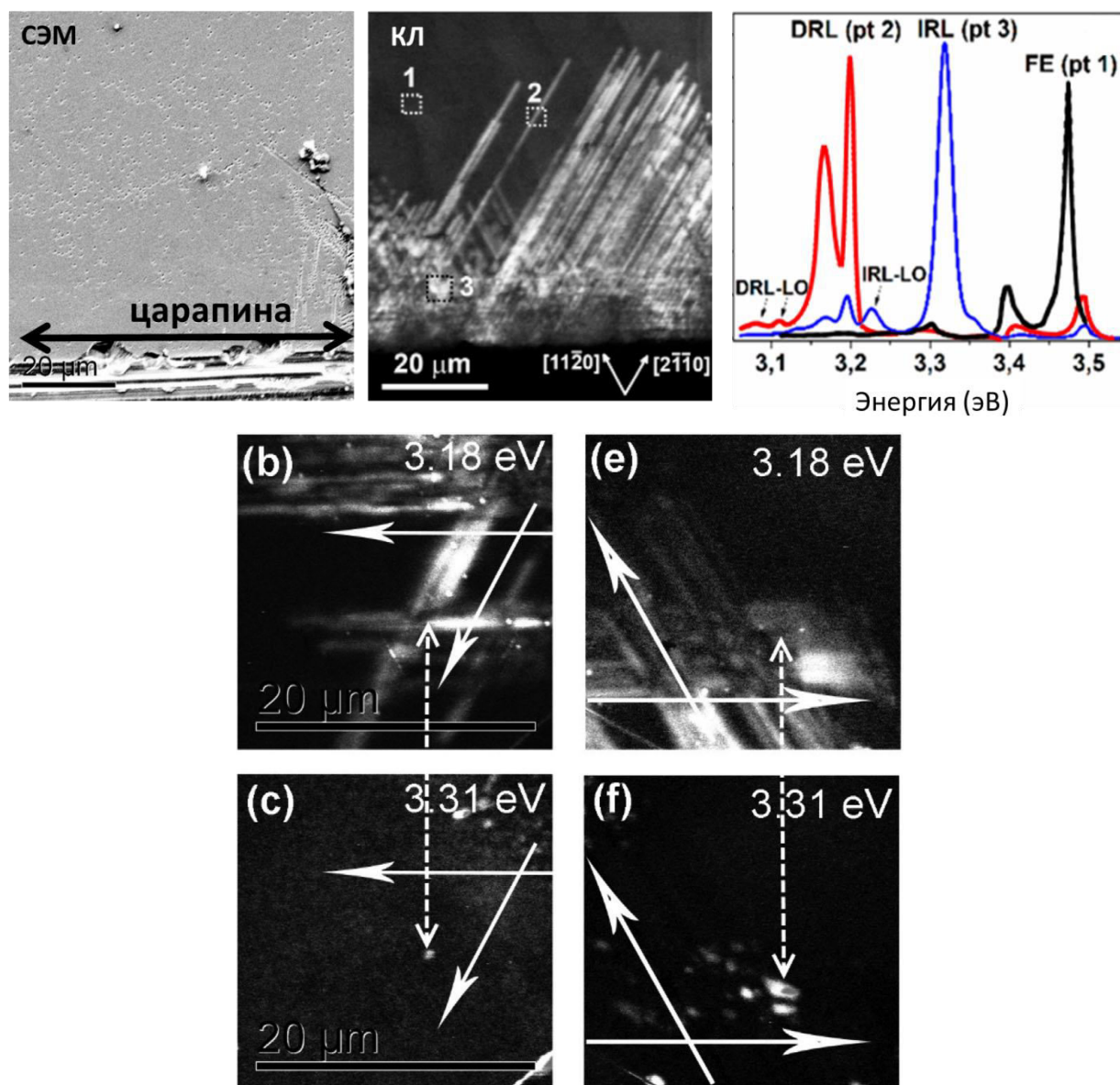


Рисунок 12. Параллельно полученные микрограммы в СЭМ (слева) и катодолуминесценции (в центре).

Справа – спектры люминесценции, полученные в точках 1-3, отмеченных на микрограмме катодолуминесценции в центре; снизу – микрограммы, полученные в катодолуминесценции в монохроматическом режиме[7].

На рисунке 12 снизу приведены микрограммы, полученные в катодолюминесценции в монохроматическом режиме. Можно увидеть, что при пропускании длин волн, соответствующих энергии 3,18 эВ (DRL), видны прямолинейные светлые контрасты, а при 3,31 эВ (IRL) – видны светлые точки.

Дислокационная люминесценция была устойчива в широком температурном диапазоне (до 420К, рис 13 слева.), и полностью исчезала при отжиге при температурах более 720К (рис.13 справа).

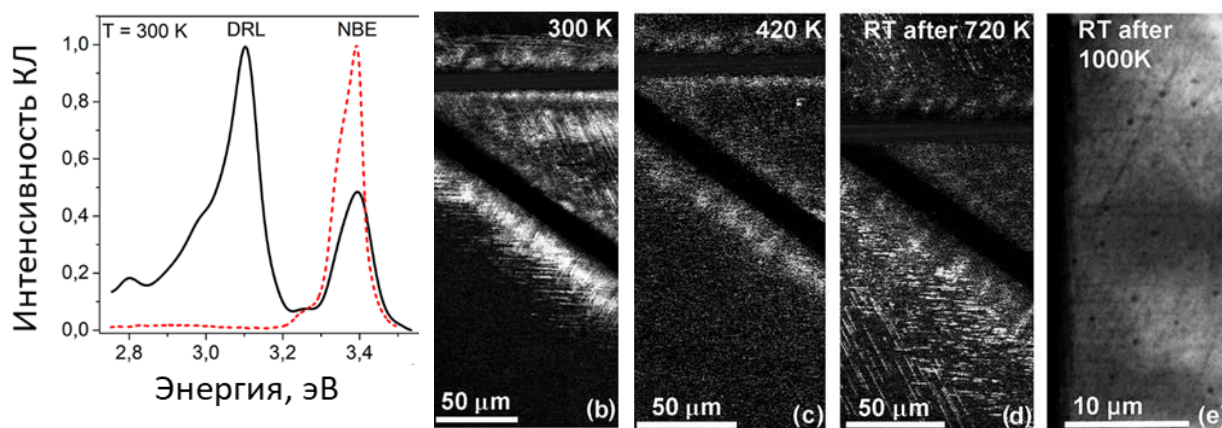


Рисунок 13. Слева – спектр катодолюминесценции при 300К; справа – изменение характера катодолюминесценции двух пересекающихся царапин (черные жирные линии) при нагревании до 420К (b,c) и затем при отжиге вплоть до 1000К(d,e) [54]

Изменением глубины проникновения электронов показало, что кроме прямолинейных люминесцирующих участков а-винтовых дислокаций и точек их

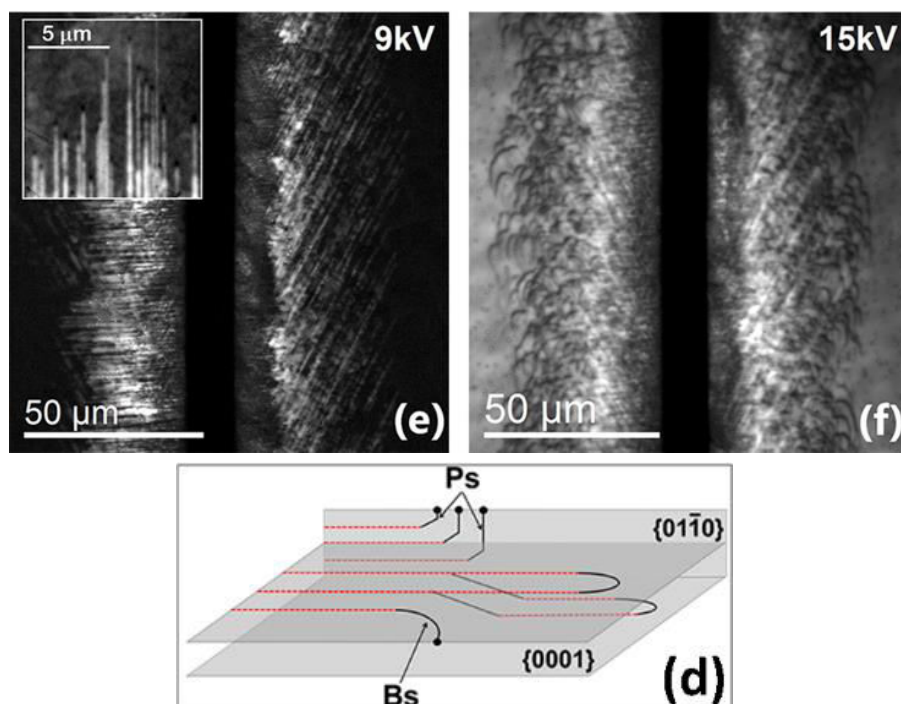


Рисунок 14.Сверху - Катодолюминесценция дислокаций вблизи царапины при различных ускоряющих напряжениях (в верхнем правом углу), регулирующих глубину проникновения электронов; снизу - схема распространения а-винтовых дислокаций в базисной и призматических плоскостях [54].

пересечения, также присутствуют рекомбинационно-активные, но не излучающие, криволинейные участки (тонкие темные изогнутые контрасты на рис.14 сверху справа) – это полупетли краевых и смешанных дислокаций, которые распространяются от царапины и сопровождаются винтовыми дислокациями. Выход винтовых дислокаций на поверхность – темные точки - можно наблюдать на вставке на рис.14 слева сверху. На основе полученных данных была построена схема, изображенная на рис.14 снизу, которая дополняет модель, предложенную в [49] и показанную на рис.11 слева, по которой винтовые дислокации могут образовывать полупетли в базисной и призматической плоскостях, причем в базисной плоскости петля может выходить на поверхность или замыкаться на другую дислокацию.

Таким образом, наблюдаемая люминесценция свежевведенных а-винтовых дислокаций имеет не только различное спектральное положение в экспериментах [5-9,54], но и разный характер полосы дислокационной люминесценции. Albrecht et al. [8] показали одиночный дислокационный пик вблизи FE в полуизолирующем образце нитрида галлия, при этом в статье указано, что в проведенном параллельно ПЭМ эксперименте ядро светящихся дислокаций имело нерасщепленный характер (к сожалению, без приведения доказывающих микрограмм ПЭМ). По результатам экспериментов нашей группы в специально нелегированном нитриде галлия напрашивается вывод о расщепленном характере ядер а-винтовых дислокаций, тем более пик IRL точек пересечения дислокаций близок к значениям люминесценции для дефекта упаковки I_2 [2], образуемому при таком расщеплении (глава 1.4.2).

Для установления причин люминесценции в специально нелегированном нитриде галлия было необходимо исследование ядер введенных а-винтовых дислокаций методами ПЭМ, что и явилось целью данной работы.

Глава 2. Исследование введенных дислокаций: описание методов и эксперимента

2.1 Катодолюминесценция⁴

Катодолюминесценция – свечение вещества, вызванное облучением быстрыми электронами – как метод обычно реализуется на базе сканирующего электронного микроскопа (СЭМ, рис.15), что позволяет коррелировать люминесценцию со структурами в образце, ответственными за нее. Такая комбинация методов позволяет получать разрешение до нескольких нм в СЭМ и сотен нм в катодолюминесценции, при этом существует возможность изменения изучаемой глубины (от сотен нм до 2,5 микрон в нитриде галлия, например) за счет варьирования энергии падающих электронов.

Образец сканируется пучком электронов, который заметно превышает по энергии запрещенную зону исследуемого полупроводника (энергия пучка электронов варьируется в СЭМ от 1 до 30 кВ), тогда в результате каскадных процессов образуется множество вторичных электронов (SE), летящих от поверхности образца. Точка сканирования задается с помощью отклоняющей системы, электростатической или магнитной. Интенсивность излучения вторичных электронов можно регистрировать в детекторе Эверхарта-Торнли (сетка с приложенным напряжением, вытягивающая вторичные электроны в фотоэлектронный умножитель, ФЭУ) и строить изображение поверхности, синхронизировав координаты точки сканирования и получаемый в детекторе сигнал, так как интенсивность излучения вторичных электронов определяется рельефом поверхности.

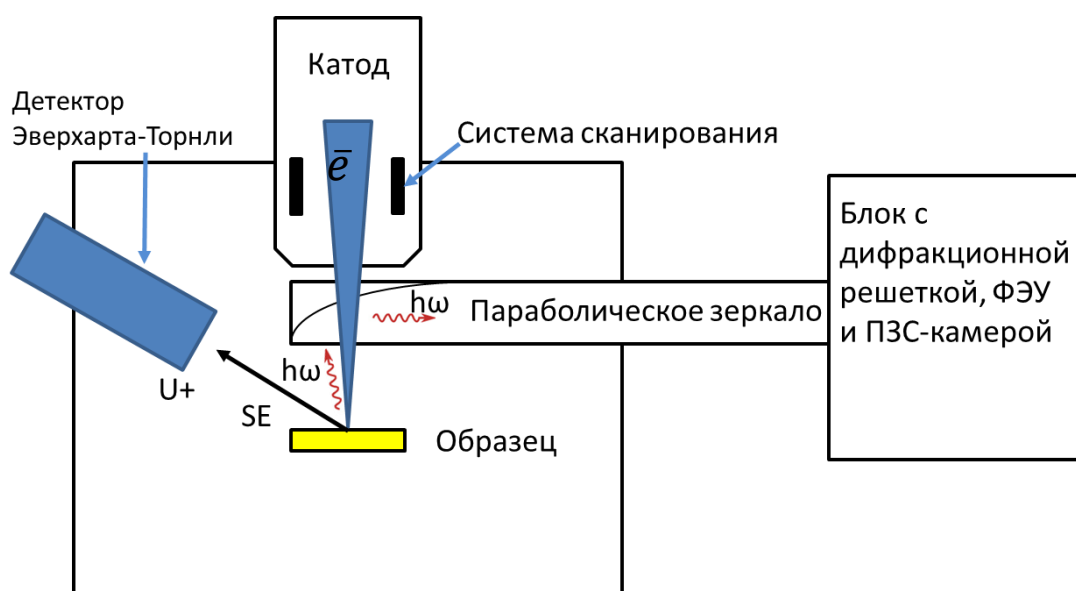


Рисунок 15. Схема установки, используемой в методе катодолюминесценции, без указания подробностей электронной оптики СЭМ

⁴ Информация по методу взята с сайта производителя подобного оборудования <http://www.gatan.com>

С другой стороны, вторичные электроны вызывают возбуждение электронов валентной зоны, если энергия сопровождающей релаксации (зон-зонные переходы, переходы через уровни дефектов и т.д.) лежит в области видимого света, ультрафиолетовой или инфракрасной области спектра (катодолюминесценция), тогда его можно зарегистрировать, используя параболическое зеркало для сбора фотонов. Оно вставляется перпендикулярно падающему пучку и имеет отверстие в центральной части для прохождения электронов. Собранные фотоны через систему зеркал попадают на дифракционную решетку, которую можно использовать в качестве монохроматора. Затем фотоны направляются либо в ФЭУ (для УФ и видимый свет) или ПЗС-камеру (для ИК). Изображение также строится с помощью синхронизации координат сканируемой точки и получаемой в детекторе интенсивности.

