



Politechnika Wroclawska

Jarosław Serafińczuk

ROZPRAWA DOKTORSKA

Modelowanie i symulacja węzłów
sieci odwrotnej struktur o dużym
niedopasowaniu sieciowym
w stosunku do podłoża

Promotor
dr hab. inż. Andrzej Dziedzic

Politechnika Wrocławska
Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki

Jarosław Serafińczuk

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Modelowanie i symulacja węzłów sieci
odwrotnej struktur o dużym
niedopasowaniu sieciowym w stosunku
do podłoża**

Promotor
dr hab. inż. Andrzej Dziedzic

Wrocław 2006

Składam serdeczne podziękowania:
dr Januszowi Kozłowskiemu za możliwość realizacji
pracy pod jego opieką, cierpliwość,
poświęcony mi czas i wszelką życzliwość,
prof. Benedyktowi Licznernskiemu oraz
dr hab. Andrzejowi Dziedzicowi za
serdeczność i cenne wskazówki merytoryczne,
dr hab. Markowi Tłaczale za wszechstronną pomoc
oraz owocną współpracę,
Rodzinie za mobilizację i wsparcie.

Spis treści:

Spis treści.....	3
Wykaz najważniejszych symboli i akronimów.....	5
1. Wstęp – cel i zakres pracy	6
2. Wybrane elementy krystalografii.....	10
2.1. Sieć przestrzenna.....	10
2.2. Układ heksagonalny	13
2.3. Sieć odwrotna kryształu	13
2.3.1. Konstrukcja geometryczna.....	14
2.3.2. Równanie Bragga w sieci odwrotnej.....	15
2.3.3. Właściwości sieci odwrotnej.....	17
2.4. Pomiary map węzłów sieci odwrotnej kryształu.....	18
2.4.1. Układ pomiarowy	19
2.4.2. Sposób pomiaru mapy węzła sieci odwrotnej.....	19
3. Niedopasowane sieciowo warstwy epitaksjalne i metody ich charakteryzacji strukturalnej.....	22
3.1. Warstwy epitaksjalne azotków A ^{III} -N.....	22
3.2. Wybrane metody charakteryzacji strukturalnej warstw epitaksjalnych niedopasowanych sieciowo	25
3.2.1. Analiza teoretyczna profilu linii dyfrakcyjnej	25
3.2.2. Metoda Holy'ego.....	26
3.2.3. Metoda Metzgera.....	27
3.2.4. Metoda Fewstera	29
4. Opis opracowanego modelu.....	32
4.1. Założenia	32
4.2. Parametry strukturalne warstw uwzględniane w modelowaniu warstwy rzeczywistej	34
4.3. Schemat budowy modelu	34
4.4. Sposób transformacji modelu w program komputerowy	36
4.4.1. Przebieg procesu symulacji.....	36

5. Program NSCA – Nitride Semiconductor Crystal Analysis.....	45
5.1. Opcje podstawowe programu.....	45
5.2. Dodatkowe metody obliczeniowe.....	48
5.2.1. Wyznaczanie parametrów sieciowych struktury heksagonalnej.....	48
5.2.2. Wyznaczanie grubości warstwy na podstawie równania Scherrera.....	49
5.2.3. Wyznaczanie składu warstw potrójnych podstawie położenia węzłów na mapie sieci odwrotnej.....	51
5.2.4. Wyznaczanie parametrów struktury według metody Metzgera.....	55
5.3. Podsumowanie.....	57
6. Zastosowanie metod falkowych do obrazów dyfrakcyjnych.....	58
6.1. Wprowadzenie do metod analizy falkowej – ciągła transformata falkowa.....	58
6.2. Dyskretna transformata falkowa.....	59
6.3. Przycinanie falkowe - <i>wavelet shrinkage</i>	62
6.4. Metoda przycinania falkowego do odsumowania obrazów dyfrakcyjnych.....	63
6.5. Eksperyment.....	63
6.6. Rezultaty.....	64
6.7. Podsumowanie.....	72
7. Weryfikacja modelu.....	73
7.1. Wprowadzenie.....	73
7.2. Weryfikacja modelu – symulacje komputerowe.....	73
7.3. Weryfikacja modelu – pomiary i modelowanie struktur rzeczywistych.....	82
7.4. Podsumowanie.....	92
8. Wnioski końcowe.....	95
Literatura.....	97

Wykaz najważniejszych symboli i akronimów

a, c	– parametry sieciowe
d_{hkl}	– odległość międzypłaszczyznowa
\mathbf{k}_0	– wektor falowy wiązki padającej
Q_x, Q_y	– współrzędne w przestrzeni sieci odwrotnej
λ	– długość fali wiązki rentgenowskiej
Θ	– kąt Bragga
ω	– kąt padania wiązki na kryształ
$A^{III}B^V$	– związki półprzewodnikowe pierwiastków III i V grupy układu okresowego
$A^{III}N$	– związki półprzewodnikowe pierwiastków III grupy i azotu
AFM	– mikroskop sił atomowych (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
CWT	– ciągła transformata falkowa (<i>Continuous Wavelet Transform</i>)
DWT	– dyskretna transformata falkowa (<i>Discreet Wavelet Transform</i>)
FWHM	– szerokość połówkowa krzywej (<i>Full Width at Half Maximum</i>)
HRXRD	– wysokorozdzielcza dyfrakcja rentgenowska (<i>High Resolution X-Ray Diffraction</i>)
HVPE	– epitaksja wodorkowa z fazy gazowej (<i>Hydrogen Vapour Phase Epitaxy</i>)
LBS	– wielkość bloków krystalicznych mierzona poprzecznie tj. lateralnie (<i>Lateral Block Size</i>)
MOVPE	– epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (<i>Metal Organic Vapour Phase Epitaxy</i>)
MQW	– układ wielokrotnych studni kwantowych (<i>Multi-Quantum Wells</i>)
RLU	– jednostka w przestrzeni sieci odwrotnej (<i>Reciprocal Lattice Unit</i>)
SEM	– skaningowy mikroskop elektronowy (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
TEM	– transmisyjny mikroskop elektronowy (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)

1. Wstęp - cel i zakres pracy

Metody analizy struktur za pomocą wiązki rentgenowskiej zostały opracowane na początku XX wieku. W. Friedrich, P. Knipping i M. von Laue wykazali, że sieć krystaliczna może stanowić siatkę dyfrakcyjną dla promieni Roentgena, dając charakterystyczne obrazy dyfrakcyjne. Za to odkrycie M. von Laue otrzymał Nagrodę Nobla 1914 roku. Kolejne prace W.H. Bragga i W.L. Bragga, w których wykorzystano obrazy dyfrakcyjne do określenia struktury kryształu, doprowadziły w konsekwencji do opracowania dyfraktometru rentgenowskiego.

Dyfrakcja rentgenowska znalazła zastosowanie w wielu dziedzinach – np. w chemii, fizyce, biologii oraz inżynierii materiałowej (w tym inżynierii materiałów elektronicznych i optoelektronicznych). W wielu najważniejszych odkryciach ostatnich kilkudziesięciu lat korzystano z metod krystalografii rentgenowskiej. Na przykład posłużyły one do rozwiązania struktury kompleksów kwasów nukleinowych z białkami. Za to odkrycie A. Klug otrzymał Nagrodę Nobla z chemii w 1982 roku. Metodę dyfrakcji rentgenowskiej wykorzystano do określenia trójwymiarowej struktury centrów reakcji fotosyntezy (za wyjaśnienie tego zjawiska J. Deisenhofer, R. Hubera i H. Michel otrzymali Nagrodę Nobla z chemii w 1988 roku). Te nieniszczące metody analizy materiałów zyskują coraz większe znaczenie w nowoczesnej technologii.

Dynamiczny rozwój elektroniki i optoelektroniki, jaki nastąpił w ostatnich latach, wiąże się z potrzebą wytwarzania nowych materiałów zaawansowanych, które będą pracować w warunkach, w których klasyczne materiały, jak krzem (Si), nie mogą być stosowane. Przykładem mogą być materiały używane do wytwarzania elektronicznych elementów wysokotemperaturowych, np. materiały $A^{III}N$ lub SiC.

Krzem, podstawowy materiał elektroniki, coraz częściej jest zastępowany przez materiały z grupy $A^{III}B^V$ takie jak GaAs czy InP, oraz azotki trzeciej grupy układu okresowego (In,Ga,Al)N. Niektórzy uważają [1], że tym, czym był krzem do tej pory, w przyszłości będzie azotek galu GaN. Związek ten, dzięki takim swoim właściwościom jak szerokość przerwy wzbronionej (3,39 eV) i wysoka stabilność temperaturowa ($\approx 1000^\circ\text{C}$) i chemiczna, umożliwia wytwarzanie diod elektroluminescencyjnych i laserów, pracujących przy długościach fali odpowiadających niebieskiemu obszarowi widma promieniowania widzialnego. Niestety, z uwagi na brak naturalnych podłoży z GaN istnieje problem

z podłożem, na którym można osadzać warstwy epitaksjalne tego materiału – wszystkie materiały testowane na podłoża charakteryzują się dużym niedopasowaniem sieciowym w stosunku do azotku galu. Powszechnie stosowane do osadzania warstw azotkowych podłoża szafirowe (Al_2O_3) dają niedopasowanie sieciowe (podłoże - warstwa) około 16%. Powoduje to generowanie defektów w wytwarzanej strukturze. Stosując do charakteryzacji strukturalnej takich warstw dyfrakcję rentgenowską można zaobserwować np. dyslokacje i mozaikę warstwy. Warstwy doskonałe lub prawie doskonałe, jakimi są struktury wykonane z krzemu (Si) czy arsenku galu (GaAs), dają refleksy o szerokościach połówkowych rzędu kilkunastu sekund kątowych. Obrazy węzłów sieci odwrotnej tych struktur mają postać niewielkiego okręgu. Zdefektowanie warstw GaN uwidacznia się przez poszerzenie mierzonych krzywych odbić (szerokość połówkowa rzędu kilkuset sekund kątowych). Również refleksy na mapie sieci odwrotnej znacznie odbiegają od kolistego kształtu struktur doskonałych. Ponadto dla krzywych odbić struktur doskonałych i prawie doskonałych obserwuje się oscylacje interferencyjne, związane z grubością warstwy, które nie pojawiają się dla warstw GaN/szafir.

Wszystkie te negatywne efekty powodują problemy z charakteryzacją tego typu struktur, gdyż nie można dla nich wykorzystać znanych dotychczas metod charakteryzacji strukturalnej - np. numerycznego rozwiązania równań różniczkowych Takagi-Taupina [2,3,4], które pozwalają na wyznaczenie składu i grubości warstwy na podstawie pomiaru krzywych odbić. Stwarza to potrzebę zwiększenia liczby pomiarów i wiąże się ze znacznym wydłużeniem procesu pomiarowego, co wobec potrzeby szybkiej charakteryzacji struktur dla potrzeb technologii jest zdecydowanie negatywnym zjawiskiem. Dlatego niezbędne okazało się opracowanie nowej metody szybkiej charakteryzacji struktur z niedopasowaniem sieciowym warstwy do podłoża, która pozwoliłaby na weryfikację procesów technologicznych.

Celem niniejszej pracy jest **opracowanie nowej metody pozwalającej na charakteryzację strukturalną szerokopasmowych półprzewodników azotkowych (In,Ga,Al)N**. Powinna ona bazować na możliwie małej liczbie pomiarów tak, aby wyeliminować wielogodzinny proces pomiaru map węzłów sieci odwrotnej. Zminimalizowanie liczby pomiarów przyspieszy proces analizy strukturalnej, co jest konieczne wobec szybkiego zapotrzebowania technologów na odpowiedź. Równocześnie

powinna ona dostarczać jak największej liczby parametrów strukturalnych, użytecznych dla fizyków, technologów i konstruktorów przyrządów elektronicznych i optoelektronicznych.

Dodatkowo, wobec problemów z analizą krzywych odbić, metoda powinna wykorzystywać mapy węzłów sieci odwrotnej. Argumentem przemawiającym za takim rozwiązaniem jest fakt, że węzły sieci odwrotnej niosą w sobie największą ilość informacji o strukturze. Informacje te są zawarte w kształcie i wielkości węzła. Podobna metodyka była stosowana przez P. Fewstera [5,6].

Istotnym problemem w procesie technologicznym wytwarzania warstw azotkowych jest kontrola parametrów struktury związanych z niedopasowaniem warstwy do podłoża. Do parametrów tych należy zaliczyć mierzone niezależnie stałe sieciowe a i c , gradient parametrów sieciowych, wielkość bloków krystalicznych oraz wielkość mozaiki tiltowej i twistowej. W ramach pracy opracowano metodę pozwalającą modelować strukturę na podstawie założonych wartości gradientu parametrów sieciowych, wielkości bloków krystalicznych oraz wielkości mozaiki tiltowej. Wynikiem takiej symulacji jest węzeł sieci odwrotnej. Dodatkowo stworzono oprogramowanie w znacznym stopniu rozszerzające i ułatwiające proces charakteryzacji struktur dzięki zawarciu szeregu opcji pozwalających na kompleksową charakteryzację warstw. Oprogramowanie to różni się od stosowanego do tej pory uproszczeniem obliczeń niektórych parametrów struktury oraz wizualizacją węzłów sieci odwrotnej.

Organizacja niniejszej pracy wygląda następująco:

W rozdziale drugim przedstawiono wybrane zagadnienia związane z dyfrakcją rentgenowską oraz z charakteryzacją strukturalną kryształów. Szczegółowo opisano budowę sieci odwrotnej kryształów i jej właściwości. Przedstawiono układy pomiarowe służące do pomiarów map węzłów sieci odwrotnej kryształu. Opisano sposób pomiaru węzła, a także interpretację przebiegu pomiaru w przestrzeni sieci odwrotnej oraz transformację uzyskiwanych wyników do przestrzeni sieci odwrotnej.

Rozdział trzeci zawiera przegląd literatury, związany z dotychczasowymi metodami charakteryzacji strukturalnej warstw epitaksjalnych niedopasowanych sieciowo do podłoża. Przedstawiono problemy, jakie istnieją przy implementacji metod dla struktur rzeczywistych oraz ograniczenia tych metod.

Wyniki prac własnych przedstawiono w rozdziałach 4-7. W rozdziale czwartym szczegółowo opisano opracowany model własny. Przedstawiono w nim podstawy teoretyczne

dyfrakcji rentgenowskiej, będące podstawą przyjętej metodyki oraz dokładnie opisano przebieg procesu modelowania struktury, którego efektem są wyniki w postaci teoretycznych map węzłów sieci odwrotnej kryształu.

Rozdział piąty zawiera opis oprogramowania autorskiego NSCA – *Nitride Semiconductor Crystal Analysis*. Podstawowym celem stworzenia tego oprogramowania była potrzeba znacznie dokładniejszej wizualizacji danych pomiarowych, niż miało to miejsce w dotychczas używanym oprogramowaniu Philipsa. Związane to było z gubieniem istotnych informacji na dotychczas wykorzystywanych mapach sieci odwrotnej. Ponieważ opracowywany model korzysta z tego rodzaju wyników, wymagał on dużo bardziej szczegółowej prezentacji danych. Oprogramowanie zawiera dodatkowo analizę falkową obrazów dyfrakcyjnych służącą do aproksymacji i eliminacji szumów z wyników, metodę charakteryzacji struktur zaproponowaną przez Metzgera [7,8], metody służące do wyznaczania podstawowych parametrów struktury - parametrów sieciowych, składu warstw potrójnych oraz grubości warstw. Oprogramowanie wraz z zaimplementowanym modelem pozwala w łatwy sposób analizować wyniki pomiarów.

Rozdział szósty przedstawia zastosowanie metod falkowych do analizy obrazów dyfrakcyjnych. Metoda ta została wykorzystana do obrazów dyfrakcyjnych po raz pierwszy. Pozwoliła ona przede wszystkim na poprawę dokładności wyników pomiaru przez zwiększenie liczby obserwowanych szczegółów mapy. Ponadto zostały zniwelowane szумы zawarte w wynikach. Skróceniu uległ także czas pomiaru, co przy pomiarach map węzłów sieci odwrotnej jest pożądane. Metodę tę można stosować zarówno do map węzłów sieci odwrotnej jak i do krzywych odbić mierzonych struktur.

W rozdziale siódmym zweryfikowano opracowany model własny. Potwierdzono w nim założenia, jakie zostały przyjęte przy opracowywaniu modelu oraz zasymulowano szereg różnorodnych struktur rzeczywistych: warstwy GaN/szafir i AlN/szafir, warstwę buforową GaN, warstwę polarną AlN/szafir oraz kryształ objętościowy GaN. Symulacje struktur przeprowadzono wykorzystując wiele różnych węzłów sieci odwrotnej. Pozwoliło to stwierdzić, że opracowany model może być wykorzystywany do analizy strukturalnej szerokiej gamy warstw epitaksjalnych niedopasowanych do podłoża.