2.2 Просвечивающая электронная микроскопия⁵

2.2.1 Основные принципы ПЭМ и виды контраста

Изображение в ПЭМ формируется проходящим через тонкий (<200 нм) образец электронным пучком на люминесцентном экране или ПЗС-камере (рис.16 и 17). Разрешение в ПЭМ определяется дефектами линз (сферическая, хроматическая абберации и астигматизм), вызывающими «размытие» изображения, а также качеством приготовленного образца. В ПЭМ два набора линз: один - над образцом (рис.16), проецирующий параллельный пучок электронов на образец, второй – за образцом (рис.17), строящий изображение образца на экране.

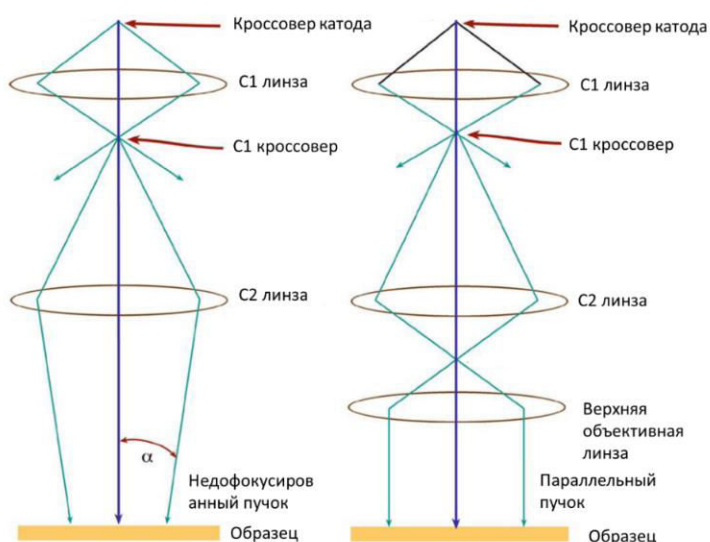


Рисунок 16. Схема хода лучей в ПЭМ над образцом: слева - недофокусированный пучок, справа параллельный[55]

⁵ Резюме методов ПЭМ в главах 4.1-4.4 составлено на основе [55, 56], материалов лекций СПбГУ (Ю.В. Петров) и МГУ по ПЭМ (Н.Г. Чеченин, http://danp.sinp.msu.ru/dist_obraz.htm) и материалов сайта <http://ism-data.misis.ru/index.php/lections/pem>.

Часть электронов при прохождении через образец рассеивается. Из-за маленькой толщины образца выход обратно-рассеянных электронов невелик; прошедшие вперед электроны делятся на упруго рассеянные, изменившие только направление с минимальными потерями энергии, и неупруго рассеянные, потерявшие часть энергии на различные вторичные процессы (генерация рентгеновского излучения, вторичных электронов, плазмонов, фононов и т.д.). Рассеяние электронов в первом приближении описывается Резерфордским сечением (с учетом экранирования и релятивистской поправки):

$$\sigma_R(\theta) = \frac{Z^2 \lambda_R^4}{64\pi^4 a_0^2} \frac{d\Omega}{\left[\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \frac{\theta_0^2}{4} \right]^2}$$

где Z – масса ядра, λ_R – длина волны электрона с учетом релятивистской поправки, a_0 – борковский радиус, Ω – телесный угол, θ – угол рассеяния.

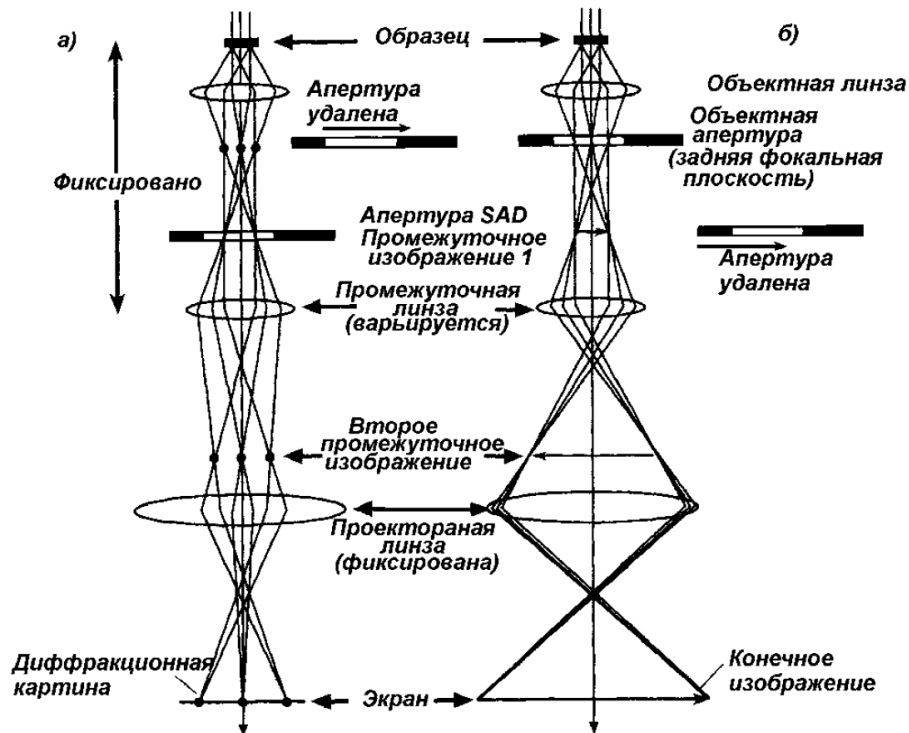


Рисунок 17. Схема хода лучей в ПЭМ в проекционной системе: слева – дифракционный режим, справа – режим изображения.

Аналогично световому микроскопу, в ПЭМ реализуются светлопольный режим, bright field – BF, изображение строится лучами, мало отклонившимися от первоначального направления при прохождении через материал, и темнопольный, dark field – DF, сильно отклонившиеся (рис.18). Особенностью являются режим дифракции (рис.17, слева), в котором визуализируется ход лучей электронов после прохождения через образец, позволяющий с точностью до градусов ориентировать структуру изучаемого кристалла

относительно электронного пучка (или оси микроскопа), а также сканирующий режим (СПЭМ, глава 2.2.4), в котором падающий пучок фокусируется в одной точке и строится растровое изображение. СПЭМ также позволяет регистрировать сильно отклонившиеся пучки электронов благодаря HAADF (high angle annular dark field detector, высокоугловой кольцевой темнопольный детектор).

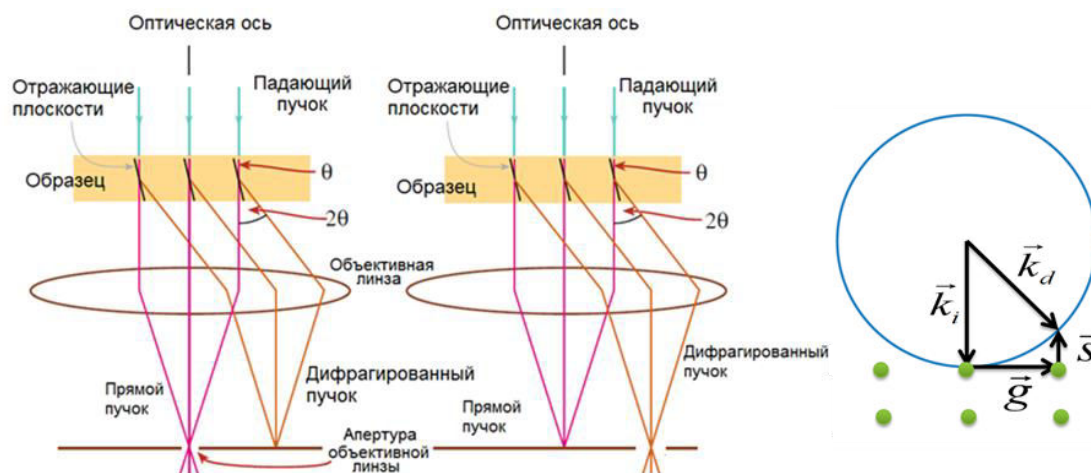


Рисунок 18. Слева – ход лучей в BF и DF соответственно, справа – сфера Эвальда для ПЭМ

В ПЭМ принято выделять два типа контраста: амплитудный, к которому относят масс-толщинный и дифракционный, и фазовый [55]. Деление является условным и необходимо для описания методик, используемых в ПЭМ, потому что оба типа контраста взаимосвязаны и присутствуют вместе на получаемых изображениях. Фазовый контраст используется в методе ПЭМ высокого разрешения (порядка нескольких ангстрем), или HRTEM, и имеет свою специфику, так как он не задействован в проведенном исследовании - его подробному описанию не будет уделено внимание. Но стоит отметить сложность в интерпретации полученных контрастов (обычно точек и линий, которые желательно соотнести с атомами или плоскостями в структуре) на микрограммах в HRTEM без дополнительных преобразований полученных данных и расчета моделей для исследуемого объекта. Также можно улучшить качество изображения HRTEM, используя специальный корректор аберраций линз.

Амплитудный контраст связан с различием в количестве электронов, достигнувших плоскости построения изображения по разным траекториям и определяется некогерентным резерфордским рассеянием. В конкретном сечении рассеяния можно выделить малоугловой диапазон (менее 5°), где основной вклад в амплитудный контраст вносят различия в плотности и толщине материала, при увеличении которых контраст темнее в BF и светлее в DF. Интенсивность падает в области больших углов и контраст

определяется только Z , что используют в СПЭМ для получения массового контраста высокого разрешения (до отдельных атомов тяжелых элементов) на HAADF детекторе.

Важной разновидностью амплитудного контраста является дифракционный [55]. Дифракция электронов в ПЭМ описывается сходно с дифракцией рентгеновских лучей, так как электроны можно считать волнами. Но рассеяние электронов происходит как на ядерной, так и на электронной подсистемах, так как они заряженные частицы в отличие от квантов рентгеновского излучения, которые взаимодействуют преимущественно с электронной подсистемой. Аналогично, вводятся понятия волнового вектора падающего \vec{k}_i и дифрагированного \vec{k}_d пучков, вектора дифракции (обратной решетки) \vec{g} , а в обратном пространстве строится сфера Эвальда с радиусом, равным обратной длине волны электронов (рис.15). Для рентгеновских лучей для конструктивной интерференции требуется близкое совпадение сферы с точкой или, точнее, шаром малого (пренебрегаемого) радиуса, который называют вектором отклонения \vec{s} , точка соответствует серии кристаллографических плоскостей в отражающем положении (условие Брэгга). А для электронов сфера имеет заметно больший радиус, и в принципе может рассматриваться как плоскость, а также точки становятся стержнями с большим \vec{s} относительно дифракции рентгеновских лучей в силу размерных эффектов, связанных с малой толщиной образца. Тогда вектор отклонения \vec{s} играет более значительную роль [55]: в определенном его интервале возникает конструктивная интерференция, и поэтому при расчете структурного фактора рассеяния F_{cell} в отличие от рентгеновских лучей в формулу входит не вектор дифракции \vec{g} , а вектор $\vec{K}=\vec{g}+\vec{s}$:

$$F_{cell} = \sum_{i=1}^N f_i(\theta_B) e^{2\pi i \vec{K} \vec{r}_i}$$

где f_i – амплитуда рассеяния на i -ом атоме, \vec{r}_i – радиус-вектор i -го атома, θ_B – брэгговский угол; суммирование производится по всем атомам в элементарной ячейке. Интенсивность дифрагированного пучка пропорциональна квадрату F_{cell} . Приведенное уравнение является частью кинематического описания дифракции, предполагающее единичное рассеяние, слабый дифрагированный пучок, не взаимодействующий с прямым пучком, и справедливое для очень тонких кристаллов ($\leq 100 \text{ \AA}$). Но оно позволяет предсказать «запрещенные рефлексы» и аналитически вывести дифракционные картины для кристаллов различных структурных типов. Для этого пренебрегают \vec{s} , тогда произведение $\vec{K} \vec{r}_i = hx_i + ky_i + lz_i$, где hkl – координаты плоскости, а $x_i y_i z_i$ – координаты i -го атома. Если структурный фактор равен 0, то рефлекс – запрещенный, и будет отсутствовать на дифрактограмме.