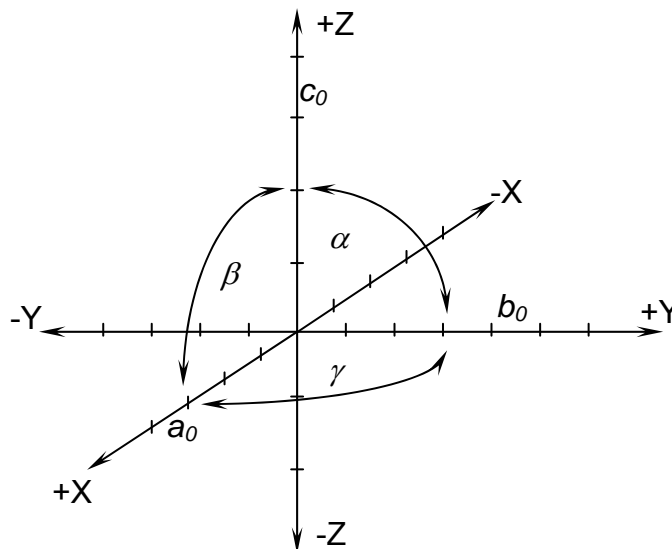
Podsumowanie pracy zawarto w rozdziale ósmym.

2. Wybrane elementy krystalografii

2.1. Sieć przestrzenna

Podstawowym elementem budowy kryształów jest komórka elementarna. Powtarzające się komórki elementarne tworzą sieć przestrzenną kryształu, zwaną siecią krystaliczną. Sieć przestrzenną przedstawia się jako układ punktów, którym w strukturze kryształu odpowiadają atomy lub grupy atomów, jonów lub cząsteczek. W sieci przestrzennej wyróżnia się także proste sieciowe oraz płaszczyzny sieciowe. Prosta sieciowa to prosta przechodząca przez dwa punkty sieci. Płaszczyznę sieciową wyznaczają trzy punkty nie leżące na jednej prostej.

Istotne znaczenie w rozważaniach ma określenie położenia węzłów, prostych i płaszczyzn w sieci przestrzennej oraz zapis ich orientacji jednoznacznymi symbolami. Umieszczając osie krystalograficzne w jednym z węzłów można wyznaczyć położenie dowolnego punktu sieci.



Rys. 2.1. Układ osi krystalograficznych i przyjęte dla nich oznaczenia.

Jednostkami pomiarowymi określającymi współrzędne węzła są jednostki osiowe a_0 ,

b_0, c_0 (rys. 2.1). Traktując je jako wektory jednostkowe wzdłuż osi krystalograficznych X, Y, Z położenie dowolnego węzła można zapisać jako wektor wypadkowy [9]:

$$\mathbf{T} = x\mathbf{a}_0 + y\mathbf{b}_0 + z\mathbf{c}_0 \quad (2.1)$$

Współrzędne x, y, z , będące symbolem punktu, podają liczbę jednostek osiowych na osiach X, Y, Z .

Ze względu na kształt komórki elementarnej wyróżnia się sześć podstawowych układów krystalograficznych (tabela 2.1).

Tabela 2.1. Układy krystalograficzne.

UKŁAD KRYSZTAŁOGRAFICZNY	KĄTY MIĘDZY OSIAMI	DŁUGOŚĆ JEDNOSTEK OSIOWYCH
Trójskośny	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$
Jednoskośny	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$
Tetragonalny	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a_0 = b_0 \neq c_0$
Regularny	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a_0 = b_0 = c_0$
Rombowy	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$
Heksagonalny	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$a_0 = b_0 \neq c_0$

Symbol prostej sieciowej zapisuje się w postaci $[uvw]$ i jest on symbolem kierunku w ciałach krystalicznych. Kierunki, które można przeprowadzać jeden w drugi przez działanie elementów symetrii, nazywa się kierunkami symetrycznie równoważnymi. Opisuje się je symbolem $\langle uvw \rangle$. Orientację płaszczyzny w przestrzeni sieciowej zapisuje się za pomocą tzw. wskaźników Millera. Określają one, ile razy odcinki odcięte na osiach przez pierwszą z równoległych płaszczyzn, najbliższą początku układu, mieszczą się w jednostkach osiowych

a_0, b_0, c_0 . Wskaźniki Millera są zawsze liczbami prostymi i wymiernymi. Wskaźniki Millera dla płaszczyzny o dowolnej orientacji zapisuje się jako (hkl) . Jeżeli płaszczyzna jest równoległa do danej osi krystalograficznej, to jej wskaźnik Millera przyjmuje wartość 0. Jeżeli płaszczyzny nakładają się wzajemnie, gdy zastosujemy elementy symetrii, to mamy do czynienia z rodziną płaszczyzn symetrycznie równoważnych. Zbiór takich płaszczyzn oznacza się symbolem $\{hkl\}$.

Ważne znaczenie w krystalografii rentgenowskiej ma odległość międzypłaszczyznowa d_{hkl} . Wyraża ona odległość między sąsiednimi płaszczyznami. Zależności między odległością międzypłaszczyznową a parametrami komórki elementarnej $a_0, b_0, c_0, \alpha, \beta, \gamma$, (rys. 2.1) i wskaźnikami Millera podają równania kwadratowe. Są one charakterystyczne dla każdego układu krystalograficznego. Ogólnie odległość międzypłaszczyznowa wyraża się wzorem (2.2) [10].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma + \frac{2hk}{ab} A + \frac{2kl}{bc} B + \frac{2lh}{ca} C}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} \quad (2.2)$$

gdzie: $A = \cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma$

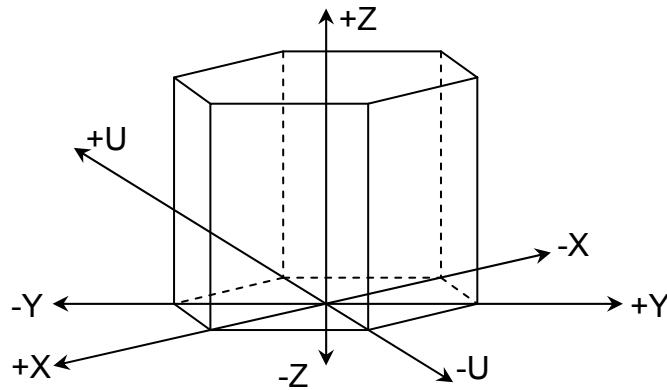
$B = \cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha$

Przy wzroście symetrii układu krystalograficznego odpowiadające mu równanie kwadratowe upraszcza się i na przykład dla układu heksagonalnego ma ono postać:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a_0^2} \right) + \frac{l^2}{c_0^2} \quad (2.3)$$

2.2. Układ heksagonalny

Ze względu na swoją budowę układ heksagonalny wymaga do opisu sieci przestrzennej czterech osi krystalograficznych. Osie X , Y , U leżą w jednej płaszczyźnie i tworzą między sobą kąty 120° . Oś Z leży w płaszczyźnie do nich prostopadłej. Komórkę elementarną układu heksagonalnego przedstawiono na rys. 2.2.



Rys. 2.2. Osie krystalograficzne i komórka elementarna w układzie heksagonalnym.

Wskaźniki ścian należące do sieci przestrzennej układu heksagonalnego są ogólnie opisane symbolami $(h \ k \ i \ l)$. Nazywa się je wskaźnikami Millera-Bravaisa. Wskaźnik i dotyczy osi U układu heksagonalnego, jest on często pomijany i zastępowany kropką $(h \ k \ . \ l)$. Powodem jest łatwość jego obliczenia na podstawie zależności (2.4):

$$i = -(h + k) \quad (2.4)$$

2.3. Sieć odwrotna kryształu

Sieć odwrotna jest to konstrukcja ułatwiająca interpretację obrazów dyfrakcyjnych uzyskiwanych m.in. za pomocą metod krystalografii rentgenowskiej. Upraszcza ona przeprowadzanie obliczeń, które bez jej użycia wymagałyby stosowania skomplikowanych przekształceń geometrycznych i trygonometrycznych. Osie krystalograficzne przestrzeni sieci odwrotnej oznaczają się za pomocą symboli X^* , Y^* , Z^* , natomiast stałe sieciowe przy pomocy

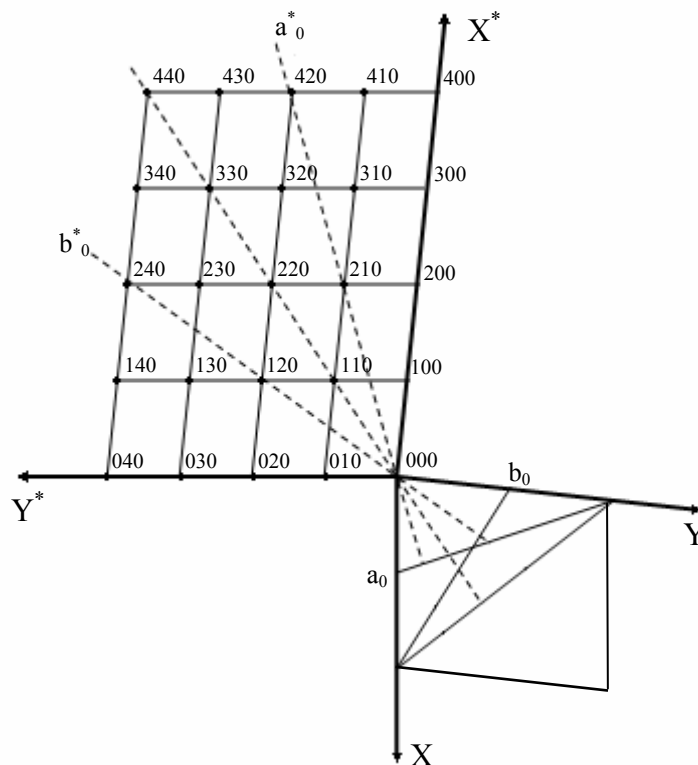
symboli a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* .

2.3.1. Konstrukcja geometryczna

Sieć odwrotną geometrycznie tworzy się w następujący sposób [11]. Z dowolnego węzła sieci rzeczywistej, który przyjmujemy za początek układu współrzędnych, prowadzimy normalne do wszystkich płaszczyzn sieciowych. Następnie wzdłuż normalnych odkłada się punkty położone w odległościach r_{hkl} od węzła (000) równych:

$$r_{hkl} = n \frac{1}{d_{hkl}}. \quad (2.5)$$

Otrzymujemy w ten sposób punkty, które są periodycznie ułożone w przestrzeni i tworzą trójwymiarową sieć. Sieć tę nazywamy siecią odwrotną.



Rys. 2.3. Konstrukcja geometryczna sieci odwrotnej kryształu [11].

Z konstrukcji sieci odwrotnej wynika, że odległości międzypłaszczyznowe w sieci odwrotnej równe są odwrotności odległości analogicznych płaszczyzn w sieci prostej.

$$|\mathbf{a}^*| = \frac{1}{d_{(100)}} \quad |\mathbf{b}^*| = \frac{1}{d_{(010)}} \quad |\mathbf{c}^*| = \frac{1}{d_{(001)}} \quad (2.6)$$

Dodatkowo każdej rodzinie płaszczyzn sieciowych (hkl) sieci rzeczywistej odpowiada węzeł o wskaźnikach hkl w sieci odwrotnej.

2.3.2. Równanie Bragga w sieci odwrotnej

Sieć odwrotna może być także użyta do interpretacji geometrycznej warunków dyfrakcji [11,12]. Monochromatyczne wiązki promieni padających i ugiętych na kryształach zostają opisane wektorami falowymi \mathbf{k}_0, \mathbf{k} , których długość wynosi:

$$|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}| = \frac{1}{\lambda}, \quad (2.7)$$

a kierunki są zgodne z kierunkiem rozchodzenia się promienia. Różnicę tych wektorów nazywamy wektorem dyfrakcji,

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0. \quad (2.8)$$

Równanie Lauego dla osi krystalograficznej X można zapisać jako:

$$(\lambda^{-1} \cos \alpha - \lambda^{-1} \cos \alpha_0) a_0 = h. \quad (2.9)$$

Mnożenie długości wektora przez cosinus kąta zawartego między tym wektorem a osią oznacza rzut prostopadły na tę oś. Stąd otrzymuje się postać:

$$(k_{\perp}^x - k_{0\perp}^x) a_0 = \Delta k_{\perp}^x a_0 = h. \quad (2.10)$$

Mnożenie rzutu prostopadłego wektora przez jednostkę osiową jest jednoznaczne z wyznaczeniem współrzędnej w przestrzeni sieci odwrotnej. Analogiczne rozważania dla pozostałych dwóch osi pokazują, że wektor dyfrakcji ma w przestrzeni odwrotnej całkowite współrzędne h, k, l , czyli:

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \Delta \mathbf{k} = h \mathbf{a}_0^* + k \mathbf{b}_0^* + l \mathbf{c}_0^* = \mathbf{r}^*. \quad (2.11)$$

Zależność (2.11) stanowi wektorową postać równania Lauego. Równanie Lauego jest równoważne z równaniem Bragga. Ponieważ wektor dyfrakcji $\Delta \mathbf{k}$ jest równy \mathbf{r}^* , więc:

$$|\Delta \mathbf{k}| = |\mathbf{r}^*| = \frac{1}{d}. \quad (2.12)$$

Ponieważ kąt między wektorem \mathbf{k} a \mathbf{k}_0 jest kątem ugięcia 2Θ , a długość wektora dyfrakcji wynosi $2 \sin \Theta / \lambda$ (rys. 2.4) stąd:

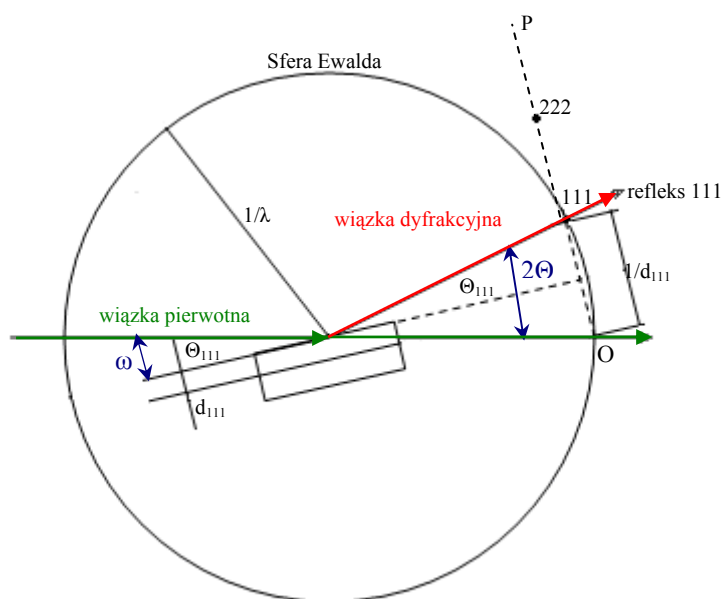
$$\frac{2 \sin \Theta}{\lambda} = \frac{1}{d}, \quad (2.13)$$

co prowadzi do równania Bragga:

$$2d \sin \Theta = \lambda. \quad (2.14)$$

Wektorowe równanie Lauego umożliwia prostą geometryczną interpretację warunku dyfrakcji, nazywaną konstrukcją Ewalda. Zarówno wektory falowe wiązki padającej na kryształ, jak i wszystkich wiązek ugiętych mają jednakową długość $1/\lambda$, różnią się tylko kierunkiem. Jeżeli początki tych wektorów umieścimy w jednym punkcie, to końce wszystkich wektorów falowych wiązek ugiętych będą leżały na powierzchni sfery o promieniu $1/\lambda$. Sferę tę nazywamy sferą Ewalda. Jeżeli na sferę Ewalda nałożymy sieć

odwrotną w taki sposób, aby jej początek znajdował się w punkcie przebicia sfery przez koniec wektora wiązki padającej, to zgodnie ze wzorem (2.11) dyfrakcja zajdzie tylko wówczas, gdy przynajmniej jeszcze jeden węzeł sieci odwrotnej znajdzie się na sferze. Obrót monokryształu powoduje, że takiemu samemu obrotowi ulega sprzężona z nim sieć odwrotna. W wyniku tego kolejne węzły sieci odwrotnej nasuwają się na sferę Ewalda. W rezultacie otrzymujemy kolejno refleksy wyższych rzędów.