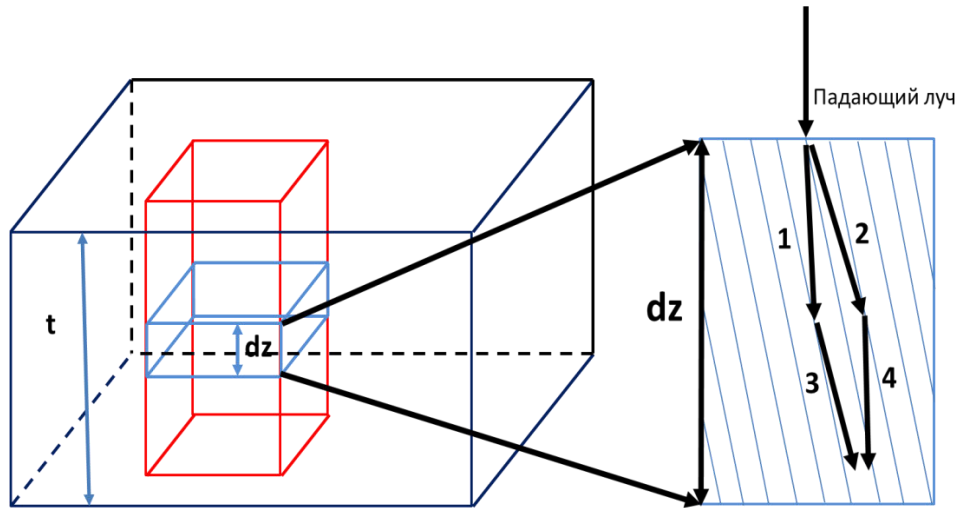


Рисунок 19. Схема колонкового приближения

Для дальнейшего описания дифракции в динамической теории используется «колонковое» приближение (рис.19), которое учитывает эффекты многократного отражения и взаимодействие прямого и дифрагированного пучка [56]. Приближение описывается в двухлучевой геометрии: образец ориентируется так, чтобы яркими были два рефлекса в режиме дифракции в определенном направлении, один из которых будет прямым пучком, второй – дифрагированным. Кристалл разбивается на колонки малого поперечного сечения, ориентированные вдоль направления первичного пучка (принимаемого за ось z), при этом дифракция в каждой колонке идет независимо от остальных, что уместно в силу небольших брэгговских углов для электронов (10^{-2} рад). Падающий луч (рис.19) дифрагирует на поверхности и часть его интенсивности переходит в пучок 1 и дифрагированный пучок 2. Пучки 1 и 2 также дифрагируют внутри образца и создают лучи 3 и 4 соответственно. Изменение амплитуд пучков в колонке dz выражается уравнениями Хови-Уэлана:

$$\frac{d\varphi_0}{dz} = -\pi \frac{\xi_g}{\xi'_0} \varphi_0 + \pi \left(i - \frac{\xi_g}{\xi'_g} \right) \varphi_g$$

$$\frac{d\varphi_g}{dz} = \pi \left(i - \frac{\xi_g}{\xi'_g} \right) \varphi_0 + \left(-\pi \frac{\xi_g}{\xi'_0} + 2\pi i \omega \right) \varphi_g$$

где φ_0 и φ_g – амплитуды первичной и дифрагированной волн, ξ_g – экстинкционная⁶ длина, соответствующая отражению \vec{g} , $\omega = \xi_g s$ – параметр отклонения от отражающего положения (\vec{s} параллельно направлению первичного пучка, и в формуле для ω можно записать в скалярной форме), ξ'_g и ξ'_0 – параметры аномальной абсорбции, имеющие смысл экстинкционных длин для волн, распространяющихся соответственно в отражённом и

⁶ Экстинкция – длина за которую амплитуда падающей волны один раз обнуляется, а дифрагированной достигает максимума, или наоборот при дальнейшем проникновении в образец [55].

прямом направлении. Первое уравнение описывает интерференцию 1 и 4 пучков, второе – 2 и 3. Линейные координаты в уравнениях - безразмерные и нормированы на ξ_g . Полученные выражения можно упростить, взяв образец конкретной толщины t (в единицах ξ_g) и приняв абсорбцию равной 0:

$$\begin{aligned}\frac{d\varphi_0}{dz} &= \pi i \varphi_g \\ \frac{d\varphi_g}{dz} &= \pi i \varphi_0 + 2\pi i \omega \varphi_g\end{aligned}$$

Аналитическим решением системы будет:

$$|\varphi_g(t)|^2 = 1 - |\varphi_0(t)|^2 = \frac{1}{1 + \omega^2} \sin^2 \left(\pi t \sqrt{1 + \omega^2} \right)$$

Интенсивности прямой I_0 и дифрагированных I_g волн равны квадрату соответствующих амплитуд, получаемых из уравнений Хови-Уэлана (падающая волна имеет единичную амплитуду в модели). В двухлучевой геометрии контраст в ВФ определяет прямой пучок, в DF – дифрагированный, и изображения являются взаимно дополнительными при малой адсорбции. Изменения параметра ω вызывают осцилляции получаемой интенсивности, так возникают серии полос связанные с изгибом кристалла, называемые изгибными контурами. Зависимость интенсивности от t проявляется в толщинных контурах в клиновидных кристаллах, расстояние между соседними контурами отвечает изменению толщины на ξ_g .

2.2.2 Контраст от дислокаций в ПЭМ

Контраст от дефектов упаковки и дислокаций также является дифракционным (рис.20): изменения в полученных формулах вносятся с помощью вектора смещений \vec{R} , который учитывает неравновесное положение атомов в ячейке [56]. Уравнения Хови-Уэлана приобретают вид:

$$\begin{aligned}\frac{d\varphi_0}{dz} &= -\pi \frac{\xi_g}{\xi'_0} \varphi_0 + \pi \left(i - \frac{\xi_g}{\xi'_g} \right) \exp(2\pi i g R) \varphi_g \\ \frac{d\varphi_g}{dz} &= \pi \left(i - \frac{\xi_g}{\xi'_g} \right) \exp(-2\pi i g R) \varphi_0 + \left(-\pi \frac{\xi_g}{\xi'_0} + 2\pi i \omega \right) \varphi_g\end{aligned}$$

Смещение, вызываемое дислокациями, определяется вектором Бюргерса \vec{b} . Для расчета \vec{R} через \vec{b} можно ввести две системы координат: xuz - относительно пучка электронов и $x'y'z'$ – относительно дислокации. Тогда в штрих-координатах компоненты

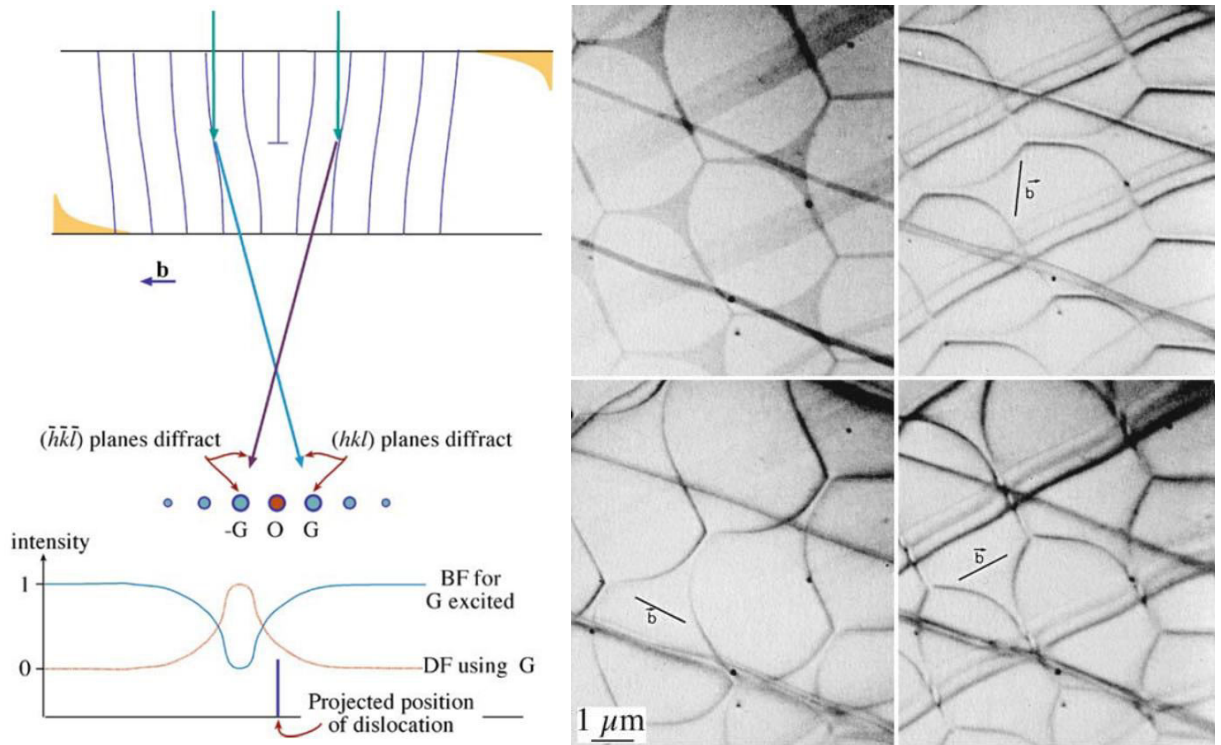


Рисунок 20. Слева – схема образования дифракционного контраста от дислокаций; справа – применение $g \cdot b$ критерия к сеткам винтовых дислокаций в графите[55]

\vec{R} смешанной дислокации при разделении \vec{b} на краевую \vec{b}_e (нормальную) и винтовую \vec{b}_s (тангенциальную) компоненты запишутся как:

$$\vec{R}_{x'} = -\frac{\vec{b}_e}{2\pi} \left[\arctg \frac{z'}{x'} + \frac{1}{2(1-\vartheta)} \frac{x'z'}{(x')^2 + (z')^2} \right]$$

$$\vec{R}_{y'} = \frac{\vec{b}_s}{2\pi} \arctg \frac{z'}{x'}$$

$$\vec{R}_{z'} = -\frac{\vec{b}_e}{2\pi} \left[\frac{1-2\vartheta}{2(1-\vartheta)} \ln \sqrt{(x')^2 + (z')^2} + \frac{1}{4(1-\vartheta)} \frac{(x')^2 - (z')^2}{(x')^2 + (z')^2} \right]$$

где ϑ – коэффициент Пуассона [56]. Тогда для винтовой дислокации $\vec{b} = \vec{b}_s$ и $\vec{R}_{x'} = \vec{R}_{z'} = 0$, а для краевой - $\vec{b} = \vec{b}_e$ и $\vec{R}_{y'} = 0$. Стоит отметить, что в такой записи не учитывается анизотропия кристалла, то есть она справедлива только для изотропных кристаллов кубической сингонии.

Как видно из уравнений Хови-Уэлана, контраст от дислокаций определяется векторным произведением $\vec{R} \vec{g}$. Используя полученные выражения для компонент \vec{R} , можно заменить это произведение параметром $g \cdot b = n$, называемым порядком изображения, являющийся целым числом и равный количеству контрастов от одной дислокации (интегральная интенсивность остается постоянной). Также важным фактором для описания контрастов дислокации является их положение относительно свободной поверхности. Дислокация может быть параллельна поверхности кристалла, пересекать ее или быть перпендикулярной ей. С учетом положения дислокации в образце и на основе

выше изложенных факторов (t, ξ_g, ω, n) можно выделить основные особенности контраста дислокаций в ПЭМ [56].

Как можно видеть на рис. 20 на графике дислокации в ВФ имеют темный контраст. В DF контраст для дислокаций, параллельных поверхности, определяется отклонением от точного брэгговского положения (ω). При малых отклонениях ($\omega \leq 1$) возникает «динамическое» DF изображение, практически совпадающее с ВФ. При больших отклонениях ($\omega > 1$) возникает «кинематическое» DF изображение, имеющее светлый контраст и дополняющее ВФ. При значительных отклонениях в DF ($\omega \approx 10$) дислокации имеют очень тонкий контраст, используемый в методе слабых пучков, weak beam dark field – WBDF, для разрешения дислокационных структур.

У наклоненных дислокаций контраст сложный. Он либо осциллирует, либо извилистый вдоль всей дислокационной линии или на концах, позволяя определить места выхода на поверхность. ВФ изображение симметрично относительно среднего сечения кристалла по толщине, а DF – ассиметрично. Осцилляции могут также дать представление о t , так как их период равен ξ_g при $0 \leq \omega \leq 0,5$.

Контраст от дислокаций перпендикулярных поверхности по большей части обусловлен поверхностной релаксацией. Он состоит из двух и более темных и светлых лепестков, разделенных линией отсутствия контраста, параллельной \vec{g} в ВФ. Симметричность лепестков определяется ω , при отклонении от 0 падает. При $n=0$ контраст имеет форму темного пятна.

Наблюдаемый контраст дислокаций, как можно заметить на графике под дислокацией на рис. 20 слева, смещен относительно реального положения дислокации на величину равную $\omega(\vec{g} \cdot \vec{b})$ с учетом знака. Также контраст может быть двойным (тогда реальное положение посередине). Двойные изображения возникают при $n=2, \omega=0$; при многолучевом рассеянии, когда в отражающем положении не одна система плоскостей; в сильно анизотропных кристаллах при $n=1$; для краевой дислокации, когда $n=0$ и $\vec{g} (\vec{b} \times \vec{u}) \neq 0$, где \vec{u} – вектор дислокационной линии, а также при $n=1$ в дислокациях, декорированных примесями.

Также контраст от дислокаций имеет ширину, которая определяется формулой:

$$p = \frac{\vec{g} \cdot \vec{b}_{edge}}{\vec{g} \cdot \vec{b}}$$

Главным инструментом анализа дислокаций в ПЭМ является критерий $g \cdot b$ (рис.20) [55,56]. Он может использоваться в изотропных кристаллах и анизотропных, если

дислокационная линия перпендикулярна плоскости симметрии кристалла (чему удовлетворяет гексагональный GaN). В других случаях требуется предварительный расчет. Для винтовых дислокаций достаточным для исчезновения контраста является перпендикулярность \vec{g} и \vec{b} ; для краевых также требуется $\vec{g} (\vec{b} \times \vec{u}) = 0$. В случае смешанных дислокаций при соблюдении данных условий наблюдается наименьший (или остаточный) контраст. Следовательно, можно практически однозначно определить направление вектора Бюргера дислокации и её тип. Объяснением является то, что контраст от дислокаций формируется за счет смещений, перпендикулярных отражающим плоскостям, используемым для построения изображения. Смещение атомов в самих плоскостях не дает контраста. В ПЭМ существует возможность поставить в дифракционном режиме конкретные плоскости в отражающее положение и встать в различные g.b условия для анализа дислокаций.

2.2.3 Контраст от дефектов упаковки в ПЭМ

Плоскость дефекта упаковки разделяет образец на две области, сдвинутые на \vec{R} относительно друг друга, который необязательно кратен параметру решетки в отличие от вектора Бюргера [56]. В объеме кристалла, как показано в главе 1.4.2, дефект ограничен частичными дислокациями.

Прямая и дифрагированные волны при проходе через дефект упаковки претерпевают сдвиг фазы $\alpha_{SF} = 2\pi|\vec{R}||\vec{g}|$ [56]. Изменение амплитуды можно описать схемой на рис.21. Тогда расчет контраста удобно представить в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} \varphi_0(t) \\ \varphi_g(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp(-i\alpha) \end{pmatrix} A(t_2) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp(i\alpha) \end{pmatrix} A(t_1) \begin{pmatrix} \varphi_0(0) \\ \varphi_g(0) \end{pmatrix}$$

$$A(z) = C \begin{pmatrix} \exp 2\pi i \gamma_1 z & 0 \\ 0 & \exp 2\pi i \gamma_2 z \end{pmatrix} C^{-1}$$

$$C = \begin{pmatrix} \cos(0,5 \arctg \omega) & \sin(0,5 \arctg \omega) \\ -\sin(0,5 \arctg \omega) & \cos(0,5 \arctg \omega) \end{pmatrix}$$

$$\gamma_{1,2} = -\pi \frac{\xi_g}{\xi'_0} + i\pi \left[\omega \pm \sqrt{1 + \omega^2 - \left(\frac{\xi_g}{\xi'_g}\right)^2} + 2i \frac{\xi_g}{\xi'_g} \right]$$

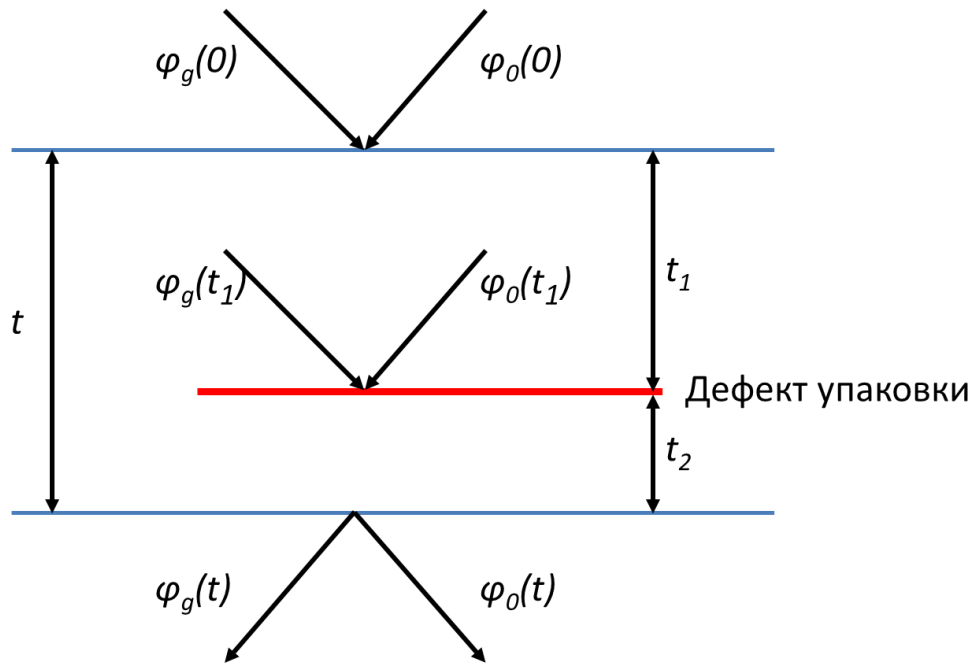


Рисунок 21. Схема прохождения пучка через дефект упаковки

Для горизонтального дефекта упаковки, так как \vec{R} – постоянная, то он будет иметь однородный контраст, темнее или светлее общего фона. Для наклоненного дефекта упаковки контраст состоит из системы полос, вдоль которых сохраняется глубина залегания. Для каждой линии производится расчет контраста, как для горизонтального дефекта, залегающего на той же глубине.

2.2.4 Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия

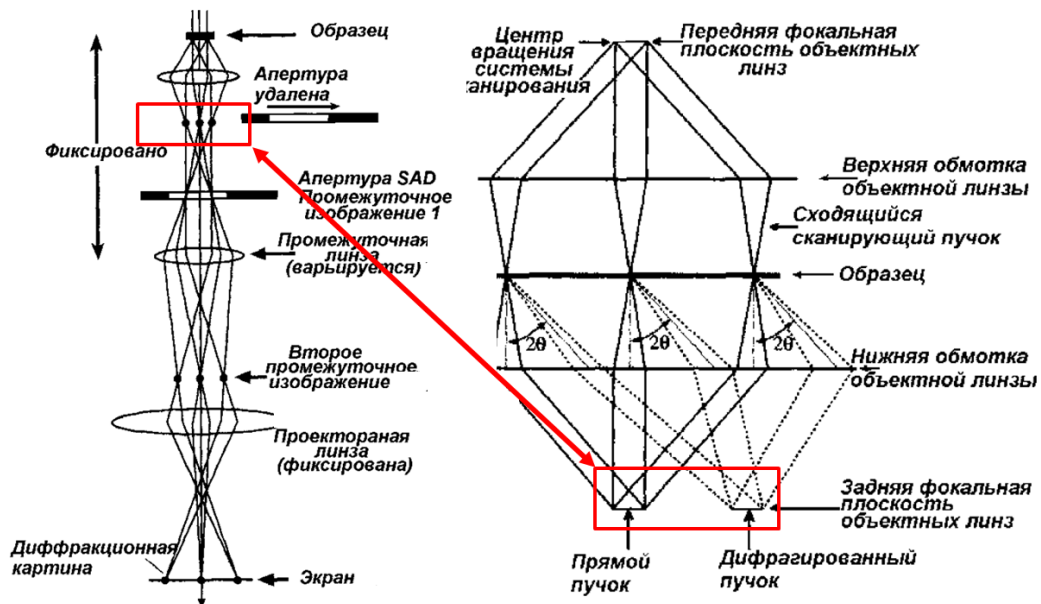


Рисунок 22. Сопоставление дифракционного режима ПЭМ (слева) и СПЭМ, ход лучей в СПЭМ (справа)

Изображение в сканирующем режиме формируется с помощью полупроводниковых детекторов, находящихся непосредственно за образцом. С точки

зрения ПЭМ микроскоп находится в дифракционном режиме (рис.22), что позволяет также тонко ориентировать образец [55].

СПЭМ имеет ряд преимуществ перед классической ПЭМ, позволяющих улучшить качество изображения:

1) Для построения изображения не используются линзы находящиеся за образцом (рис.17 и 22), их дефекты не влияют на качество, и разрешение изображения ограничивается только размерами пучка, полученного в системе линз над образцом (рис.16). В результате увеличивается просвечиваемая толщина и общая резкость получаемой картинки при правильной фокусировке

2) Можно выбрать меньший объем для выставления в необходимые дифракционные условия (что полезно при исследовании узлов дислокаций), так как она задается только размерами области сканирования

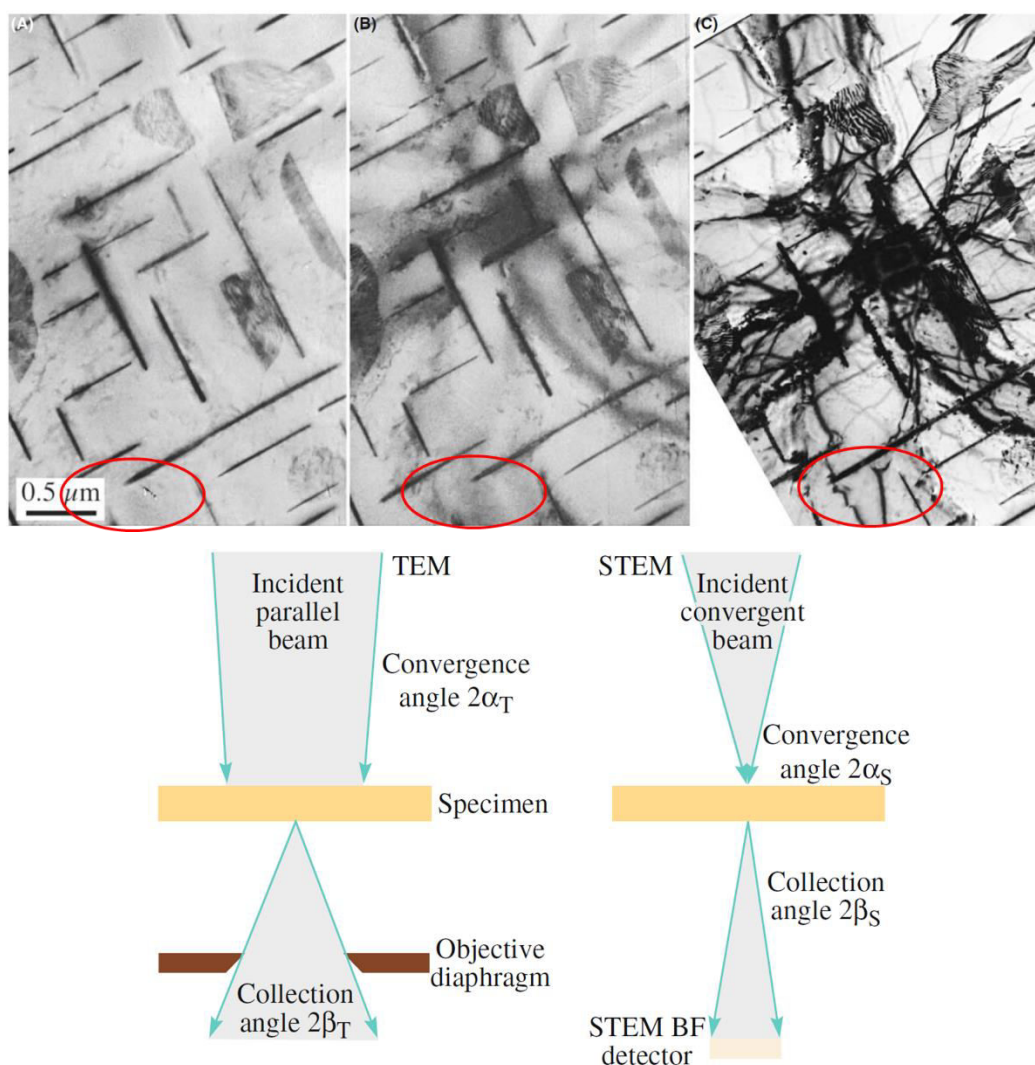


Рисунок 23.Сверху - Сравнение дифракционного контраста в СПЭМ и ПЭМ, слева направо: микрограмма в СПЭМ без соблюдения «принципа взаимности»; микрограмма в СПЭМ при соблюдении «принципа взаимности»; микрограмма, полученная в ПЭМ. Снизу - принцип взаимности СПЭМ и ПЭМ. [55]

Дифракционные контрасты в СПЭМ ослаблены и часть из них может отсутствовать по сравнению с изображениями, полученными в классической ПЭМ (рис.23 сверху) [55]. С одной стороны, уменьшается интенсивность изгибных и толщинных контуров, что полезно при изучении других видов контрастов. Но, как видно на рис.23, возможно исчезновение части дефектов на микрограмме, в частности дислокаций. Поэтому возникает проблема однозначности интерпретации дифракции и контрастов в СПЭМ и ПЭМ. Для ее решения предложено использовать «принцип взаимности»: угол сходимости в классической ПЭМ α_T должен быть равен или близок к углу сбора в СПЭМ β_S , а угол сбора в классической ПЭМ α_S – углу сходимости в СПЭМ β_T (рис.23 снизу):

$$\alpha_T = \beta_S$$

$$\alpha_S = \beta_T$$

Угол схождения падающего пучка α_T в эксперименте близок к 90° и реализация принципа взаимности не является возможной, поэтому проводится сравнение контрастов получаемы в ПЭМ и СПЭМ.

2.3 Подготовка образцов и описание эксперимента.

Выращенная на сапфировой подложке (толщиной 450 мкм), на плоскости (0001), эпитаксиальным методом HVPE (hydride vapour phase epitaxy, гидридная газофазная эпитаксия), специально не легированная кристаллическая пленка нитрида галлия (как в исследованиях [5-7,54]), толщиной ~ 10 μm , была использована для изготовления образца – фольги (параллельной базисной плоскости) для ПЭМ. Материал становится «прозрачным» для электронов начиная с толщин <200 нм. Для этого последовательно получают тонкую область в образце.

На первом этапе образец утонялся грубой механической шлифовкой со стороны сапфира до толщин порядка 100 μm .

На втором этапе, на базисную плоскость (0001) нитрида галлия наносилась сетка уколов 6×6 в центральную часть с шагом 70 μm и нагрузкой ~ 600 мН индентором Берковича (треугольная пирамида, рис.24) в наноинденторе „Nanoindenter G200“. Размеры и положение сетки обусловлены необходимостью увеличить вероятность попадания укола в тонкую область. Нагрузка выбиралась на основе исследований Ratschinski et al [49] для минимизации образования трещин, так как нитрид галлия очень хрупкий материал, что также приводит к отказу от использования традиционного в ПЭМ механического создания лунки (dimpling). Образец не выдерживает нагрузки и ломается, особенно с нанесенной сеткой уколов.