Rys. 2.4. Interpretacja geometryczna dyfrakcji za pomocą sfery Ewalda i sieci odwrotnej [11].

2.3.3. Właściwości sieci odwrotnej

Sieć odwrotna posiada następujące właściwości:

1. Sieć odwrotna jest jednoznacznie określona przez rozmiary i kształt komórki elementarnej sieci rzeczywistej, nie zależy od położenia atomów w komórce elementarnej sieci rzeczywistej.
2. Niezależnie od wyboru wektorów \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , sieć odwrotna w sposób całkowicie jednoznaczny odpowiada sieci rzeczywistej.
3. Sieć rzeczywista jest siecią odwrotną względem swojej sieci odwrotnej.

$$\mathbf{c} = (\mathbf{c}^*)^* \quad (2.15)$$

4. Objętość komórki elementarnej sieci odwrotnej jest równa odwrotności objętości komórki elementarnej sieci rzeczywistej.

$$V^*V = 1 \quad (2.16)$$

5. Układ krystalograficzny sieci odwrotnej jest zawsze taki sam jak układ krystalograficzny jej sieci rzeczywistej.

6. Punktowa grupa symetrii sieci odwrotnej jest taka sama jak punktowa grupa symetrii sieci rzeczywistej.

7. Wskaźniki węzłów leżących w dowolnej płaszczyźnie sieci odwrotnej przechodzącej przez węzeł (000) są wskaźnikami (lub wielokrotnościami) tych płaszczyzn sieciowych sieci rzeczywistej, do których normalne leżą w danej płaszczyźnie sieci odwrotnej.

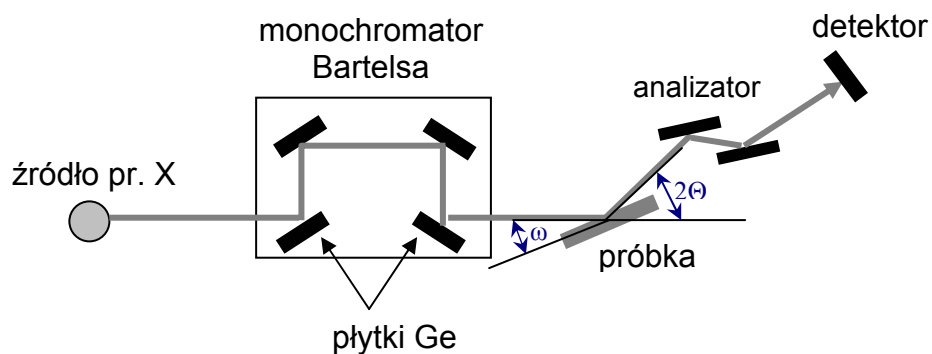
2.4. Pomiary mapy węzłów sieci odwrotnej kryształu

Klasyczne metody dyfrakcji to rentgenografia, neutronografia i elektronografia [13]. Różnią się one między sobą m.in. siłą oddziaływania na ciało stałe, możliwościami obserwacji ciał rozdrobnionych czy możliwością określenia położenia atomów w sieci [14]. Mimo różnic trzy wymienione powyżej metody posługują się tym samym aparatem matematycznym.

W niniejszej pracy badania prowadzone są przy użyciu metod dyfrakcji rentgenowskiej.

2.4.1. Układ pomiarowy

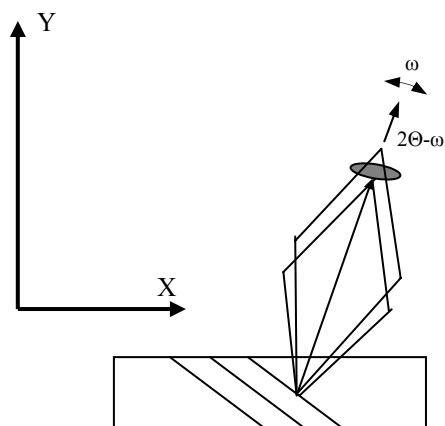
Pomiary strukturalne warstw wykonywano wykorzystując dyfraktometr rentgenowski MRD (*Materials Research Diffractometr*) firmy Philips w konfiguracji optyki wysokorozdzielczej. Do pomiarów zastosowano lampę ze źródłem punktowym i anodę Cu o mocy maksymalnej 2 kW. W optyce wysokorozdzielczej w torze wiązki pierwotnej umieszczony jest monochromator Bartelsa w postaci czterech płytek germanowych ustawionych w odbiciu wiązki padającej płaszczyzną (220) lub (440). Dzięki temu uzyskuje się monochromatyczność wiązki $K_{\alpha 1}$ na poziomie $\Delta\lambda/\lambda = 2,3 \cdot 10^{-5}$ oraz rozbieżności kątowej $\Delta\Theta = 12''$ dla ustawienia (220) i $\Delta\Theta = 5''$ dla (440). W torze wiązki dyfrakcyjnej stosuje się szerokie okno przed detektorem przy pomiarze krzywych odbić lub analizator dwukrystaliczny (Ge (220)) dający szczelinę pomiarową $\Delta 2\Theta = 12''$ [15].



Rys. 2.5. Optyka wiązki wysokorozdzielczej (*ang. high resolution optics – triple axis*) [15].

2.4.2. Sposób pomiaru mapy węzła sieci odwrotnej

Pomiar mapy węzła nie odbywa się bezpośrednio w przestrzeni sieci odwrotnej, ale przez skanowanie węzła wiązką rentgenowską wzdłuż osi X , Y sieci odwrotnej. Pomiar odbywa się w trybie 2θ - ω/ω . Polega on na sprzężonej zmianie kąta 2θ z kątem ω (rys. 2.5), z jednoczesnym przesuwem każdego następnego kroku pomiarowego dodatkowo o kąt ω . Przebieg pomiaru wykonanego w ten sposób można zobrazować siecią odwrotną – rys. 2.6.



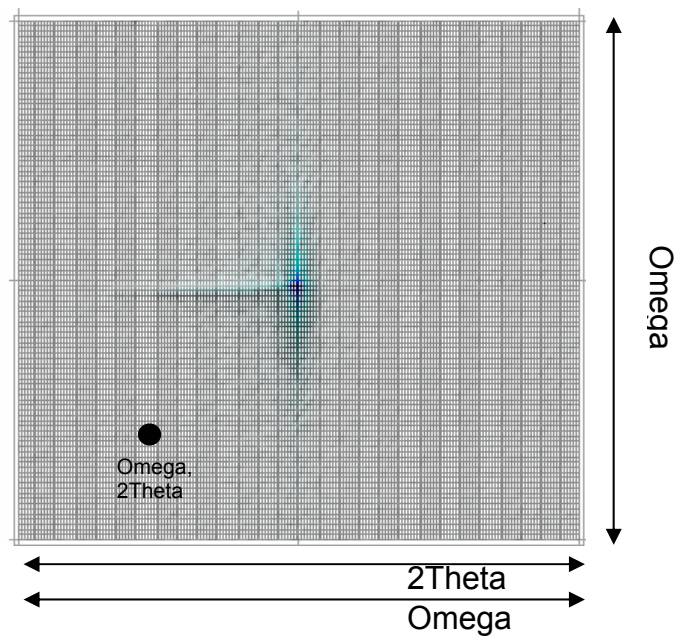
Rys. 2.6. Mapowanie węzła sieci odwrotnej.

Pomiar sprzężony $2\theta-\omega$ w sieci odwrotnej odzwierciedlany jest jako skracanie i wydłużanie wektora wodzącego. Natomiast przesuw o kąt ω (kołysanie kryształem) odnosi się do przesuwu wiązki po węźle. Mapy węzłów sieci odwrotnej mogą być mierzone od płaszczyzn zarówno symetrycznych (równoległych do powierzchni kryształu), dla których zachodzi zależność $\omega = \Theta$, jak i asymetrycznych (nierównoległych do powierzchni kryształu), dla których $\omega \neq \Theta$. W ten sposób z pomiaru otrzymujemy trójwymiarową mapę punktów, z których każdy opisany jest współrzędnymi 2θ i ω (rys. 2.7). Punkty te na podstawie zależności (2.17) i (2.18) są konwertowane do przestrzeni sieci odwrotnej.

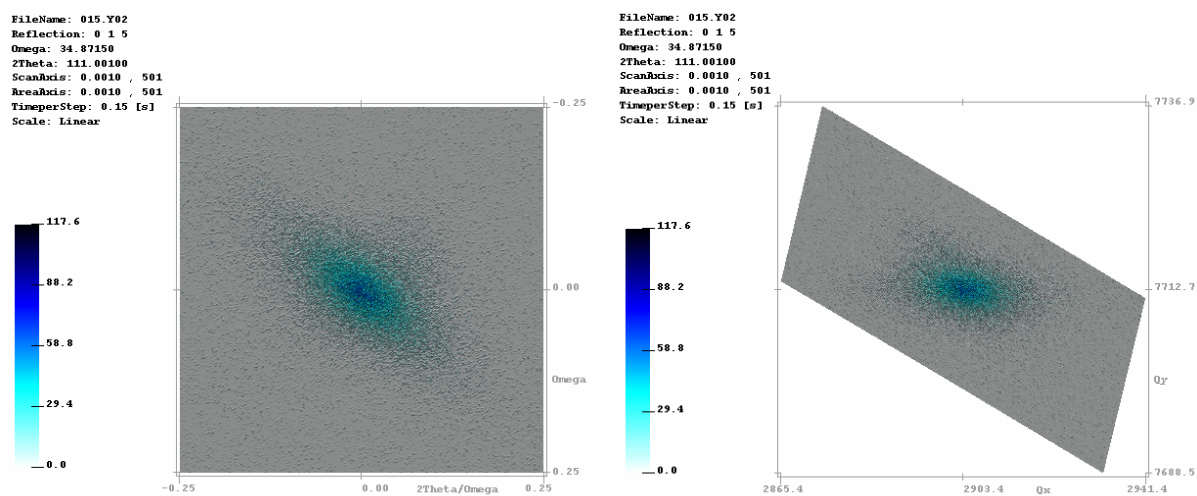
$$X^* = \sin(\omega - \Theta) \cdot \sin(\Theta) \quad (2.17)$$

$$Y^* = \cos(\omega - \Theta) \cdot \sin(\Theta) \quad (2.18)$$

Dzięki zastosowaniu powyższych wzorów otrzymujemy mapę, w której każdy punkt ma współrzędne sieci odwrotnej X, Y (rys. 2.8).



Rys. 2.7. Współrzędne osi dla mapy otrzymanej bezpośrednio z pomiaru.



a)

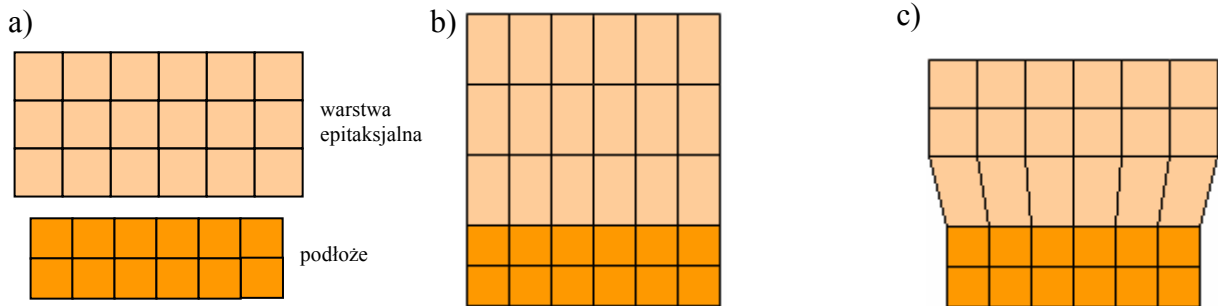
b)

Rys. 2.8. Transformacja przestrzeni sieci prostej a) do przestrzeni sieci odwrotnej b).

3. Niedopasowane sieciowo warstwy epitaksjalne i metody ich charakteryzacji strukturalnej

3.1. Warstwy epitaksjalne azotków $A^{III}-N$

Niedopasowanie parametrów sieciowych komórek elementarnych warstwy i podłoża jest częstym problemem technologicznym. Występuje ono najczęściej w procesach heteroepitaksji – wytwarzania warstw na podłożu o innej stałej sieciowej niż tworzona warstwa (warstwy (Ga,In,Al)N/szafir) lub w procesach epitaksji warstw domieszkowanych – gdzie następuje zastępowanie atomów sieci atomami obcymi. Efektem niedopasowania jest deformacja sieci krystalicznej warstwy epitaksjalnej. W procesie epitaksji podłoże wymusza na nakładanej warstwie strukturę krystaliczną [16].



Rys. 3.1. Epitaksja warstwy niedopasowanej; a) warstwy niezależne od siebie, b) warstwa naprężona, c) relaksacja warstwy.

Na rys. 3.1 przedstawiono schemat epitaksji warstwy niedopasowanej sieciowo do podłoża, np. $In_xGa_{1-x}As$ na podłożu GaAs. Warstwa $In_xGa_{1-x}As$ istniejąc niezależnie od podłoża ma parametr sieciowy komórki elementarnej dużo większy od parametru sieciowego podłoża GaAs (rys. 3.1a). W procesie epitaksji podłoże wymusza na warstwie $In_xGa_{1-x}As$ strukturę krystaliczną. Wynikiem tego jest zmiana parametrów sieciowych podstawy komórek elementarnych warstwy do wartości, jakie mają komórki podłoża. Mamy wówczas do czynienia z warstwą naprężoną (rys. 3.1b). Warstwy $In_xGa_{1-x}As$ po przekroczeniu pewnej grubości, zwanej grubością krytyczną, zaczynają zmieniać parametr sieciowy do takiego, jaki by miała komórka $In_xGa_{1-x}As$ istniejąc niezależnie. Mówimy wówczas o relaksacji warstwy (rys. 3.1c).

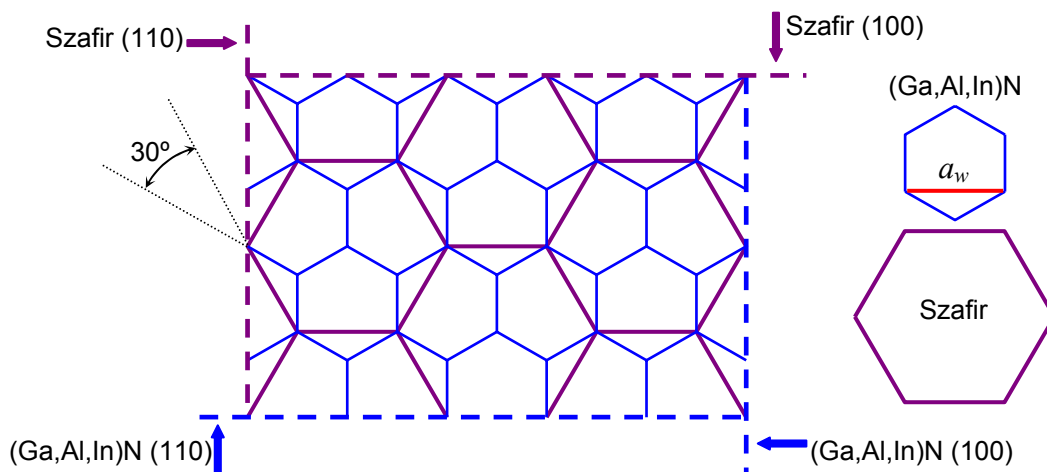
Wartość niedopasowania sieciowego (3.1) wylicza się jako:

$$(a_w - a_p)/a_p [\%] \quad (3.1)$$

gdzie a_w – parametr sieciowy a warstwy, a_p – parametr sieciowy a podłoża.

Przedmiotem badań prezentowanych w niniejszej pracy są warstwy azotkowe III grupy układu okresowego niedopasowane sieciowo takie jak: GaN, AlN, InN, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ oraz $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Najczęściej warstwy te są wytwarzane metodami epitaksji na podłożach szafirowych.

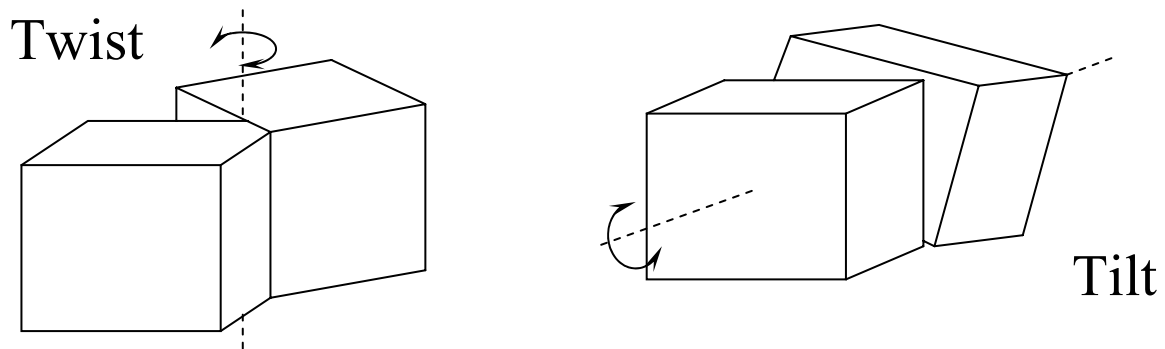
Warstwy GaN krystalizują w układzie heksagonalnym w strukturze wurcytu. Schemat warstwy GaN na podłożu szafirowym przedstawia rys. 3.2.



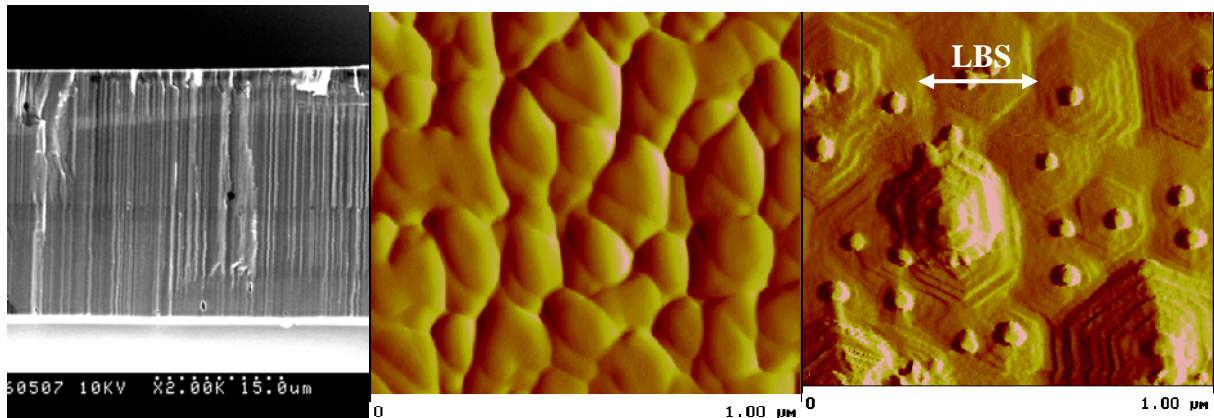
Rys. 3.2. Schemat budowy warstwy GaN na podłożu szafirowym.

Na podłożu szafirowym ($a = 4,758 \text{ \AA}$, $c = 12,991 \text{ \AA}$) osadzana jest warstwa o mniejszym parametrze sieciowym. Parametry komórki elementarnej GaN mają wartości $a = 3,189 \text{ \AA}$, $c = 5,185 \text{ \AA}$. Dodatkowo komórki elementarne warstwy GaN są skręcone względem komórek elementarnych szafiru o kąt 30% w płaszczyźnie XY. Uwzględniając skręcenie warstwy GaN względem podłoża szafirowego (rys. 3.2) parametr a_w warstwy równa się $a_w = \sqrt{3}a_{\text{GaN}} = 5,5252 \text{ \AA}$, a niedopasowanie sieciowe GaN-szafir obliczone na podstawie (3.1)

wynosi 16,1% [17]. To niedopasowanie sieciowe powoduje zaburzenia sieci krystalicznej osadzonej warstwy. Warstwy (Ga,Al,In)N na podłożach szafirowych rosną w postaci monokrystalicznych bloków o wymiarach $10^2 - 10^4 \text{ \AA}$ (LBS – *lateral block size*) na grubość warstwy. Dodatkowo bloki wykazują mozaikę, tj. rozkołysanie, zarówno prostopadłe do warstwy (mozaika twistowa) jak i równoległe (mozaika tiltowa) (rys. 3.3) o wartości od $0,01^\circ$ do $0,3^\circ$ [18]. Bloki krystaliczne oraz mozaikę w rzeczywistych warstwach przedstawiono na rys. 3.4.



Rys. 3.3. Schemat mozaiki bloków GaN.



Rys. 3.4. a) Obraz SEM (WEMiF PWr) przelomu warstwy GaN/szafir z widocznymi blokami krystalicznymi, b) obraz AFM (Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, USA) powierzchni warstwy GaN z widoczną mozaiką warstwy, c) obraz AFM (Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, USA) powierzchni warstwy GaN z widocznymi blokami krystalicznymi.

3.2. Wybrane metody charakteryzacji strukturalnej warstw epitaksjalnych

W literaturze istnieją metody, które można zastosować do charakteryzacji struktur niedopasowanych. Można je podzielić na metody symulujące struktury pod względem zależności fizycznych, leżących u podstaw krystalografii lub analizujące geometryczne właściwości map węzłów sieci odwrotnej lub krzywych odbić.

3.2.1. Analiza teoretyczna profilu linii dyfrakcyjnej

Pierwszą prezentowaną metodą charakteryzacji strukturalnej struktur niedoskonałych jest metoda teoretycznej analizy profilu linii dyfrakcyjnej [19].

W metodzie tej refleks dyfrakcyjny $h(s)$, jaki otrzymujemy z pomiaru, można traktować jako splot czystego profilu $f(t)$ od analizowanej warstwy i profilu aparaturowego $g(s-t)$ (3.2).

$$h(s) = \int_{-\sigma}^{+\sigma} g(s-t)f(t)dt \quad (3.2)$$

$[-\sigma, +\sigma]$ - przedział kątowy, w którym analizowany jest refleks.

Zakłada się, że warstwa zbudowana jest z bloków o tym samym kształcie, ale mających różne wymiary o gęstości rozkładu prawdopodobieństwa p . Wówczas czysty refleks (3.3) będzie sumą czystych profili pochodzących od wszystkich bloków krystalicznych oświetlonych wiązką.

$$f(s) = \int_0^N \Phi(n,s)p(n)dn \quad (3.3)$$

gdzie $\Phi(n,s)$ – odwrotna transformata Fouriera funkcji autokorelacji opisujących kształt bloków krystalicznych, których ilość o danym wymiarze określa liczba n , N – tak duża liczba, że $p(n) = 0$ dla $n > N$.

Jak pokazano w [20-24] profil kątowy wiązki dyfrakcyjnej pochodzącej od warstwy składającej się z bloków monokrystalicznych w małym otoczeniu kąta Bragga może być interpretowany jako:

$$f(s) = \int_{-\sigma}^{+\sigma} \left[\int_0^N \Phi(n, s-t) p(n) dn \right] r(t) dt \quad (3.4)$$

lub

$$f(s) = \int_{-\sigma}^{+\sigma} \left[\int_0^N \Psi(n, s-t) v(n) dn \right] r(t) dt \quad (3.5)$$

gdzie

$p(n)$ – gęstość rozkładu bloków krystalicznych ważonych liczbowo,

$v(n)$ – gęstość rozkładu bloków krystalicznych ważonych objętościowo – $v(n) = p(n)n^3$,

$r(s)$ – gęstość rozkładu naprężeń II rodzaju w sieci krystalicznej (określona przez względną zmiany parametru sieciowego w stosunku do wartości średniej).

Funkcje rozkładu wielkości bloków $p(n)$ i $v(n)$ mogą być interpretowane jako gęstość prawdopodobieństwa znalezienia bloku krystalicznego w warstwie o założonych wymiarach. Podobnie funkcja rozkładu naprężeń $r(t)$ może być interpretowana jako gęstość rozkładu prawdopodobieństwa znalezienia bloku krystalicznego, w którym odległość międzypłaszczyznowa d (w analizowanym kierunku) różni się o wartość równą $t \cdot d \cdot \text{ctg}(\Theta_0)$ od wartości średniej $t = \Theta - \Theta_0$, (Θ_0 - kąt Bragga). Metodę rozwiązywania równań (3.4) i (3.5) prezentuje Kojdecki w pracach [20,21].

3.2.2. Metoda Holy'ego

Metoda Holy'ego bazuje na statystycznej dynamicznej teorii dyfrakcji opracowanej po raz pierwszy przez Kato [25,26]. Holy [27] w swoich rozważaniach koncentrował się na charakteryzacji warstw ZnTe przy użyciu krzywych odbić oraz map sieci odwrotnej. Model ten bazuje na zjawiskach fizycznych i rozpraszaniu wiązki na defektach w warstwie. Teoria rozpraszania zakłada, że intensywność punktu mapy wyrażona jest za pomocą zależności:

$$I(q) = \text{const} \int_V d^3 r \int_V d^3 r' e^{-iq(r-r')} e^{-T(r,r')} \quad (3.6)$$

gdzie

$$T(r, r') = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \int_S d^2 r''_{\parallel} \left[1 - e^{-ih(u_{\alpha}(r_{\parallel}-r''_{\parallel}, z) - u_{\alpha}(r'_{\parallel}-r''_{\parallel}, z))} \right] \quad (3.7)$$

jest funkcją korelacji deformacji powierzchni, ρ_{α} jest gęstością dyslokacji typu α , $u_{\alpha}(r_{\parallel}, z)$ jest przesunięciem w punkcie $r=(r_{\parallel}, z)$ dyslokacji typu α przecinającej powierzchnię próbki w osi $(0,0,0)$. W wyniku symulacji otrzymujemy mapy węzłów sieci odwrotnej, na podstawie których możemy wnioskować o dyslokacjach w strukturze.

Niestety, komplikacja i złożoność metody uniemożliwia jej szersze stosowanie, gdyż modele wychodzące z głębokiej fizyki zjawisk budowane są dla ściśle określonych struktur.

3.2.3. Metoda Metzgera

Metoda ta wykorzystuje krzywe odbić struktur krystalizujących w układzie heksagonalnym. Polega ona na pomiarze trzech refleksów od płaszczyzn (00.2) , (00.4) , (00.6) [7], a następnie wyznaczeniu szerokości połówkowych krzywych oraz położenia refleksów na osiach pomiarowych - Ω i 2θ . Posiadając te parametry krzywych otrzymuje się trzy zestawy współrzędnych pozwalające na wyznaczenie w odpowiednim układzie współrzędnych funkcji, którą możemy zaaprosymować prostą. Na podstawie współczynnika kierunkowego oraz punktu przecięcia się z osią Y wyznaczamy odpowiednie parametry struktury [8].

Zastosowanie tej metody pozwala na wyznaczenie wielkości bloków krystalicznych (lateralnej długości koherencji fali) mierzonej równolegle do warstwy - L_{\parallel} , mozaiki bloków równoległej do powierzchni warstwy (tiltu), naprężenia mierzonego prostopadle - ε_{\perp} i wielkości bloków krystalicznych (lateralnej długości koherencji fali) mierzonej prostopadle do warstwy - L_{\perp} .

Dla krzywych mierzonych w trybie *Omega* punkty położone na osi Y mają współrzędną $\frac{\sin(\Theta)}{\lambda} \cdot FWHM\omega$, natomiast współrzędna X tych punktów ma wartość $\frac{\sin(\Theta)}{\lambda}$.

Korzystając z zależności (3.8) i (3.9) wylicza się odpowiednie parametry struktury [8].

$$L_{\parallel} = \frac{0,9}{2 \cdot y_0}, \quad (3.8)$$

$$tilt = \text{wsp. } a, \quad (3.9)$$

gdzie:

y_0 – miejsce przecięcia z osią Y, *wsp. a* – współczynnik kierunkowy prostej.

Dla krzywych uzyskanych w trybie $\Theta/2\Theta$ współrzędna Y ma postać $\frac{\cos(\Theta)}{\lambda}$,

a parametry struktury wyliczane są na podstawie następujących zależności [8]:

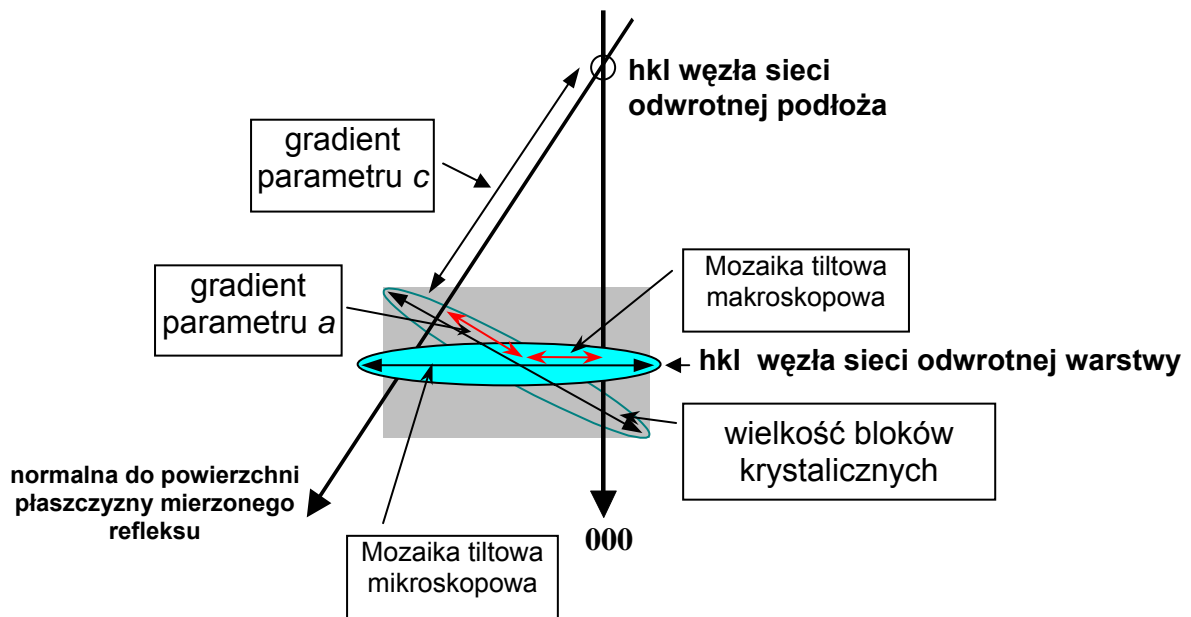
$$L_{\perp} = \frac{0,9}{2 \cdot y_0} \quad (3.10)$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{\text{wsp. } a}{4} \quad (3.11)$$

Jest to sposób pozwalający wyznaczyć pewne parametry struktury przy niewielkiej liczbie pomiarów. Jej ograniczeniem jest to, że bazuje na refleksie (00.6), którego dokładność wyznaczenia położenia oraz szerokości połówkowej ma istotny wpływ na parametry struktury. Tymczasem refleks (00.6) ma z reguły bardzo małą intensywność i wymaga bardzo długiego czasu pomiaru w celu uzyskania możliwie gładkiej krzywej. Przy braku gładkości krzywej pomiar szerokości połówkowej może być zafałszowany i zależny od sposobu aproksymacji krzywej, a co za tym idzie wyznaczone parametry struktury są obarczone błędem.

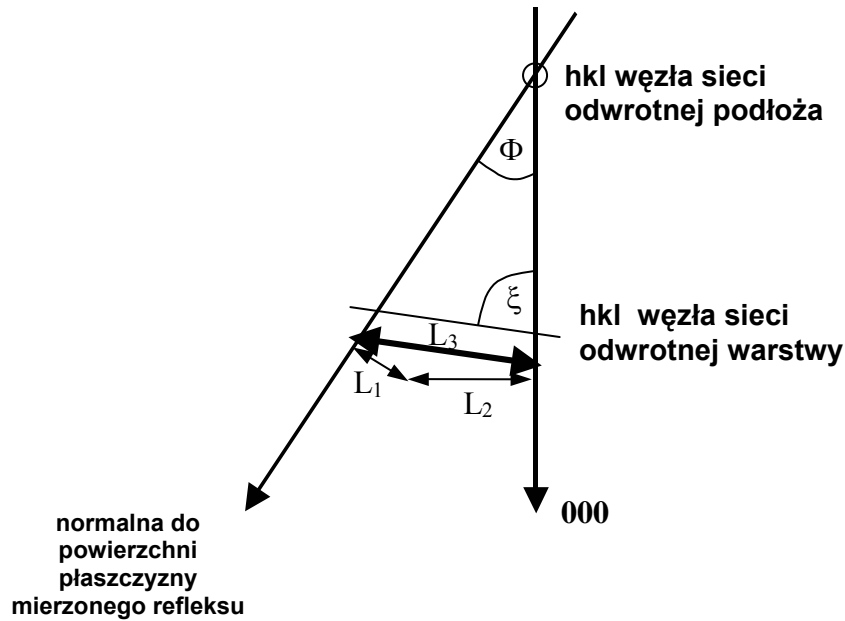
3.2.4. Metoda Fewstera

Przedmiotem metody opracowanej przez Fewstera [5,6] są mapy węzłów sieci odwrotnej i wpływ parametrów struktury na kształt węzła takiej sieci. Schemat wpływu parametrów warstwy na kształt refleksu przedstawia rys. 3.5.