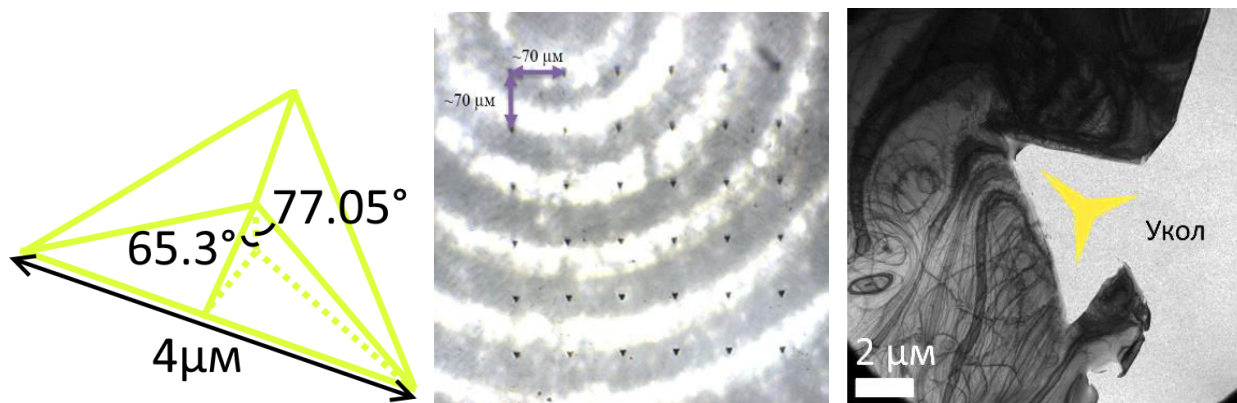


Рисунок 24. Слева направо: индентор Берковича; фотография нанесенной сетки уколов (черные точки) в световом микроскопе; укол (обозначен желтым) в утоненной области в ПЭМ в двулучевых условиях.

Наконец, уколотый образец утонялся ионами аргона в Gatan PIPS при углах падения $6-8^\circ$ и ускоряющем напряжении $5-6$ кВ до образования лунки с тонкими участками (рис.24 справа), прозрачными для электронов. Полировка полученной фольги производилась также ионами, но с постепенным уменьшением ускоряющего напряжения от 3 до $0,5$ кВ при угле в 3° .

На микроскопе Philips CM200 с ускоряющим напряжением электронов 200 кВ была обнаружена и изучена в макромасштабе введенная дислокационная сетка. Структура ядер дислокаций исследовалась в Zeiss Libra 200FE с ускоряющим напряжением 200 кВ в классической ПЭМ и сканирующем режиме (СПЭМ). Исследования в катодоллюминесценции и СЭМ были проведены на Zeiss Supra 40 VP (СЭМ) с приставкой для регистрации катодоллюминесцентного сигнала Gatan MonoCL3+.

Глава 3. Результаты исследования и обсуждение

3.1 Модель излучательных переходов на расщепленных а-винтовых дислокациях

Перед дальнейшим обсуждением результатов ПЭМ и СПЭМ стоит описать механизм катодолюминесценции введенных а-винтовых дислокаций, представленный в работах нашей группы [5-7,54].

Модель Albrecht et al [8] (глава 1.6), не позволяет объяснить красное смещение дислокационного пика (DRL) на рис. 12 и 13 на величины большие 0,2 эВ (рис.26 слева).

Было предложено, что введенные а-винтовые дислокации имеют расщепленное ядро, то есть, согласно главе 1.4.2 и 1.4.3, образуется дефект упаковки I_2 , являющийся квантовой ямой кубической фазы с меньшей шириной запрещенной зоны (рис.10). Тогда расщепление дислокационного пика можно объяснить различием в оптических переходах, связанных с азотным ядром у одной частичной дислокации и галлиевым – у другой (согласно главе 1.4.2; рис.26 справа).

Пики от точек пересечения дислокаций (IRL) имеют другое положение на спектре, которое близко к значениям, полученным для люминесценции дефекта упаковки I_2 в нитриде галлия [2]. На пересечении частичных дислокаций в одной плоскости, как описано в главе 1.4.2, образуются расширенные узлы. Так как они имеют линейные размеры больше, чем ширина расщепления дислокаций, а точнее радиуса связанного экситона (~ 3 нм [54]), то, как было предложено, проявляют себя как 2D структура (то есть как дефект упаковки I_2 макроразмеров) в катодолюминесценции, в отличие от дислокаций, проявляющих себя как 1D структура.

Проверка модели расщепления а-винтовых дислокаций с образованием расширенных узлов в точках пересечения требовала изучения структуры их ядер, которое реализуется методами ПЭМ.

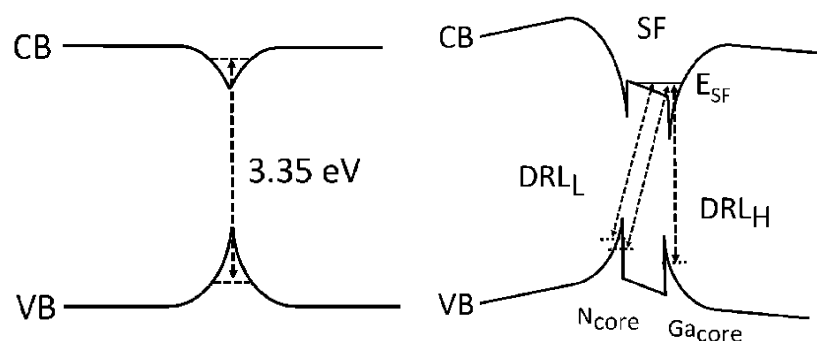


Рисунок 26. Схема изменений, вносимых в структуру запрещенной зоны: слева - а-винтовой дислокацией с полным ядром; справа - расщепленной винтовой а-дислокацией с учетом эффектов, описанных в главе 1.4.3

[54]

3.2 Параллельное изучение уколов наноиндентора в СПЭМ и катодолюминесценции

Полученные в результате утонения образцы были изучены в катодолюминесценции для проверки сохранения светимости после длительной обработки. Как можно видеть на рисунке 25, на микрограммах, полученных параллельно в СЭМ, катодолюминесценции и СПЭМ, вокруг нанесенных уколов присутствуют прямолинейные светлые контрасты от дислокационных сеток. Тонкая область не дает достаточного сигнала в катодолюминесценции для контраста с толстой частью образца, но можно разглядеть выходящие из нее светлые линии. С другой стороны, в тонкой области в СПЭМ видно расщепление дислокаций и образование треугольных расширенных узлов (дальнейшее обсуждение в главах 3.3 – 3.4), что подтверждает предложенную модель катодолюминесценции в главе 3.1.

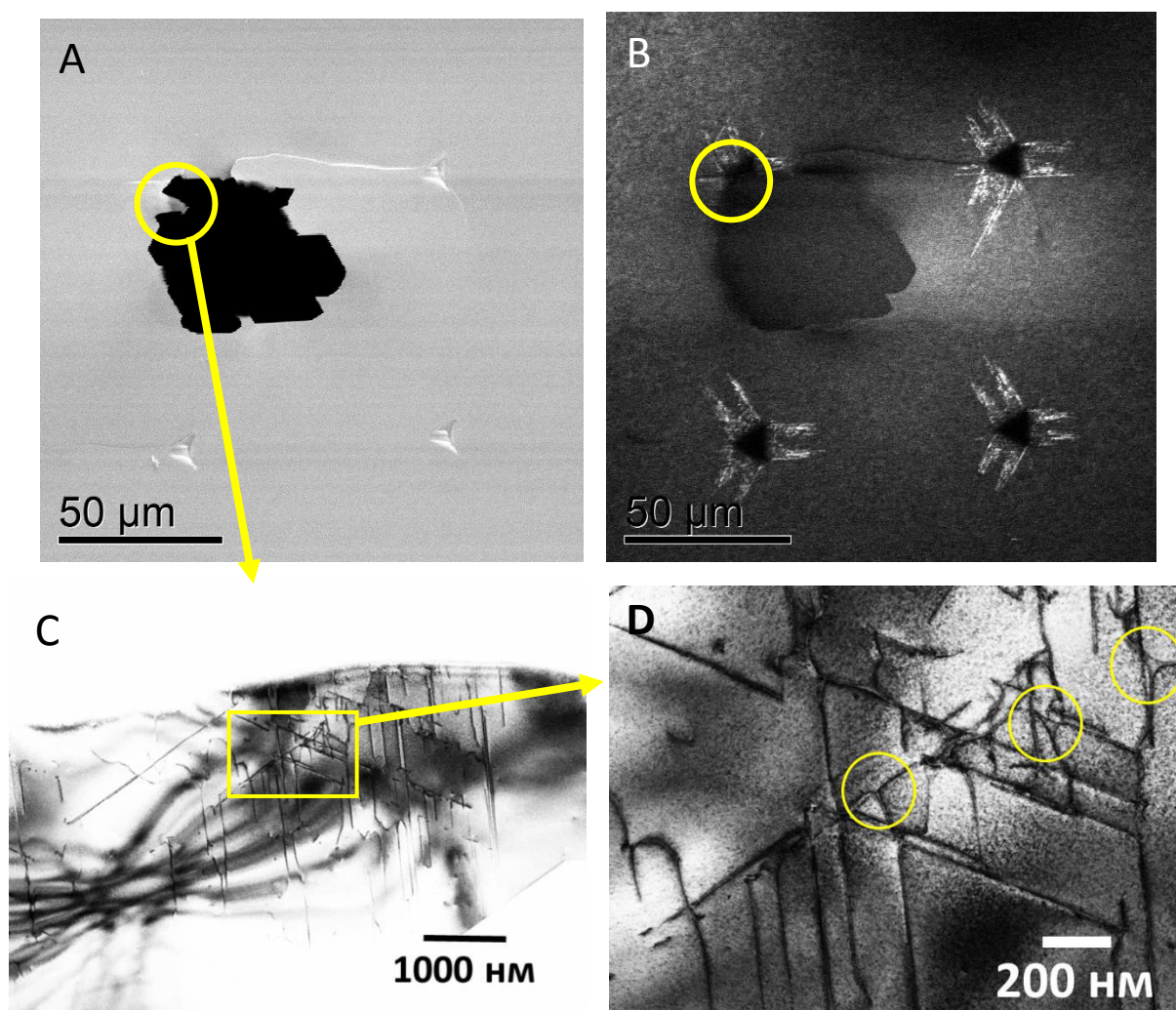


Рисунок 25. А – Изображение в СЭМ четырех уколов наноиндентора на базисной плоскости нитрида галлия, желтым кругом выделена исследованная тонкая область в СПЭМ; В – катодолюминесценция уколов в панхроматическом режиме с фильтром 400 нм; С- тонкая область в СПЭМ ВФ в макромасштабе; D – СПЭМ ВФ тонкой области выделенной прямоугольником на С, желтыми кругами показаны треугольные расширенные узлы частичных дислокаций.

3.3 Распределение дислокаций в области укола и определение их типа в ПЭМ

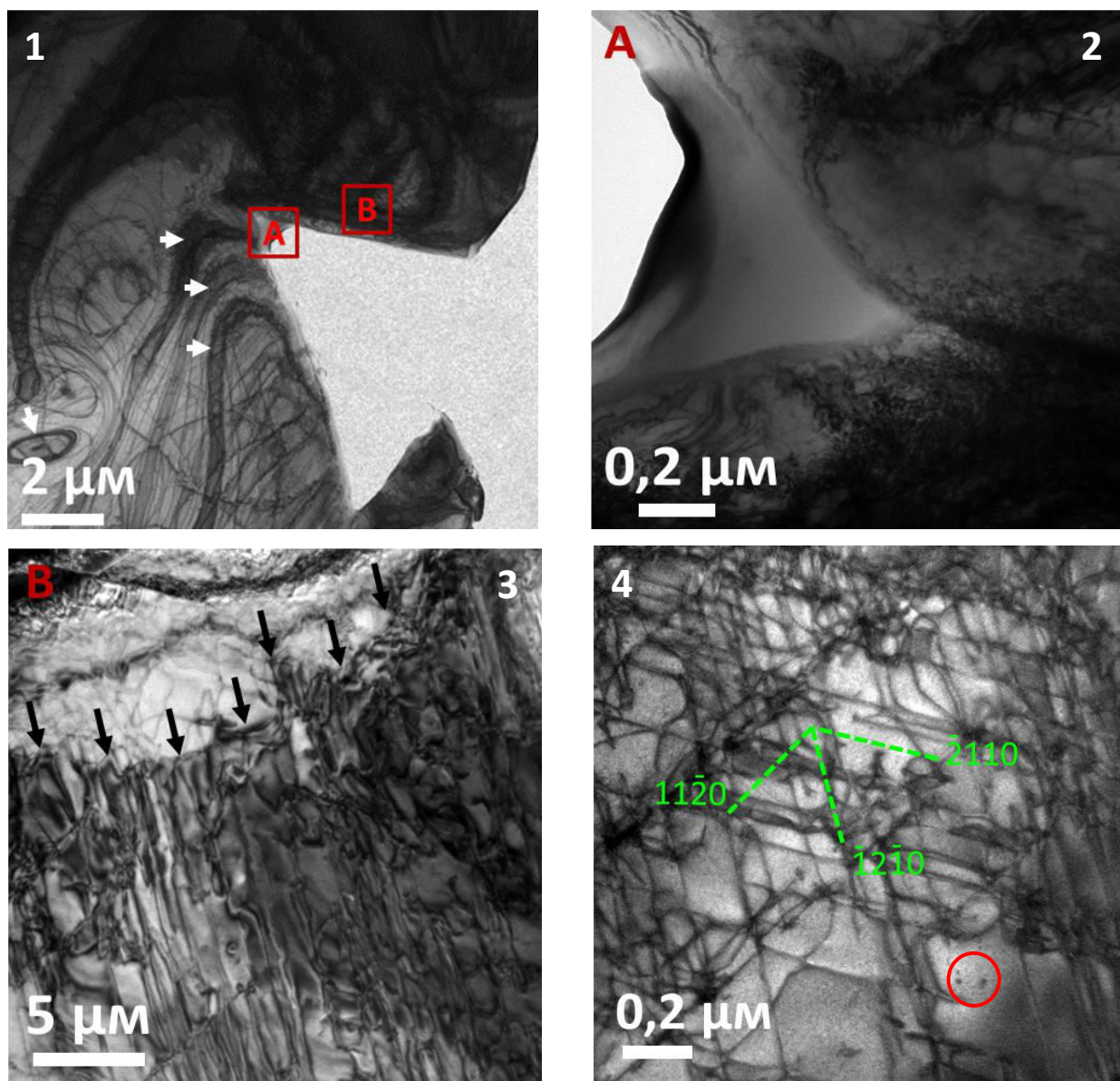


Рисунок 27. 1 – общий вид укола в двухлучевых условиях в ПЭМ; 2 – участок А с аморфной областью в угле контура от укола; 3 – участок В с отмеченной границей аморфной области черными стрелками; 4 – BF изображение дислокационной сетки с кристаллографической ориентировкой, красным кругом отмечены выходы прорастающих дислокаций