Rys. 3.5. Schemat wpływu parametrów warstw na kształt mapy węzła sieci odwrotnej.

W celu wyznaczenia parametrów warstwy potrzebne są dwa refleksy: symetryczny (004) od płaszczyzny równoległej do powierzchni próbki oraz asymetryczny (115) od płaszczyzny skośnej do powierzchni próbki.



Rys. 3.6. Schemat rozkładu rozpraszania w przestrzeni dyfrakcyjnej oraz długości L_3 i kąty potrzebne do separacji mikroskopowej mozaiki tiltowej (L_2) i wielkości bloków krystalicznych (L_1) dla refleksu.

Na rys. 3.5 można zaobserwować, że na profil refleksu wpływają dwa czynniki – mikroskopowa mozaika tiltowa oraz wielkość bloków krystalicznych. Ponieważ obserwowany kształt może być zaaprosymowany elipsą to z prostych zależności trygonometrycznych oraz z rys. 3.6 stosunek tych dwóch wpływów jest dany jako:

$$\frac{\text{wielkość - bloków - krystalicznych}}{\text{mikroskopowa - mozaika - tiltowa}} = \frac{L_1}{L_2} = -\frac{\cos \xi}{\cos(\phi - \xi)}. \quad (3.12)$$

Równocześnie

$$\frac{L_3}{L_1} = \frac{\sin(\phi)}{\cos(\xi)}. \quad (3.13)$$

Z tych relacji zależności dla L_1 i L_2 można przedstawić jako wielkości związane z kątem padania wiązki ω . Wartość wielkości bloków krystalicznych można wyznaczyć jako $(\Delta s_x)^{-1}$ z zależności na współrzędne punktów w przestrzeni sieci odwrotnej (3.14) [5]:

$$(\Delta s_z, \Delta s_x) = \frac{1}{\lambda} (\cos[2\omega' - \omega](\Delta[2\omega'] - \Delta[\omega]) + \cos \omega \Delta \omega), (\sin[2\omega' - \omega](\Delta 2\omega' - \Delta \omega) - \sin \omega \Delta \omega) \quad (3.14)$$

gdzie:

ω – kąt padania wiązki, ω' - kąt Θ Bragga.

oraz:

$$\Delta \omega_{L_1} = L_1 (\cos \phi + \sin \phi \tan \theta), \quad (3.15)$$

$$\Delta(2\omega')_{L_1} = \frac{L_1 \sin \phi}{\cos \theta}. \quad (3.16)$$

W efekcie mikroskopowa mozaika tiltowa jest równa:

$$\Delta \omega_{L_2} = L_2. \quad (3.17)$$

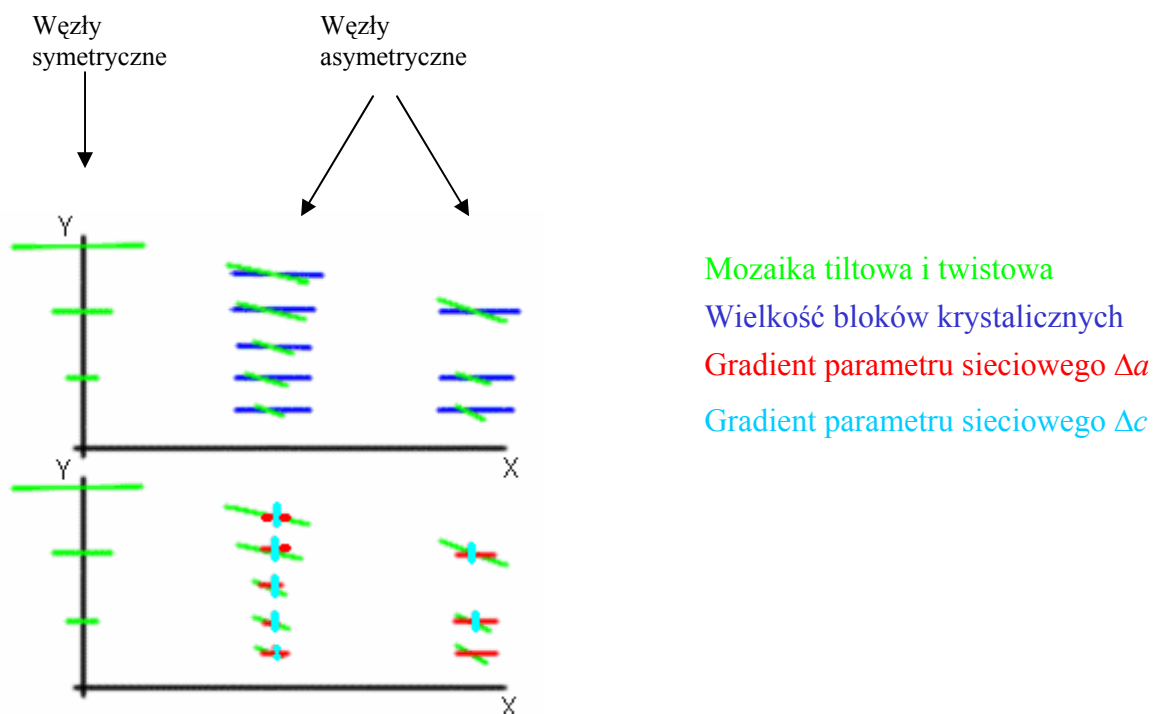
Zatem wszystkie parametry pokazane na rys. 3.5 mogą zostać wyznaczone dzięki kombinacji map sieci odwrotnej.

Metoda ta wydaje się być prosta w użyciu i nie wymaga dużej ilości pomiarów. Niestety, w toku jej praktycznego wykorzystania okazało się, że wyniki uzyskiwane dzięki niej mogą nie zgadzać się z rzeczywistymi parametrami struktury. Powoduje to konieczność potwierdzenia wyników innymi metodami, co w przypadku $A^{\text{III}} - N$ powoduje problemy z ich weryfikacją.

4. Opis opracowanego modelu struktury

4.1. Założenia

W rozdziale 3 dokonano przeglądu literaturowego sposobów charakteryzacji strukturalnej warstw szerokopasmowych o dużym niedopasowaniu do podłoża. Pokazano, że metod tych nie można prosto zastosować do badania wszystkich warstw epitaksjalnych azotków A^{III}-N. Niekiedy też otrzymywane dzięki nim parametry strukturalne mogą być niejednoznaczne lub obarczone zbyt dużym błędem. Znajomość metod bazujących na geometrii węzłów sieci odwrotnej oraz wiedza na temat jakościowego wpływu parametrów struktury na kształt węzła (rys. 4.1) [28] pozwalają postawić tezę, że **możliwe jest opracowanie metody umożliwiającej wyznaczenie wielu parametrów struktur azotkowych o dużym niedopasowaniu sieciowym w oparciu o geometrię węzła sieci odwrotnej**. Zadaniem niniejszego rozdziału jest szczegółowa analiza modelu struktury opracowanego w oparciu o symulację węzła sieci odwrotnej kryształu [29].



Rys. 4.1. Wpływ parametrów struktury na poszerzenie węzła w przestrzeni sieci odwrotnej kryształu [28].

Model opracowano w oparciu o wiedzę na temat jakościowego wpływu parametrów struktury na kształt węzła w przestrzeni sieci odwrotnej. Kształt węzłów kryształów doskonałych i prawie doskonałych jest okręgiem o średnicy pojedynczych sekund kątowych. Defekty warstwy powodują jego deformację. Dla struktur niedoskonałych, takich jak warstwy azotków $A^{III}-N$, wpływ parametrów struktury objawia się w sposób przedstawiony na rys. 4.1. Wynika z niego, że dla refleksów symetrycznych zmozaikowanie warstwy prowadzi do poszerzenia węzłów wzdłuż osi X przestrzeni sieci odwrotnej, natomiast dla refleksów asymetrycznych powoduje skrócenie refleksu. Gradient parametru sieciowego Δa oraz parametr, jakim jest wielkość bloków krystalicznych wpływają na poszerzanie się węzłów asymetrycznych równoległe do osi X. Gradient parametru sieciowego Δc poszerza refleksy asymetryczne równoległe do osi Y przestrzeni sieci odwrotnej [28]. Według wiedzy autora w literaturze istnieją jedynie informacje jakościowe na temat gradientu parametrów sieciowych warstw azotkowych. Wartość gradientów dla cienkich warstw GaAs została oszacowana i wynosi maksymalnie 0,1% wartości stałej sieci [30].

Opracowany model oparto na następujące założeniach:

1. Symulację prowadzi się dla struktur krystalicznych należących do układu heksagonalnego.
2. Struktura krystaliczna składa się z krystalitów (bloków krystalicznych).
3. Krystality są elementarnymi składnikami modelu.
4. Każdy krystalit zachowuje się w procesie dyfrakcji jak autonomiczna struktura krystaliczna.
5. Objętość komórki elementarnej jest stała; zwiększenie parametru sieciowego a pociąga za sobą proporcjonalne zmniejszenie się parametru c .
6. Krystality wykazują odchylenia kątowe od normalnej do podłoża (mozaika tiltowa).
7. Wysokość krystalitów jest dużo większa od ich szerokości, czyli grubość struktury jest dużo większa od szerokości bloków krystalicznych mierzonych równoległe do warstwy
8. W strukturze występuje gradient parametrów sieciowych a i c .
9. Intensywność elementarnych refleksów składowych pochodzących od takich samych bloków (mających taką samą wartość parametrów sieciowych, ich szerokości i wartości mozaiki) jest funkcją o rozkładzie normalnym.

10. Źródło promieni rentgenowskich jest idealnie monochromatyczne (w stosowanej aparaturze, przy promieniowaniu Cu $K_{\alpha 1}$, $\lambda = 1,540597 \text{ \AA}$).

Powyższe założenia pozwoliły zrezygnować ze złożonych teorii analizy profilu linii dyfrakcyjnej i dynamicznej teorii dyfrakcji, opisanych w pracach [31-33].

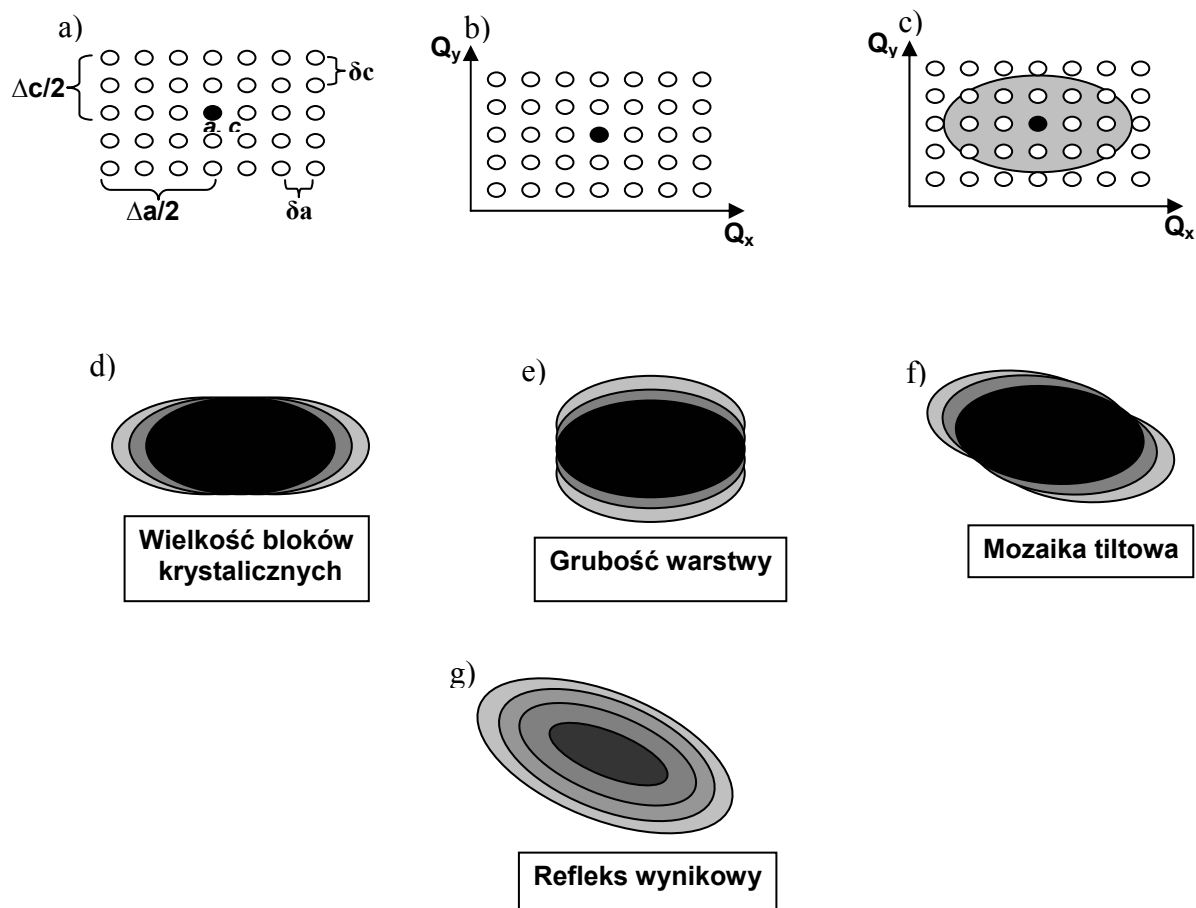
4.2. Parametry strukturalne warstw uwzględnione w modelowaniu warstwy rzeczywistej

Parametry struktury, jakie zostały uwzględnione w procesie modelowania, są jednymi z podstawowych w badaniu jakości struktury azotkowej na szafirze. Poza podstawowymi parametrami sieciowymi a i c komórki elementarnej, odzwierciedlającymi na mapie położenie środka refleksu w przestrzeni, uwzględniono ich gradienty objawiające się poszerzeniem węzła na mapach sieci odwrotnej X dla gradientu a i Y dla gradientu parametru c . Warstwy (In,Ga,Al)N nie są typowymi warstwami monokrystalicznymi, gdyż ich wzrost przebiega w postaci kolumn (rys. 3.4). Dlatego wielkość bloków krystalicznych w kierunku lateralnym to następny parametr uwzględniony w modelu.

Kolumny warstwy (In,Ga,Al)N dodatkowo ulegają rozkołysaniu – zjawisko to nazywane jest mozaiką warstwy (rys. 3.4). W modelu został uwzględniony jeden typ mozaiki – mozaika tiltowa, ponieważ wielkość mozaiki twistowej zawarta jest w krzywych odbicia otrzymanych od płaszczyzn prostopadłych do powierzchni warstwy, np. (01.0) [34]. W modelu został także uwzględniony parametr struktury, jakim jest grubość warstwy, co uwidacznia się przez jego wpływ na rozmycie refleksu w kierunku Y przestrzeni sieci odwrotnej.

4.3. Schemat budowy modelu

Modelowanie struktury z wykorzystaniem węzłów sieci odwrotnej przebiega zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 4.2. Spełnione przy tym muszą być założenia modelu (rozd. 4.1).



Rys. 4.2. Schemat procesu modelowania węzła sieci odwrotnej.

W pierwszym etapie symulacji struktury tworzona jest macierz punktów uwzględniająca wartości parametrów sieciowych warstwy oraz założony gradient parametrów a i c . Macierz ta zawiera wartości w przedziale $a \pm \Delta a/2$, $c \pm \Delta c/2$ - rys. 4.2a. Następnie, na podstawie założonych wartości parametrów sieciowych oraz ich gradientów, każdy punkt macierzy transformowany jest do przestrzeni sieci odwrotnej. Dzięki temu otrzymywana jest macierz współrzędnych punktów w przestrzeni sieci odwrotnej – rys 4.2b. Kolejnym etapem jest wpisanie refleksu teoretycznego w obszar przestrzeni ograniczony przez wielkość gradientu parametrów sieciowych wyliczony w kroku poprzednim. Intensywność powstałego refleksu jest funkcją o rozkładzie normalnym – rys. 4.2c. Po utworzeniu podstawowego refleksu, kolejno uwzględnia się wpływ różnych parametrów struktury, tj. wielkości bloków krystalicznych, grubości warstwy, wielkości mozaiki tiltowej przez wyliczenie poszerzenia

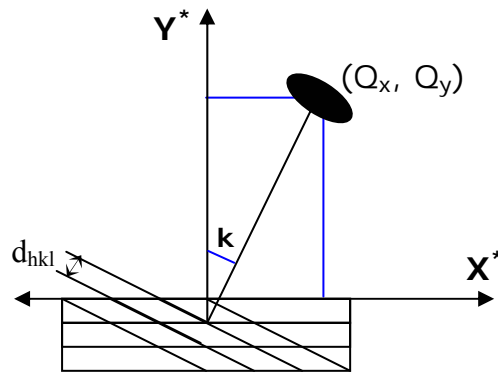
połówkowego oraz wielkości skrócenia refleksu. Odbywa się to przez nakładanie na siebie teoretycznych refleksów składowych – rys. 4.2d,e,f. Efektem finalnym jest kształt węzła sieci odwrotnej warstwy, jaki powinien być uzyskany przy pomiarze warstwy o zadanych parametrach – rys. 4.2g.

4.4. Sposób transformacji modelu w program komputerowy

W punkcie 4.3 przedstawiono schemat postępowania przy tworzeniu modelowanego refleksu. Każdy etap modelowania opisują następujące operacje.

4.4.1. Przebieg procesu symulacji

W pierwszym etapie tworzenia refleksu, na podstawie założonych wartości parametrów sieciowych komórki elementarnej a i c oraz wskaźników Millera płaszczyzny sieciowej, dla której symulujemy refleks - $h k l$ oraz płaszczyzny równoległej do powierzchni próbki $h' k' l'$ na podstawie wzoru (4.1) obliczany jest kąt k między płaszczyzną $h k l$, a $h' k' l'$, a także odległość międzypłaszczyznowa d_{hkl} (4.2) [11].



Rys. 4.3. Zależności geometryczne w symulowanym refleksie.

$$k = \arccos \left(d_{hkl} \cdot d_{h'k'l'} \cdot \left(\frac{4}{3} \cdot \frac{hh'+kk'+0,5 \cdot (hk'+kh')}{a^2} + \frac{l'l'}{c^2} \right) \right) \quad (4.1)$$

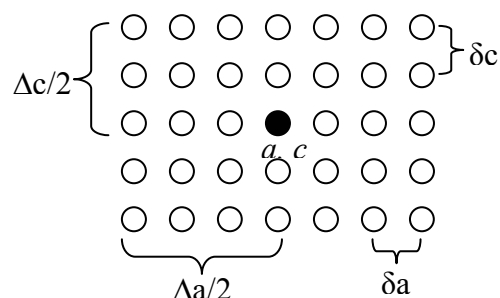
$$d_{hkl} = \left(\frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1/2} \quad (4.2)$$

Następnie, na podstawie wzoru (4.3), wyznaczane są współrzędne środka refleksu w przestrzeni sieci odwrotnej,

$$\begin{pmatrix} Q_x \\ Q_y \end{pmatrix} = \begin{cases} \frac{\lambda}{2 \cdot d_{hkl}} \cdot \cos(90^\circ \pm k) \\ \frac{\lambda}{2 \cdot d_{hkl}} \cdot \sin(90^\circ \pm k) \end{cases} \quad (4.3)$$

gdzie Q_x, Q_y są współrzędnymi w przestrzeni sieci odwrotnej mnożonymi przez współczynnik $\lambda/2$. Takie postępowanie wynika ze specyfiki używanego oprogramowania, w którym współrzędne w przestrzeni sieci odwrotnej są określane w ten sposób. Kąt brany do obliczeń jest dodawany lub odejmowany. Jest to zależne od tego czy symulowany refleks ma mieć współrzędną Q_x dodatnią czy ujemną. Zależne jest to od współczynnika Millera k . Dla wartości $k \geq 0$ wyliczany jest cosinus lub sinus kąta $90^\circ - k$, dla wartości $k < 0$ wyliczana jest wartość dla kąta $90^\circ + k$. Wartości parametrów sieciowych podawane są z dokładnością do 10^{-4} Å. Typowa wartość gradientu parametrów sieciowych dla badanych warstw wynosi od 10^{-4} do 10^{-3} Å, dlatego w oprogramowaniu założono, że Δa i Δc będą mniejsze od $2 \cdot 10^{-2}$ Å.

Z kolei tworzona jest macierz zawierająca wartości parametrów sieciowych a i c pomniejszone i powiększone o założony gradient tych parametrów $a \pm \Delta a/2$ oraz $c \pm \Delta c/2$ - rys. 4.4. Wartość gradientu dzielona jest na 50 części i w związku z tym otrzymujemy macierz o wymiarze 101 na 101 punktów (rys. 4.4, tab. 4.1). Jest to ilość dająca wystarczającą rozdzielczość tworzonego refleksu.

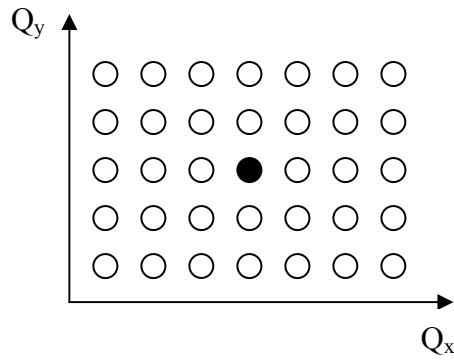


Rys. 4.4. Schemat budowy macierzy gradientów parametrów sieciowych.

$\begin{matrix} x \\ y \end{matrix}$	1	...	51	...	101
1	$a - \Delta a$ $c - \Delta c$	$a - m \cdot \delta a$ $c - \Delta c$	a $c - \Delta c$	$a - m \cdot \delta a$ $c - \Delta c$	$a + \Delta a$ $c - \Delta c$
...	...	$a - m \cdot \delta a$ $c - n \cdot \delta c$...	$a + m \cdot \delta a$ $c - n \cdot \delta c$...
51	$a - \Delta a$ c	$a - m \cdot \delta a$ c	a c	$a + m \cdot \delta a$ c	$a + \Delta a$ c
...	...	$a - m \cdot \delta a$ $c + n \cdot \delta c$...	$a + m \cdot \delta a$ $c + n \cdot \delta c$...
101	$a - \Delta a$ $c + \Delta c$	$a - m \cdot \delta a$ $c + \Delta c$	a $c + \Delta c$	$a + m \cdot \delta a$ $c + \Delta c$	$a + \Delta a$ $c + \Delta c$

Tab. 4.1. Macierz wartości parametrów sieciowych.

Podobnie jak dla założonych parametrów a i c , dla których wyznaczone zostały współrzędne w przestrzeni sieci odwrotnej, tak dla każdego punktu macierzy zawierającej wartości parametrów sieciowych obliczamy jego pozycję w przestrzeni (rys. 4.5, tab. 4.2). Dzięki temu w przestrzeni sieci odwrotnej uzyskujemy powierzchnię, jaką będzie zajmował tworzony refleks.



Rys. 4.5. Macierz uzmiennionych parametrów sieciowych w przestrzeni sieci odwrotnej.

	$a - \Delta a$	$a - m \cdot \delta a$	a	$a - m \cdot \delta a$	$a + \Delta a$
$c - \Delta c$	Q_{x1}, Q_{y1}		Q_{x51}, Q_{y1}		Q_{x101}, Q_{y1}
$c - n \cdot \delta c$		Q_{xm}, Q_{yn}		Q_{xm}, Q_{yn}	
c	Q_{x1}, Q_{y51}		Q_{x51}, Q_{y51}		Q_{x101}, Q_{y51}
$c + n \cdot \delta c$		Q_{xm}, Q_{yn}		Q_{xm}, Q_{yn}	
$c + \Delta c$	Q_{x1}, Q_{y101}		Q_{x51}, Q_{y101}		Q_{x101}, Q_{y101}

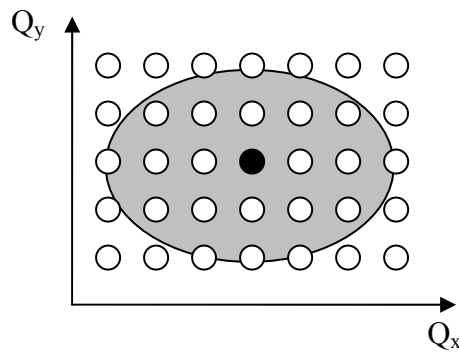
Tab. 4.2. Macierz wartości parametrów sieciowych.

Po wyznaczeniu współrzędnych symulowanego węzła można analizować wartości ich intensywności. Nie interesuje nas przy tym dokładna wartość intensywności refleksu, lecz jej wpływ na kształt węzła. Dlatego zakłada się, że intensywność refleksu ma rozkład normalny, a wartości wyliczane na podstawie wzoru (4.4) są normalizowane do wartości 1.

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (4.4)$$

gdzie σ dobrano w procesie kalibracji modelu tak, że $\sigma = 0,9$, wartość średnia μ wynosi 0, zaś x przyjmuje wartości z przedziału $\langle 0, 101 \rangle$.

Zakłada się, że mniej prawdopodobne jest otrzymanie refleksu dla wartości skrajnych parametrów sieciowych a i c (współrzędnych Q_x, Q_y) niż dla wartości centralnych. Następnie tworzona jest macierz intensywności w taki sposób, że punkt refleksu o największej intensywności określony jest dla założonych wartości średnich parametrów a i c (tab. 4.3), a intensywność w kierunku brzegów refleksu, która jest iloczynem intensywności dla wartości a i wartości c zanika wraz ze zbliżaniem się do brzegów - rys. 4.6, tab. 4.4.



Rys. 4.6. Schematyczny rysunek rozkładu intensywności wpisany w dyskretną przestrzeń parametrów sieciowych.

1	...	51	...	101
$a - \Delta a$...	a	...	$a + \Delta a$
Q_{x1}	...	Q_{x51}	...	Q_{x101}
0	...	1	...	0
$c - \Delta c$...	c	...	$c - \Delta c$
Q_{y1}	...	Q_{y51}	...	Q_{y101}
0	...	1	...	0

Tab. 4.3. Jednowymiarowe macierze rozkładu normalnego.

	$a - \Delta a$ Q_{x1}	$a - m \cdot \delta a$	a Q_{x51}	$a - m \cdot \delta a$	$a + \Delta a$ Q_{x101}
$c - \Delta c$ Q_{y1}	0				0
		
c Q_{y51}			1		
		
$c + \Delta c$ Q_{y101}	0				0

Tab. 4.4. Dwuwymiarowa macierz intensywności tworzonego refleksu.

Znając położenie refleksu w przestrzeni można wyznaczyć wartości poszerzenia połówkowego, wynikającego z wielkości bloków krystalicznych – zal. (4.4) oraz grubości warstwy – zal. (4.5) [35].

$$FWHM(LBS) = \sin(k) \cdot \frac{\lambda}{d_{mosaic} \cdot \cos \Theta} \quad (4.5)$$

$$FWHM(thickness) = \cos(k) \cdot \frac{\lambda}{t \cdot \cos \Theta} \quad (4.6)$$

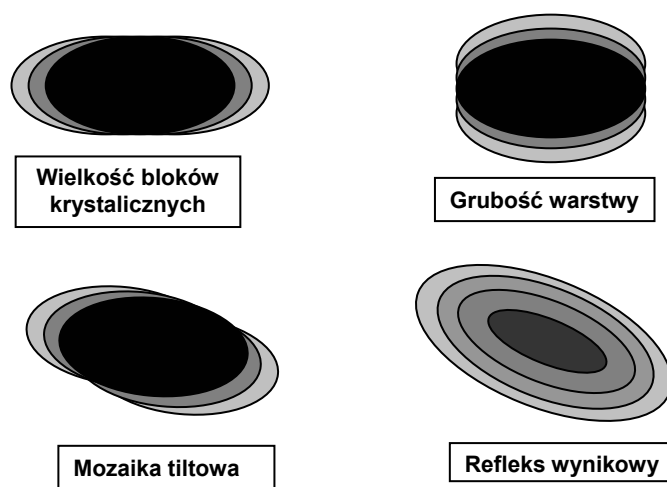
gdzie: k - kąt między płaszczyznami, d_{mosaic} – zakładana wielkość bloków krystalicznych, t – grubość struktury, λ – długość fali, Θ – kąt Bragga.

$FWHM(LBS)$ jest szerokością połówkową refleksu mierzona równoległe do osi Q_x przestrzeni sieci odwrotnej, uwzględniającą poszerzenie wynikające z wielkości bloków krystalicznych warstwy.

$FWHM(thickness)$ to szerokość połówkowa wynikająca z grubości warstwy, która odpowiada za poszerzenie refleksu równoległe do osi Q_y w przestrzeni sieci odwrotnej. Wartość ta rośnie wraz ze zmniejszaniem się grubości warstwy. Dla warstw o grubości

powyżej 10 μm poszerzenie wynikające z grubości warstwy ma pomijalny wpływ na kształt refleksu.

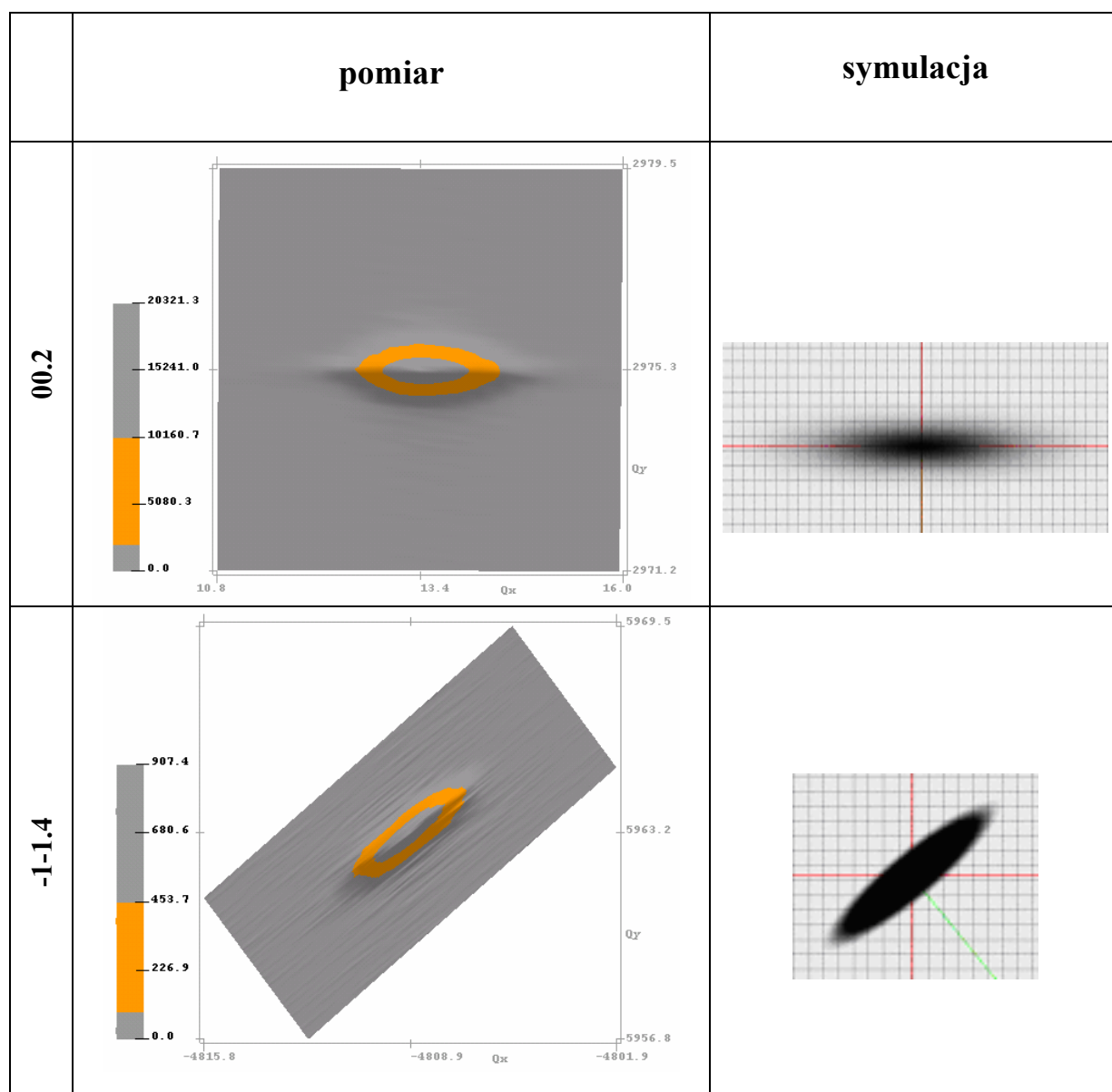
Następny etap symulacji refleksu uwzględnia jego rozmycie w zakresie założonych parametrów struktury. W tym celu tworzy się 32 macierze o rozmiarze 101 na 101 elementów (tab. 4.4) zawierające teoretyczny refleks wyznaczony w sposób opisany powyżej. Zostaną one użyte do stworzenia refleksu będącego wynikiem symulacji. Jest to ilość wystarczająca do uzyskania wyraźnego kształtu refleksu wynikowego. Utworzone 32 refleksy składowe są nakładane na siebie w przedziale wyznaczonej wartości FWHM. Każdy kolejny refleks składowy jest przesunięty w przestrzeni sieci odwrotnej o wartość $\frac{1}{31}FWHM$, wynikającą z wielkości bloków krystalicznych i grubości warstwy. Dodatkowo refleksy składowe są obracane o kąta wynikający z założonej wartości mozaiki tiltowej wynoszący $(\frac{1}{31}$ wielkości tiltu). W wyniku tych operacji otrzymuje się refleks końcowy będący wynikiem symulacji (rys. 4.7). W otrzymanym refleksie najmniejszą wartość intensywności otrzymujemy w miejscach skrajnych, a największą w miejscu nakładania się na siebie kolejnych refleksów.