На микрограммах (рис.27), полученных в двухлучевых условиях в ПЭМ, видна область вокруг укола индентора, от которого остался треугольный контраст. На крупном плане (рис.27-1) заметны периодические темные широкие линии параболической и эллипсовидной формы (часть отмечена белыми стрелками), идущие от границы образца – это изгибные контрасты, связанные с упругими деформации изучаемой пленки. На увеличенных изображениях участков А и В (рис.27-2 и 27-3 соответственно) можно заметить светлый равномерный контраст – аморфная область вблизи укола, которая сменяется участком с криволинейными темными контрастами. С границы этого участка (отмечена черными стрелками на рис.27-3) идут регулярные прямые линии – дислокации.

Определение направления дислокационных линий относительно дифракционной картины (то есть кристаллографических направлений) было проделано с помощью изменения фокусировки промежуточной линзы (рис.17) в режиме дифракции, так чтобы изображение дифракционной картины оказывалось ниже фокуса линзы. При правильной настройке можно увидеть вместо точек-рефлексов – диски с изображением образца, что позволяет относительно точно определить ориентировку структур в нем [55]. На рис.27-4 показана полученная ориентировка: дислокации распространяются вдоль $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$, образуя сетку с 3 сериями.

На выбранном участке дислокационной сетки, используя критерий $g \cdot b$ и известную ориентировку дислокационных линий, был определен вектор Бюргера дислокаций. Как можно видеть на рис.28, контраст от серии дислокаций исчезает полностью (за исключением искривлений вблизи других серий), когда вектор дифракции \vec{g} перпендикулярен дислокационной линии, что, согласно главе 2.2.2, говорит о том, что прямолинейные участки – винтовые дислокации в базисной плоскости, распространяющиеся в направлениях $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$, которые принято называть а-винтовыми.

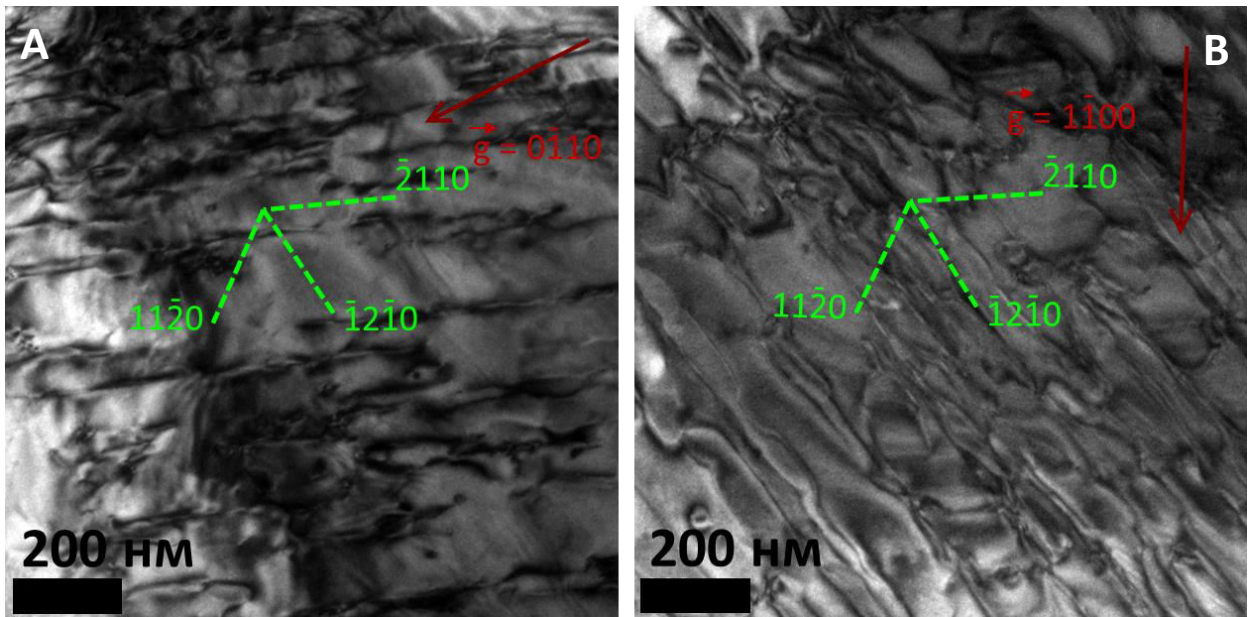


Рисунок 28. А- микрограмма участка дислокационной сетки в DF с $\vec{g} = 0\bar{1}10$; В - микрограмма участка дислокационной сетки в DF с $\vec{g} = 1\bar{1}00$.

Изгибы дислокационных линий (вне узлов и пересечений с другими дислокациями, где возможно скольжение 60° дислокаций по механизму, описанному в [49,54]) вероятно связаны с примесями, попавшими из тиглей и установки, в которых производился рост пленки, в целом, наблюдаются протяженные прямолинейные участки (например, на рис 27-3 и 27-4).

Кроме введенных дислокаций также видны (выделены красным кругом на рис.27-4) отдельные точечные контрасты - выход прорастающих дислокаций на поверхность.

На микрограммах на рис.29 можно отметить петли, изображенных на схеме на рис.14, примеры которых отмечены зелёными кругами, и пересечения с образованием

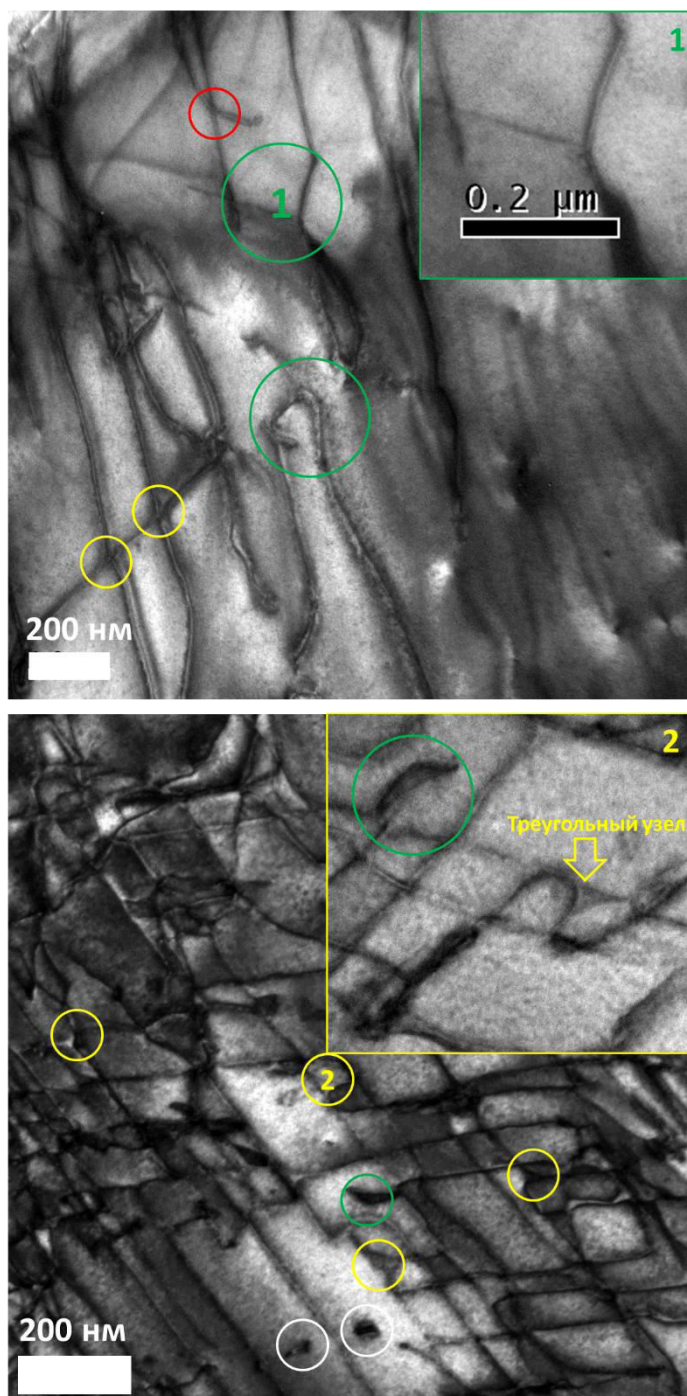


Рисунок 29. Микрограммы, полученные в двухлучевых условиях с различными примерами взаимодействия дислокаций и образование петель и перегибов по схемам на рисунках 11 и 14 (пояснение в тексте) перегибов (пример отмечен красным кругом), описанных на схеме на рис.11, а также образование расширенных узлов (примеры отмечены желтыми кругами, тройной узел отмечен на вставке 2), которые заметны по сильному светлому или темному контрасту от

дефектов упаковки (глава 2.2.3). Также белыми кругами выделены контрасты от отдельных дефектов упаковки.

В показанных микрограммах на рисунке 29 на вставках 1 и 2 заметно расщепление дислокаций на частичные с образованием узлов. Но подробное изучение структуры ядер дислокаций и их узлов, в силу относительно большой толщины изучаемой пленки и изгибных контрастов, не представлялось возможным на использованном оборудовании в классической ПЭМ.

3.4 Расщепление дислокаций и дислокационные узлы в СПЭМ

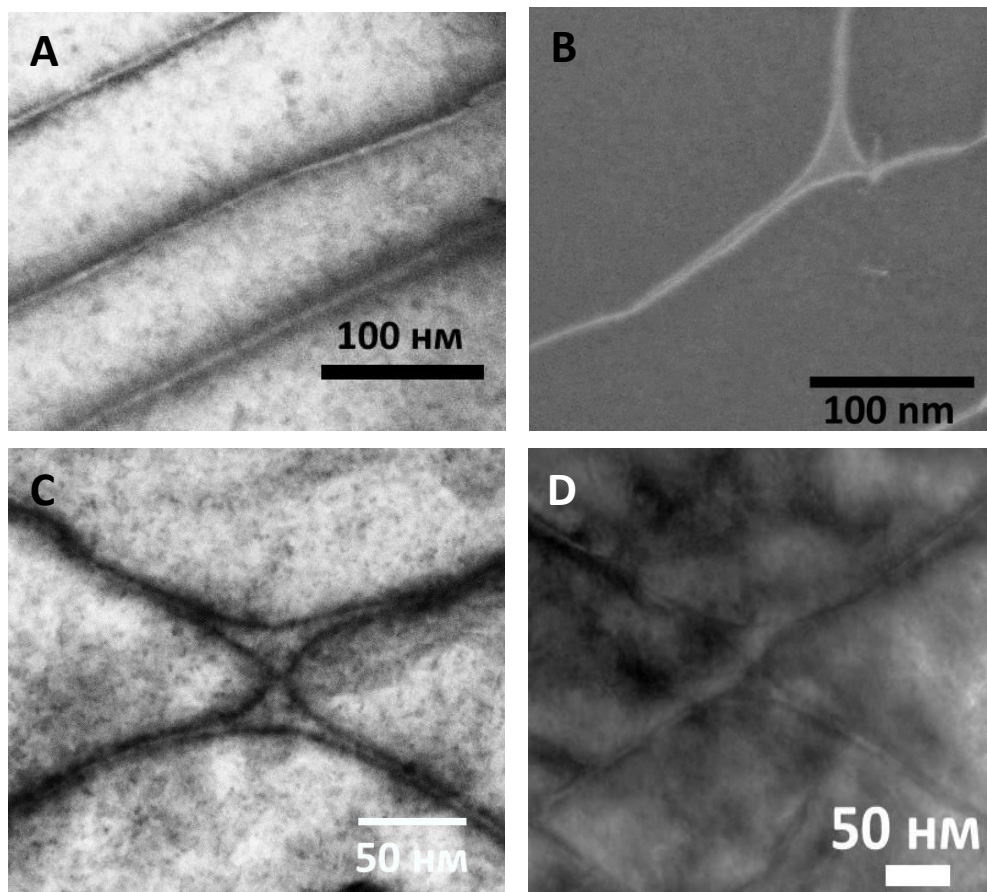


Рисунок 30. А – расщепление свежевведенных a -винтовых дислокаций на частичные в СПЭМ ВФ; В – треугольный узел в многолучевых условиях СПЭМ HAADF; С – узел-бабочка в СПЭМ ВФ; D - узел-бабочка в ПЭМ ВФ

Сканирующий режим был использован для тонкого изучения ядер дислокаций. На рис.30 хорошо видно расщепление на частичные в трех параллельно идущих дислокациях с шириной диссоциации ~ 5 нм. Кроме того, были обнаружены два типа расширенных (с линейным параметром ~ 15 нм) узлов – треугольные (рис.30 В) и в виде бабочки (рис.30 С), которые отличаются своей структурой от классических Р и К, описанных в главе 1.4.4, и распространены по всей дислокационной сетке (например, их множество на рис.27 D и на нижней микрограмме на рис.29).