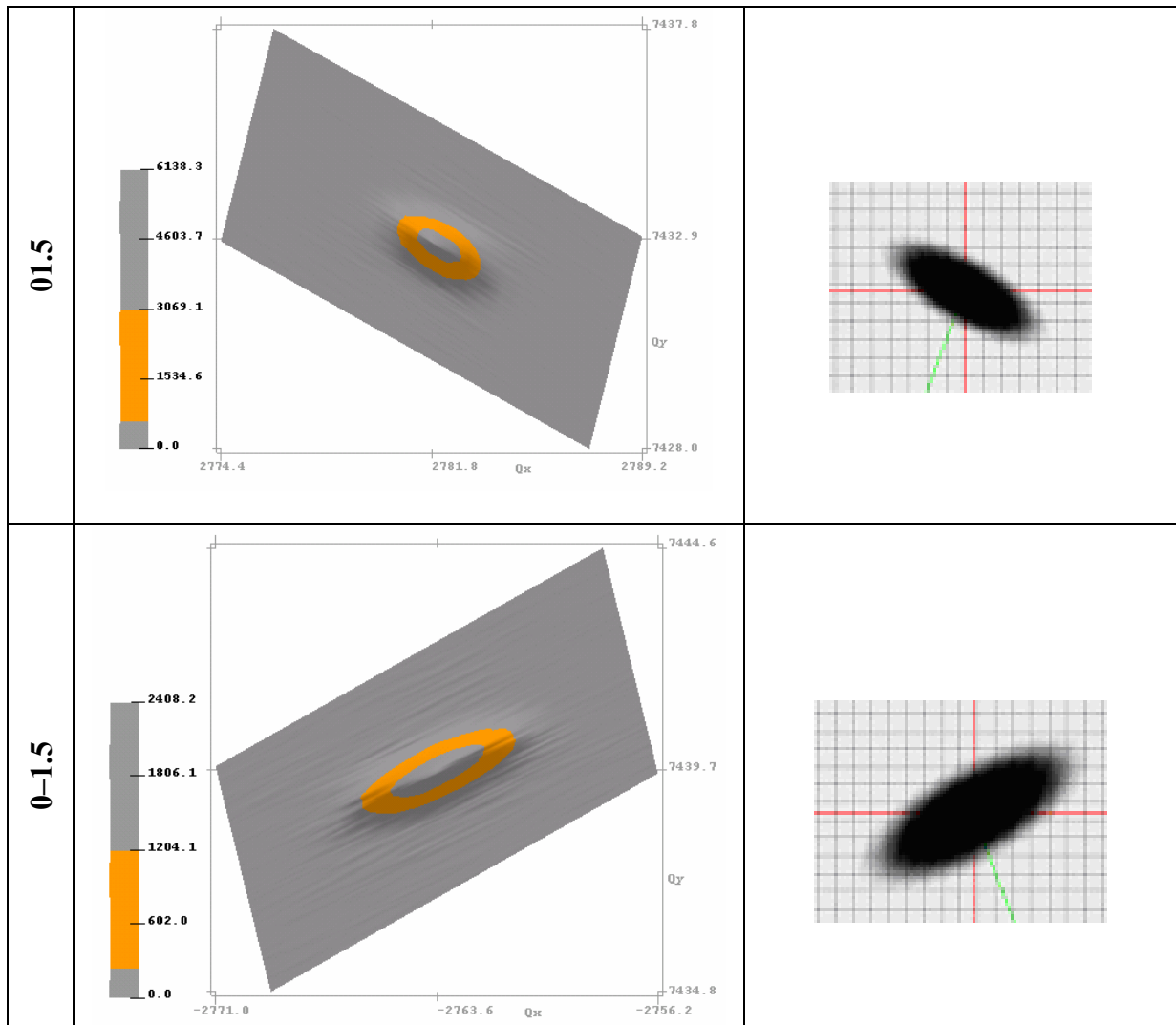


Rys. 4.7. Schemat nakładania refleksów składowych z uwzględnieniem wpływu poszczególnych parametrów struktury.

Otrzymany w ten sposób finalny należy porównać ze zmierzonym. Aby poprawnie zinterpretować parametry charakteryzujące warstwę trzeba oprzeć się przynajmniej na trzech

refleksach - dwóch pochodzących od płaszczyzn asymetrycznych i jednego od płaszczyzny symetrycznej. Okazuje się bowiem, że określony kształt jednego węzła można otrzymać dla kilku różnych zestawów symulowanych parametrów warstwy. Podczas prowadzonych symulacji stwierdzono, że symulacja przynajmniej trzech węzłów sieci odwrotnej jest wystarczająca do otrzymania jednoznacznych wyników, a uzyskany wynik jest poprawny dla wszystkich innych rodzajów płaszczyzn sieciowych (rys. 4.8). Wyniki badań struktur rzeczywistych zostały przedstawione w rozdziale 7.





Rys. 4.8. Przykład symulacji węzłów dla struktury rzeczywistej.

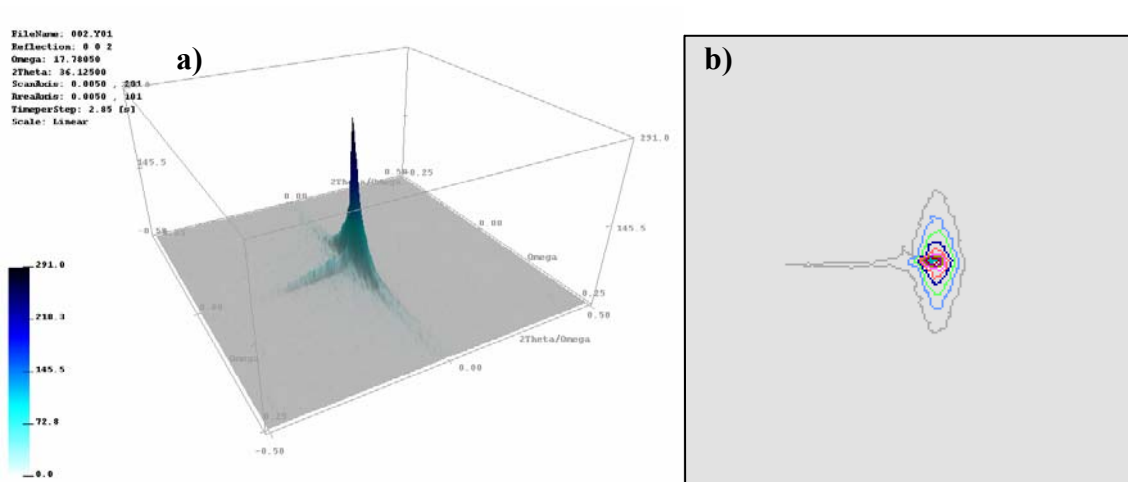
5. Program NSCA - Nitride Semiconductor Crystal Analysis

Proces symulacji węzłów sieci odwrotnej kryształów wymaga oprogramowania, które powinno umożliwić jednoznaczny wizualizację węzłów sieci odwrotnej. Dotychczas stosowane oprogramowanie – MRD Philips – nie spełnia tego wymogu, gdyż wizualizowany węzeł sieci odwrotnej prezentowany jest w postaci poziomic, a kształt węzła zależy od ich wyboru. Stąd wynikła potrzeba stworzenia oprogramowania, które byłoby pozbawione takich ograniczeń i dawało obraz o jednoznacznie określonym kształcie.

5.1. Opcje podstawowe programu

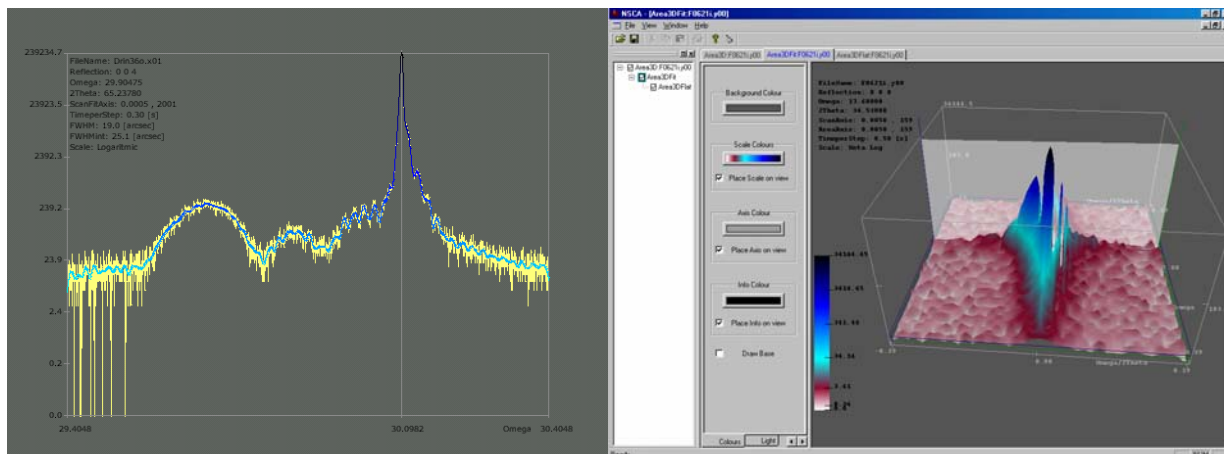
Program NSCA [36] został napisany przy pomocy pakietu Visual C++ [37] firmy Microsoft. Służy on do analizy i wizualizacji wyników pomiaru epitaksjalnych warstw azotkowych, przeprowadzonych przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego MRD firmy Philips. Jest to program typu *MultiDocument* [38] w hierarchii drzewa. Wizualizacja wyników odbywa się za pomocą funkcji zawartych w bibliotece OpenGL [39], pozwalającej na generację obrazów wysokiej jakości w krótkim czasie.

Według wiedzy autora jest to pierwsze tego typu oprogramowanie opracowane na potrzeby krystalografii. Dzięki wykorzystaniu nowoczesnych technologii programistycznych umożliwia ono uzyskanie znacznie większej liczby użytecznych informacji krystalograficznych w porównaniu z oprogramowaniem standardowym firmy Philips (rys. 5.1). Zalety tego oprogramowania szczególnie dobrze są widoczne przy wizualizacji wielowymiarowych skanów pomiarowych (m.in. map w przestrzeni sieci odwrotnej), gdyż dzięki prezentacji obrazów trójwymiarowych za pomocą trójkątów, wyeliminowano podstawowe mankamenty oprogramowania Philipsa, którym była prezentacja wyników za pomocą poziomic (czyli zależność kształtu mapy od ustawienia poziomic) (rys. 5.1). Ponadto oprogramowanie NSCA uwidacznia szczegóły mapy, które do tej pory były niewidoczne.

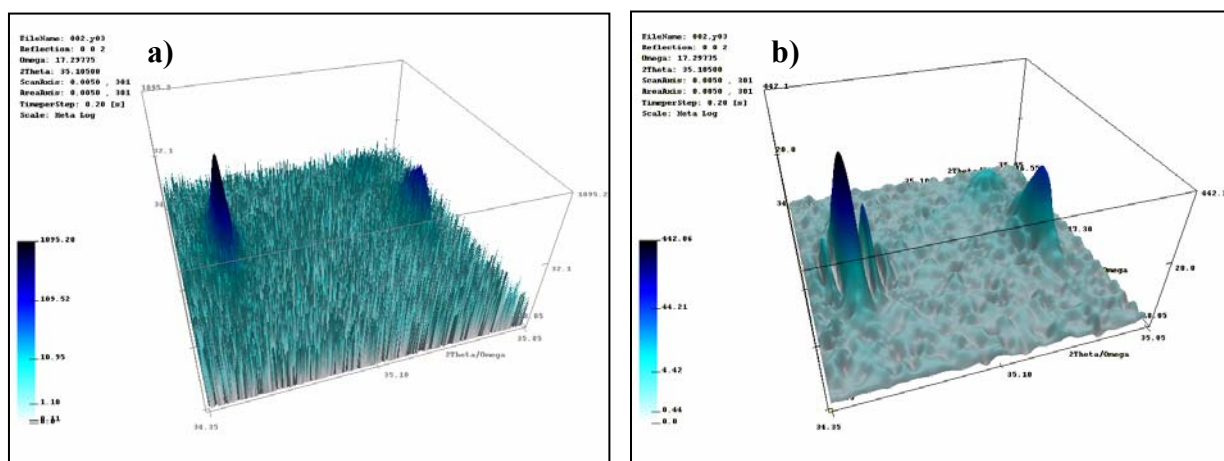


Rys. 5.1. Obraz mapy węzła wykonany w: a) programie NSCA, b) MRD-Philips.

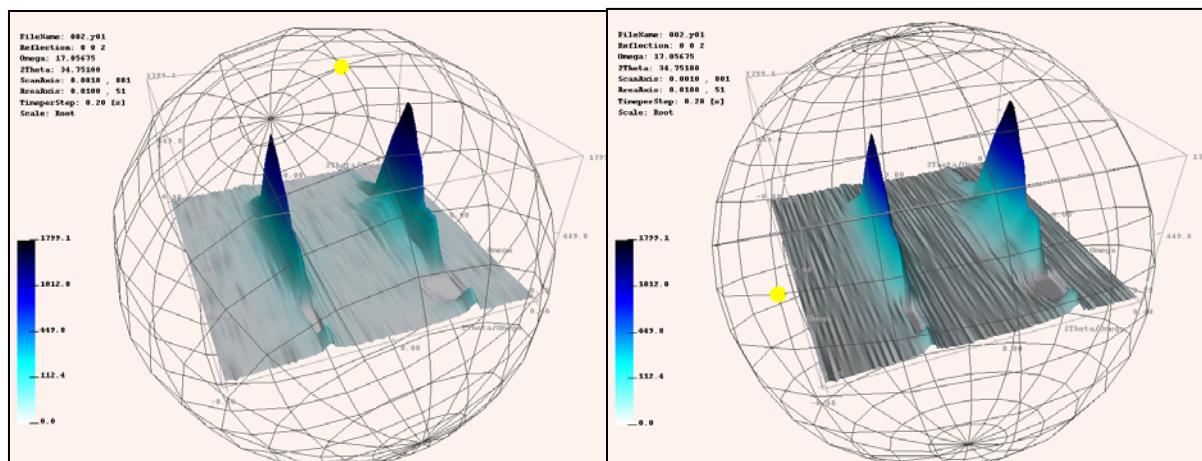
Program NSCA pozwala na wizualizację skanów jednowymiarowych (*single scan*) jak i wielowymiarowych (*area scan*) w formie grafik dwu- i trójwymiarowych (rys. 5.2). W programie wykorzystano nowoczesną metodę analizy danych, jaką jest analiza falkowa (*wavelet analysis*) w zastosowaniu do skanów jedno- jak i dwuwymiarowych (zagadnienie to będzie szerzej przedstawione w rozdz. 6). Umożliwiło to taką aproksymację prezentowanych wyników, która pozwoliła zminimalizować wpływ szumów pomiaru intensywności na kształt prezentowanego refleksu (rys. 5.3). Zastosowanie oświetlenia trójwymiarowego obrazu pozwoliło na pokazanie dodatkowych szczegółów mapy (rys. 5.4). Ponadto w programie zawarto metody obliczeniowe dostosowane do szerokopasmowych struktur półprzewodnikowych opartych na kryształach azotków A^{III}-N.



Rys. 5.2. Wizualizacja skanów pomiarowych w postaci grafik dwu- i trójwymiarowych przy zastosowaniu oprogramowania NSCA.