Ослабление дифракционных контрастов в СПЭМ (описанное в главе 2.2.4) в проведенном эксперименте можно оценить по полученным параллельно в ВР в СПЭМ и ПЭМ микрограммам (рис.30 С и D) узла-бабочки. Видно, что контрасты сходные, заметные изменения в структуре узла не наблюдаются.

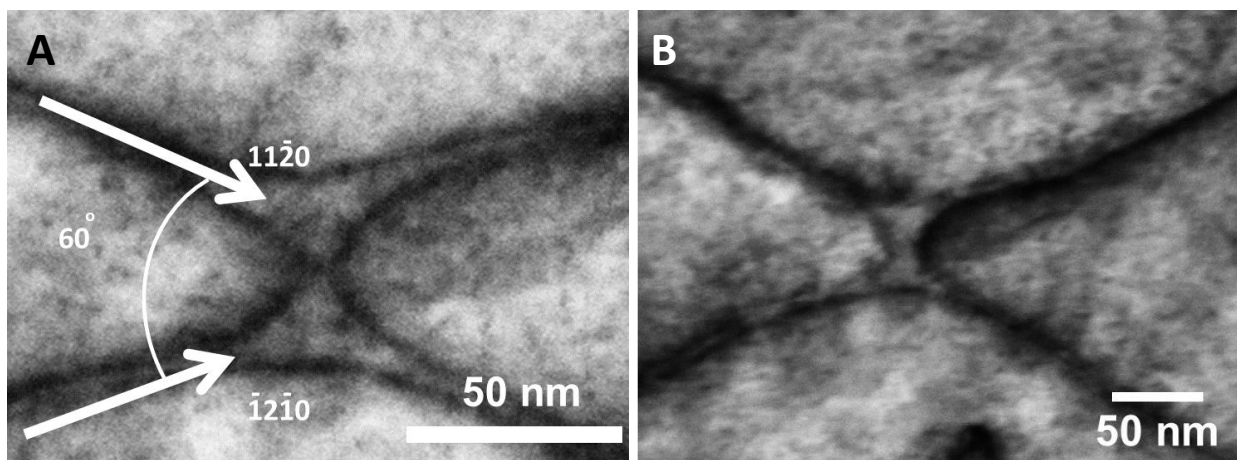


Рисунок 31. А – узел бабочка в ВР, указаны направления дислокационных линий белыми стрелками; В – узел бабочка в прямом пучке, видно отсутствие контраста в центре;

На рис. 31 А указаны направления распространения дислокационных линий от укола индентора. Видно, что две из четырех частичных дислокаций, образующих узел, изгибаются, изменяя направление скольжения. Другие две дислокации замыкаются в центральной части узла. На рис.31 В, где для построения изображения используется прямой пучок, контраст в центральной части узла от дислокаций отсутствует. Для точного определения векторов Бюргера частичных дислокаций в узле-бабочке были получены микрограммы в различных дифракционных условиях с определением \vec{g} , показанные на рис. 32. Для дальнейшей оценки полученного контраста был выполнен расчет порядка изображения $n = \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ (глава 2.2.2) в абсолютных значениях. Векторы Бюргера были взяты на основании известной реакции расщепления а-винтовых дислокаций:

$$\frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0] = \frac{1}{3}[\bar{1}100] + \frac{1}{3}[01\bar{1}0]$$

Модули векторов трансляции серии $[\bar{1}100]$ были приравнены к 1, тогда из гексагональной симметрии получаем, что векторы трансляции $[\bar{1}1\bar{2}0]$ по модулю равны $\sqrt{3}$. Затем полученные значения были пересчитаны в целые числа. Для частичных дислокаций можно сделать следующие выводы: наиболее сильный одиночный контраст (когда $|n|=1$) по расчетам получается для углов 60° между \vec{b} и \vec{g} ; для $|n| = 2, 3$ будет наблюдаться одиночный слабый контраст, так как второй и третий пики будут ослаблены в силу $\vec{s} \neq 0$, и они сгладятся более сильным контрастом от дефекта упаковки I_2 ; при $n = 0$ (когда $\vec{g} = [\bar{1}2\bar{1}0]$) контраст будет остаточным, так как частичные дислокации - смешанного типа и не исчезают при $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ (глава 2.2.2).

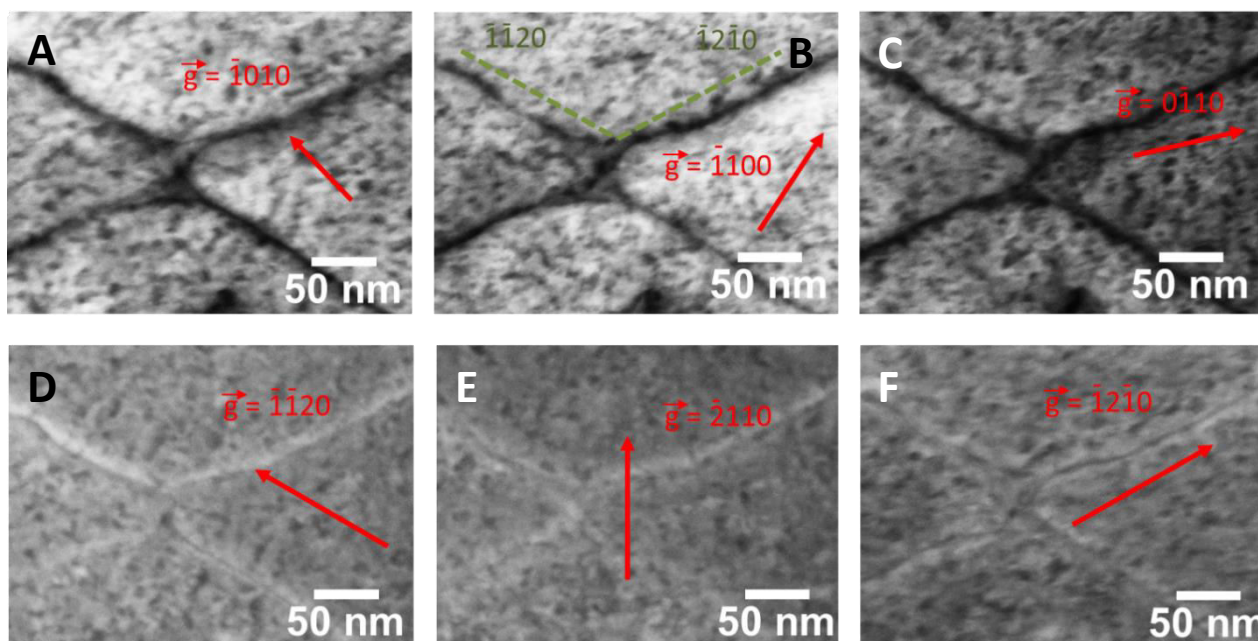


Рисунок 32. Узел-бабочка в различных дифракционных условиях DF (указаны красной стрелкой): $A - \vec{g} = (\bar{1}010)$; $B - \vec{g} = (\bar{1}100)$, зеленой пунктирной линией указаны кристаллографические направления; $C - \vec{g} = (0\bar{1}10)$; $D - \vec{g} = (\bar{1}\bar{1}20)$; $E - \vec{g} = (\bar{2}110)$; $F - \vec{g} = (\bar{1}2\bar{1}0)$

На основании расчетов и полученных контрастов была предложена схема узла и возможный вариант его образования, изображенная на рисунке 33. Винтовые дислокации распространяются за петлями краевых от укола индентора, по модели описанной в главе 1.6 (рис.14 снизу), причем направление векторов Бюргерса у двух винтовых дислокаций, сопровождающих краевую противоположно. На пересечениях (отмечены желтым кругом на рис.33 справа) винтовых дислокаций в базисной плоскости, относящихся к распространению разных петель, при этом вектор Бюргерса одной дислокации направлен в сторону распространения петли, а второй дислокации - против, возможно, образуются узлы-бабочки после расщепления винтовых дислокаций на частичные, приводящего к расширению узлов в точках пересечения.

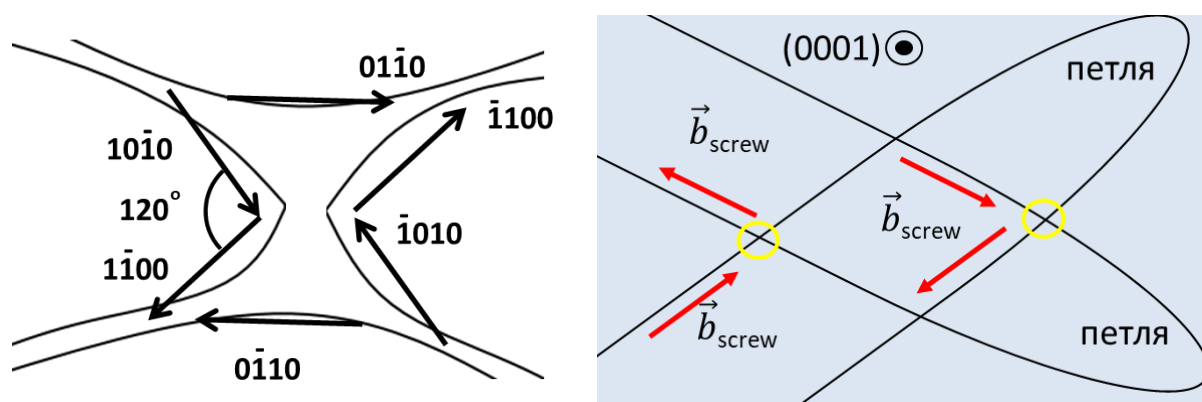


Рисунок 33. Слева – предложенная схема изученного узла – бабочки, черные стрелки – векторы Бюргерса частичных дислокаций; справа – распространение двух петель в базисной плоскости, желтым отмечены места пересечения винтовых дислокаций, в которых предполагается образование узла-бабочки. Красные стрелки – векторы Бюргерса винтовых дислокаций

Узлы на рисунках 30 В и 34 (и на вставке 2 на рис.29) являются треугольными, как Р и К, описанные в главе 1.4.4, но образуются они не на пресечении серий дислокаций, а из частичных дислокаций одной расщепленной. Пересечение с другой серией (рис.34 D) находится правее относительно изображения узла и в нем видны контрасты только от дислокационных петель. Схема векторов Бюргера для узла (рис.34 внизу) была предложена исходя из известной ориентировки дислокационной линии (рис.34 D, белая стрелка), реакции расщепления (глава 1.4.2) и из взаимного погасания дислокаций (рис.34 А-С), но точно дифракционные условия не определялись.

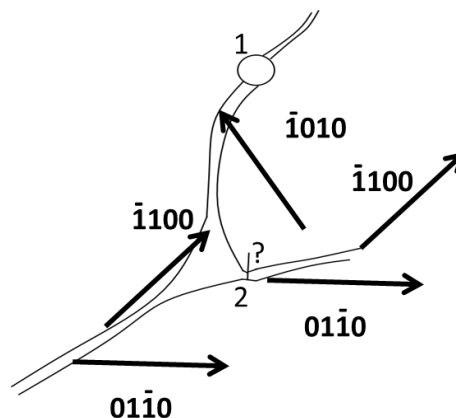
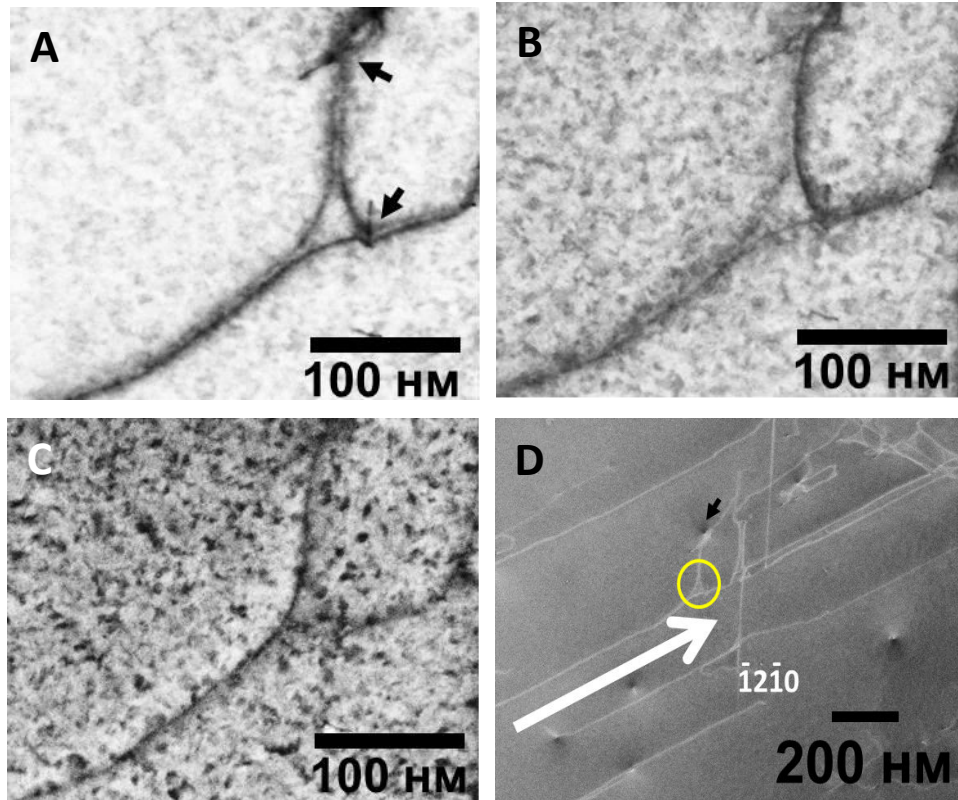


Рисунок 34. А, В, С – тройной узел в различных дифракционных условиях в ВР, на А черными стрелками обозначены выход пронизывающей ростовой дислокации и, предположительно, Р узел ; D – общий вид в HAADF, черной стрелкой указан выход пронизывающей ростовой дислокации, желтым кругом положение тройного узла, белой стрелкой – направление полной дислокации; внизу – схема тройного узла, 1- выход прорастающей дислокации, 2 – возможный сжатый Р узел, черные стрелки – векторы Бюргера частичных дислокаций

Верхняя относительно рисунка ветка узла заканчивается на прорастающей дислокации (отмечена черной стрелкой и цифрой 1 на схеме, рис.34). Возможно, такие узлы возникают, когда происходит перегиб дислокационной линии вблизи ростовой дислокации, ориентированной вдоль (0001), или параллельной расщепленной а-винтовой (как на рис.29 на вставке 2) и он вытягивается до новой дислокации. А для компенсации изменения полярности (атома в ядре) дислокации векторов Бюргерса, образуется дополнительный сжатый узел на пересечении двух частичных одной винтовой дислокации, возможно Р-типа, который отмечен черной стрелкой и цифрой 2 на схеме на рис.34.

Заключение

Нитрид галлия - перспективный материал для разработки нового поколения светодиодов и других полупроводниковых устройств. Качество и время работы кристаллов, получаемых коммерчески выгодным путем, страдает от большой плотности дефектов, в первую очередь дислокаций. Но в последних работах по катодолюминесценции нитрида галлия было показано, что свежевведенные а-винтовые дислокации являются эффективными источниками УФ-излучения. Объяснение природы наблюдаемого явления требовало изучения ядер дислокаций методами ПЭМ.

Была разработана методика изготовления образцов для ПЭМ исследования и изучения методом катодолюминесценции свойств дислокаций, введенных в базисную плоскость наноиндентированием.

Показано, что полученные таким методом образцы дают хорошую возможность оценить величину энергии дефекта упаковки I_2 различными методами расчета [39].

Обнаружено впервые расщепление введенных дислокаций на частичные с шириной расщепления ~ 5 нм и образование ими расширенных узлов с заключенным между ними дефектом упаковки I_2 .

Открыты два новых вида расширенных узлов частичных дислокаций: узел-бабочка и треугольный узел, образующийся из частичных дислокаций одной расщепленной. Также предложены их принципиальные схемы.

Продемонстрирована корреляция катодолюминесценции и ПЭМ изображений дислокационных сеток, образующихся в результате наноиндентирования.

Полученные результаты структурных исследований подтверждают модель катодолюминесценции расщепленных дислокаций и их узлов, предложенной в [5-7,54] и описанную в главе 3.1.

До конца осталась не изучена структура треугольного узла, а предложенные варианты образования узлов требуют подтверждения. Также необходимо провести исследование полученных образцов методом катодолюминесценции в ПЭМ (ТЕМ CL) для точной привязки наблюдаемой люминесценции к структурам в дислокационной сетке и изучение введенных дислокаций в образцах нитрида галлия различного уровня легирования для установления влияния примесей на явление расщепления а-винтовых дислокаций и их люминесценцию, из-за конфликта результатов с [8] в первую очередь.

Работа была поддержана грантом СПбГУ 11.65.40.2017, DFG 323634749 и грантом G-RISC P-2017b-20.

Благодарности

Автор выражает благодарность за помощь в подготовке образцов, за проведение экспериментов и за консультации во время написания работы сотрудникам МРЦ «Нанотехнологии» СПбГУ: Вывенко О.Ф., Медведеву О.С., Убийвовку Е.В., Данилову Д.В., Петрову Ю.В. - и сотрудникам Georg-August-Universität Göttingen IV Physical Institute: M. Seibt, P. Saring, P. Peretzki, D. Tönnies. Также автор благодарен за помощь в решении проблемы с механическим утонением образцов сотрудникам кафедры кристаллографии СПбГУ Екатерине Сийдра и Сийдра О.И. и за проведение самого процесса утонения сотруднику «Геомодели» СПбГУ Кашкевич М.П.

Список литературы

1. Belabbas I. et al. The atomic and electronic structure of dislocations in Ga-based nitride semiconductors // *Phil. Mag.* 2006. Vol. 86, № 15, P. 2241-2269.
2. Lähnemann J. et al. Luminescence associated with stacking faults in GaN // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. Vol. 47, № 42. P. 423001.
3. Reshchikov M.A., Morkoç H. Luminescence properties of defects in GaN // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 97, № 6. P. 61301.
4. Usami S. et al. Correlation between dislocations and leakage current of p-n diodes on a free-standing GaN substrate // *Appl. Phys. Lett.* 112. 2018. 182106
5. Medvedev O.S., Vyvenko O.F. and Bondarenko A.S. On the luminescence of freshly introduced a-screw dislocations in low-resistance GaN // *Semiconductors*, 2015, Vol. 49, No. 9, pp. 1181–1186
6. Medvedev O.S. et al. Recombination-related properties of a-screw dislocations in GaN: A combined CL, EBIC, TEM study // *AIP Conf. Proc.* 2016. Vol. 1748. P. 20011.
7. O. Medvedev and O. Vyvenko. Intersection Nodes of Basal Screw Dislocations as Luminous Quantum Dots in GaN, *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 1700297, p. 1700297, 2017.
8. Albrecht M., Lymperakis L., Neugebauer O. Origin of the unusually strong luminescence of a - type screw dislocations in GaN // *Phys. Rev. B.* 2014. Vol. 241201, № 90. P. 1–4.
9. Huang J. et al. Dislocation luminescence in GaN single crystals under nanoindentation // *Nanoscale Res. Lett.* 2014. Vol. 9, № 649. P. 1–7.
10. Paisley M. J. et al. Growth of cubic phase gallium nitride by modified molecular - beam epitaxy // *J. Vac. Sci. Technol.* 1989. A 7, 701–5.
11. Strite S. et al. An investigation of the properties of cubic GaN grown on GaAs by plasma - assisted molecular - beam epitaxy // *J. Vac. Sci. Technol.* 1991. B9, 1924–9.
12. Menniger J. et al. Identification of optical transitions in cubic and hexagonal GaN by spatially resolved Cathodoluminescence // *Phys. Rev.* 1996. B 53, 1881.
13. Renard J. et al. Optical spectroscopy of cubic GaN in nanowires // *Appl. Phys. Lett.* 2010. 97, 081910.
14. Hirth J.P., Lothe J. *Theory of dislocations* // New York: McGraw-Hill. 1968. 780 p
15. Jossang T. et al. Explicit expressions for the energy of dislocation configuration made up of piecewise straight segments // *Acta Metall.* 1965. Vol. 13. P. 271–278.

16. Jossang T. et al. On the determination of stacking fault energies from extended dislocation node measurements // *Acta Metall.* 1965. Vol. 13. P. 279–291.
17. Emtage P.R. Binding of Electrons, Holes, and Excitons to Dislocations in Insulators // *Phys. Rev.* 1967. Vol. 163, № 3. P. 865–872.
18. Landauer R. Bound states in dislocations // *Phys. Rev.* 1954. Vol. 94, № 5. P. 1386–1388.
19. Read W.T. LXXXVII. Theory of dislocations in germanium // London, Edinburgh, Dublin *Philos. Mag. J. Sci.* 1954. Vol. 45, № 7. P. 775–796.
20. Rebane Y.T., Steeds J.W. Hole bound states in deformation field of screw dislocations in cubic semiconductors // *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 48, № 20. P. 963–972.
21. Kveder V., Kittler M. Dislocations in silicon and D-band luminescence for infrared light emitters // *Mater. Sci. Forum.* 2008. Vol. 590. P. 29–56.
22. Пихтин А.Н. Оптическая и квантовая электроника: Учебник для вузов // М.: Высшая школа. 2001. 573 с.
23. Ястребов Л.И. Основы одноэлектронной теории твердого тела // М.: Наука, 1981. 320 с.
24. Miwa K., Fukumoto A. First-principles calculation of the structural, electronic, and vibrational properties of gallium nitride and aluminum nitride // *Phys. Rev.* 1993. Serie 3. B - Condensed Matter (18,1978-), 48, 7897-7902.
25. Falter C. et al. Role of bonding, reduced screening, and structure in the hightemperature superconductors// *Physical Review, Serie 3. B - Condensed Matter (18,1978-),* 1993, 48, 16690-16706.
26. Osipyan Y.A., Smirnova I.S. Perfect Dislocations in the Wurtzite Lattice // *Phys. Status Solidi.* 1968. Vol. 30. P. 19–29.
27. Osipyan Y.A., Smirnova I.S. Partial dislocations in the wurtzite lattice // *J. Phys. Chem. Solids.* 1971. Vol. 32, № 7. P. 1521–1530.
28. Zakharov D. et al. Structural TEM study of nonpolar a-plane gallium nitride grown on (11 $\bar{2}$ 0) 4H-SiC by organometallic vapor phase epitaxy // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 71, № 23. P. 235334.
29. H. Blank, P. Delavignette, R. Gevers, and A. Amelinckx. Fault Structures in Wurtzite // *Phys. Status Solidi.* 1964. 7, 747.
30. C. Stampfl and C. G. Van de Walle. Energetics and electronic structure of stacking faults in AlN, GaN, and InN // *Phys. Rev.* 1998. B 57, R15052.
31. C. M. Drum. Intersecting faults on basal and prismatic planes in aluminium nitride // *Philos. Mag.* 1965. 11, 313.

32. Rebane Y.T., Shreter Y.G., Albrecht M. Stacking faults as quantum wells for excitons in wurtzite GaN // *Phys. Status Solidi*. 1997. Vol. 164. P. 141.
33. Rieger W. et al. Defect-related optical transitions in GaN // *Phys. Rev.* 1996. B 54, 17596–602.
34. C. B. Carter. The influence of jogs on the extension of dislocation nodes// *Phil. Mag. A*. 1980. Vol. 41:5, p. 619-635.
35. M. J. Whelan. Dislocation interactions in face-centered cubic metals, with particular reference to stainless steel // *Proc. Roy. Soc. (London)*. 1958. A249, 114.
36. J.W. Steeds. Introduction to anisotropic elasticity theory of dislocations // Oxford: Clarendon Press. 1973.
37. L. M. Brown and A. R. Tholen. Shape of three-fold extended nodes // *Disc. Faraday Soc.*, 1964, vol. 38, p. 35.
38. R. Siems. Shape of extended nodes// *Disc. Faraday Soc.* 1964. vol. 38, p. 42.
39. A.W. Ruff, jr. Measurement of stacking fault energy from dislocation interactions // *Metall. Mater. Trans.* 1970. Vol. 1, p. 2391 -2413.
40. L.K. Ives and A.W. Ruff, jr. Extended Dislocation Nodes in a SilverTin Alloy // *J. Appl. Phys.* 1966. Vol. 37, p.1831-1837.
41. P. Delavignette, H. B. Kirkpatrick, and S. Amelinckx. Dislocations and Stacking Faults in Aluminum Nitride. *J. Appl. Phys.* 1961. Vol. 32, p.1098 -1100
42. Hong et al. Stacking fault energy of 6H-SiC and 4H-SiC Single Crystals // *Material science forum*. 2000. vol. 338-342, p. 513-516.
43. X. J. Ning et al. Growth defects in GaN films on sapphire: The probable origin of threading dislocations // *J. Mater. Res.* 1996. Vol. 11, No. 3,
44. V. Potin et al. Extended Defects in Wurtzite Nitride Semiconductors // *Journal of Electronic Materials*. 1998. Vol. 27, No. 4, p. 266-275
45. F. A. Ponce et al. Characterization of dislocations in GaN by transmission electron diffraction and microscopy techniques // *Appl. Phys. Lett.* 1996. Vol. 69, p. 770-772.
46. Liu R. et al. Luminescence from stacking faults in gallium nitride // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86, № 2. P. 21908.
47. Niermann T. et al. High resolution imaging of extended defects in GaN using wave function reconstruction // *Phys. Status Solidi C*. 2007. Vol. 4, № 8. P. 3010–3014.
48. D. Hull and D. J. Bacon. Introduction to Dislocation // Pergamon Press, Oxford. 2001. P. 242.
49. Ratschinski I. et al. Indentation-induced dislocations and cracks in (0001) freestanding and epitaxial GaN // *J. Phys. Conf. Ser.* 2011. Vol. 281. P. 12007.

50. Albrecht M. et al. Carrier recombination at single dislocations in GaN measured by cathodoluminescence in a transmission electron microscope // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 92, № 4. P. 2000.
51. Albrecht M. et al. Nonradiative recombination at threading dislocations in n-type GaN: Studied by cathodoluminescence and defect selective etching // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92, № 23. P. 231909.
52. Huang J. et al. Dislocation cross-slip in GaN single crystals under nanoindentation // Appl. Phys. Lett. 2011. Vol. 98, № 22. P. 221906.
53. Farvacque J. L., Francois Ph. Numerical determination of one-dimensional energy bands bound to dislocations // Physica B. 1999. pp. 995-998.
54. Medvedev O.S. et al. Intrinsic luminescence and core structure of freshly introduced a-screw dislocations in n-GaN //
55. D. B. Williams, C. B. Carter. Transmission electron microscopy. A text book for material science // Springer Science and Business Media, LLC 1996. 2009. P. 779
56. С.Н. Григоров и др. Электронномикроскопические изображения дислокаций и дефектов упаковки // «Наука», Москва. 1976. стр. 224
57. Kittler M., Seifert W. EBIC defect characterization: state of understanding and problems of interpretation // Mater. Sci. Eng. 1996. B42, 8- 13