Rys. 5.3. Przykład zastosowanie analizy falkowej do minimalizacji szumów w obrazie dyfrakcyjnym; a) mapa otrzymana z pomiaru, b) ta sama mapa po zastosowaniu transformaty falkowej.



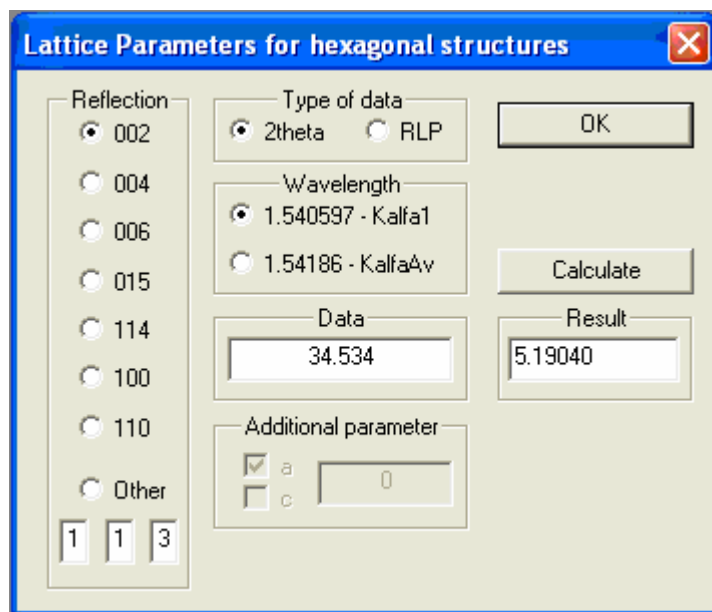
Rys. 5.4. Przykład zastosowanie oświetlenia do ujawniania dodatkowych szczegółów prezentowanej mapy.

5.2. Dodatkowe metody obliczeniowe

Oprogramowanie NSCA zawiera kilka dodatkowych opcji obliczeniowych, pozwalających na szybkie wyznaczenie niektórych parametrów struktury. Dzięki temu mamy możliwość np. szybkiego wyznaczenia parametrów sieciowych struktury.

5.2.1. Wyznaczanie parametrów sieciowych struktury heksagonalnej

Oprogramowanie NSCA pozwala w szybki sposób wyznaczyć parametry sieciowe komórki elementarnej struktury heksagonalnej. Wyniki uzyskuje się dzięki zastosowaniu równania Bragga (2.14). Parametry sieciowe możemy wyznaczać na podstawie położenia refleksu na osi 2θ , jak też na podstawie położenia tego refleksu na mapie sieci odwrotnej. Obliczenia są możliwe zarówno dla długości fali $K_{\alpha 1}$ (stosowanej przy tzw. pomiarach wysokiej rozdzielczości), jak i $K_{\alpha SR}$ (dla tzw. niskiej rozdzielczości). Stosowany dyfraktometr MRD-Philips ma możliwość separacji linii $K_{\alpha 1}$ - służy do tego monochromator Bartelsa (rys. 2.4).



Rys. 5.2. Okno podprogramu służące do wyznaczenia parametrów sieciowych.

5.2.2. Wyznaczanie grubości warstwy na podstawie równania Scherrera

Kolejna metoda zaimplementowana w oprogramowaniu NSCA pozwala na wyznaczanie grubości warstwy na podstawie oscylacji (dzięki zastosowaniu równania Scherrera [40]). Punktem wyjścia do wyprowadzenia tej zależności jest równanie Bragga (2.14). Mnożąc je obustronnie przez stałą m otrzymujemy

$$m\lambda = 2md \sin(\Theta) = 2t \sin(\Theta). \quad (5.3)$$

Jeżeli założymy, że wartość $t = md$ jest grubością warstwy, po czym równanie (5.3) zróżniczkujemy obustronnie po t i Θ pamiętając przy tym, że $m\lambda$ jest wartością stałą, to otrzymamy

$$0 = 2\Delta t \sin(\Theta) + 2t \sin(\Theta)\Delta\Theta \quad (5.4)$$

$\Delta\Theta$ może przyjmować wartości dodatnie lub ujemne ($\sin(\Theta)$ i $\cos(\Theta)$ są dodatnie, gdyż kąt Θ jest z przedziału $0-90^\circ$). Dlatego do powyższej zależności wprowadzamy moduł tej wartości, co prowadzi do postaci:

$$t = \frac{\Delta t \sin(\Theta)}{\cos(\Theta) |\Delta\Theta|}. \quad (5.5)$$

Przyjmując, że małe przyrosty wartości t wynoszą d można założyć, że $\Delta t = d$.

Równocześnie z równania Bragga $\frac{\lambda}{2} = d \sin(\Theta)$ i stąd

$$t = \frac{\lambda}{2 \cos(\Theta) |\Delta\Theta|}. \quad (5.6)$$

Przyjmując stałą $B = 2|\Delta\Theta|$ otrzymujemy podstawowy wzór Scherrera [40]

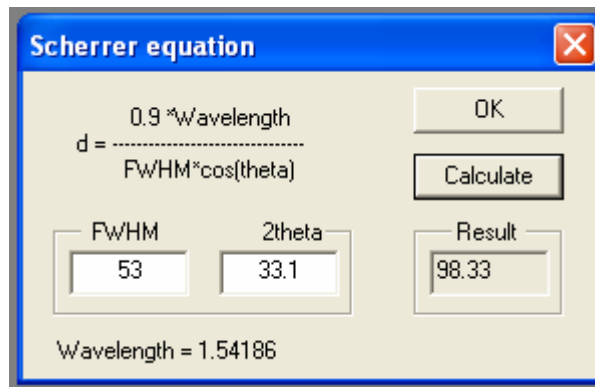
$$t = \frac{\lambda}{B \cos(\Theta)}. \quad (5.7)$$

Stała B jest szerokością połówkową piku mierzoną w połowie wysokości (*FWHM*).

Użycie do opisu refleksu funkcji Gaussa, wymusza modyfikację podstawowego wzoru Scherrera o współczynnik 0,9 [41]. Stąd ostatecznie dochodzimy do najczęściej używanej postaci tego wzoru

$$t = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos(\Theta)}. \quad (5.8)$$

Wzór (5.8) zaimplementowano w opcji przedstawionej na rys. 5.3.



Rys. 5.3. Okno podprogramu, w którym grubość warstwy jest wyznaczana na podstawie równania Scherrera.

Parametrami wprowadzanymi do programu są:

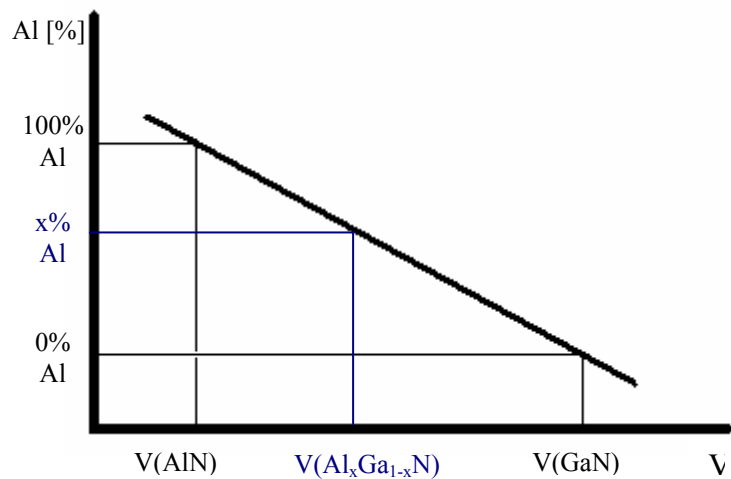
FWHM – szerokość połówkowa refleksu,

2theta – położenie refleksu na osi *2Theta*.

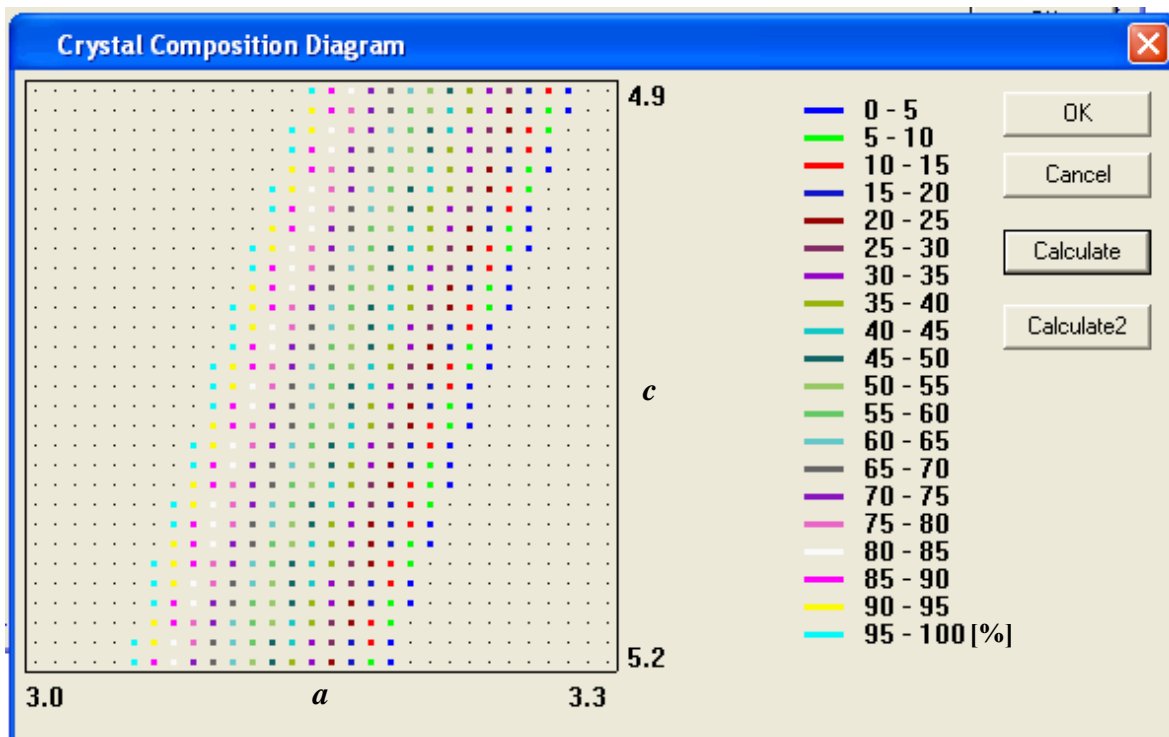
5.2.3. Wyznaczenie składu warstw potrójnych na podstawie położenia węzłów na mapie sieci odwrotnej

W oprogramowaniu NSCA zaimplementowano dwie metody określania zawartości procentowej pierwiastków w potrójnej warstwie azotkowej. Poniżej zostaną one omówione na przykładzie $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Metody te pozwalają wyliczyć skład procentowy warstwy naprężonej lub zrelaksowanej na podstawie charakteryzujących ją parametrów sieciowych.

Pierwsza metoda została opracowana przez autora niniejszej pracy oraz J. Kozłowskiego dla warstw naprężonych. Zakłada się w niej, że zmiana parametru *a* powoduje taką zmianę parametru *c*, że objętość komórki pozostaje stała. Zakładamy także, że objętość komórki $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ w funkcji zawartości glinu zmienia się liniowo - od objętości komórki AlN do komórki GaN. Objętość komórki GaN na prostej wyznacza nam 0% zawartości Al w badanej warstwie, objętość komórki AlN odpowiada 100% zawartości Al w warstwie. Tym sposobem w prosty sposób możemy wyznaczyć zawartość Al w warstwie naprężonej (rys. 5.5). Metoda ta nie jest dokładna, ale pozwala wyznaczyć zawartość Al w warstwie z dokładnością do $\pm 1\%$.



Rys. 5.4. Idea wyznaczania zawartości Al w warstwie dla warstwy naprężonej.



Rys. 5.5. Zależność zawartości procentowej Al od parametrów sieciowych komórki elementarnej kryształu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Druga metoda wyznaczania zawartości Al w warstwie $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ została opracowana dla warstw zrelaksowanych. Jak wiadomo dyfrakcja rentgenowska umożliwia wyznaczenie parametrów sieciowych komórki elementarnej naprężonej. Na podstawie tych danych

posługując się metodyką przedstawioną w [42] możemy określić parametry sieciowe komórki zrelaksowanej. Jeśli punktem wyjścia jest kryształ GaN to obowiązuje zależność

$$r = \left(\frac{\frac{(c - c_0)}{c_0}}{\frac{(a - a_0)}{a_0}} \right) = \frac{-2 \cdot \nu}{(1 - \nu)}. \quad (5.9)$$

gdzie a_0, c_0 są parametrami sieciowymi bezdefektowego kryształu GaN.

Wyznaczony doświadczalnie współczynnik Poissona dla warstwy GaN wynosi $\nu = 0,23$. Stąd wartość współczynnika naprężenia $r = -0,6$ [42]. Dzięki temu można przekształcić wzór (5.9) do postaci pozwalającej na wyliczenie parametrów komórki zrelaksowanej:

$$c_0 = \frac{(c - 1,6262 \cdot r \cdot a)}{(1 - r)}, \quad (5.10)$$

gdzie:

a, c – parametry sieciowe komórki elementarnej badanej warstwy.

Wartość $\frac{c_0}{a_0}$ wyznaczana jest na podstawie parametrów sieciowych doskonałej komórki elementarnej warstwy GaN:

$$\frac{c_{GaN}}{a_{GaN}} = \frac{5,1850 \text{ \AA}}{3,1885 \text{ \AA}} = 1,6262 = \frac{c_0}{a_0} \quad (5.11)$$

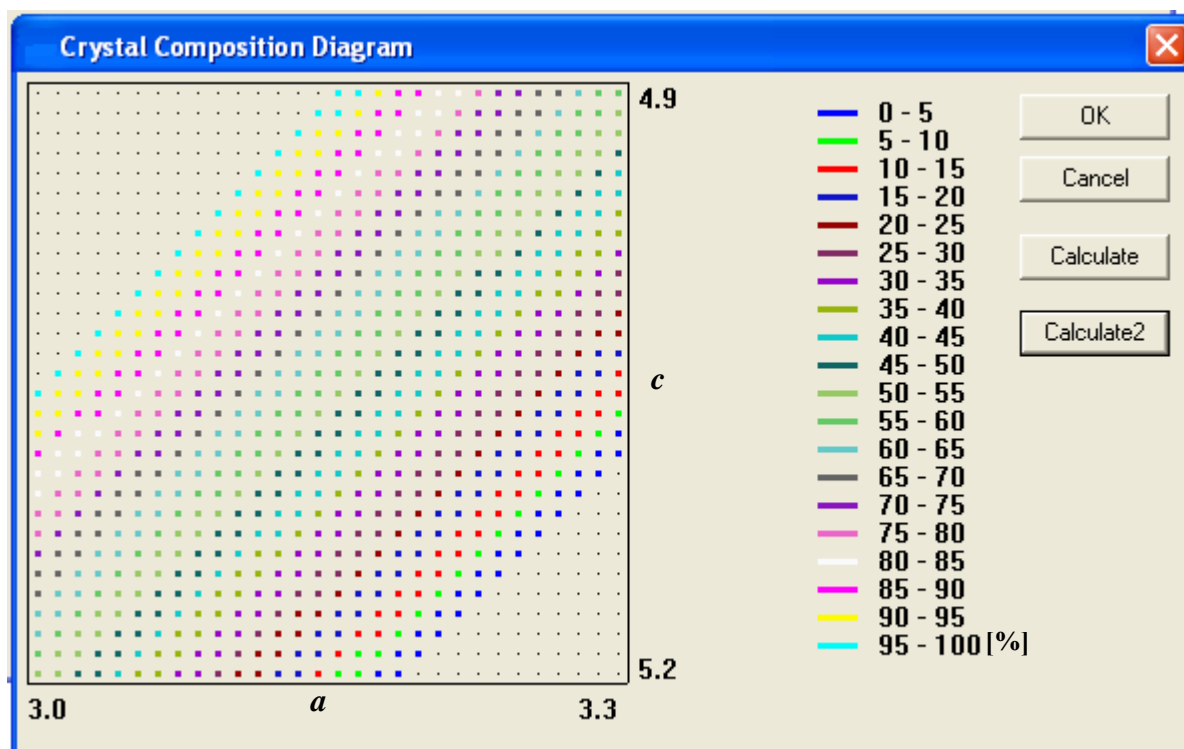
czyli

$$a_0 = \frac{c_0}{1,6262}. \quad (5.12)$$

Stąd zawartość procentową Al wyznaczamy na podstawie zależności (5.13) (rys. 5.6):

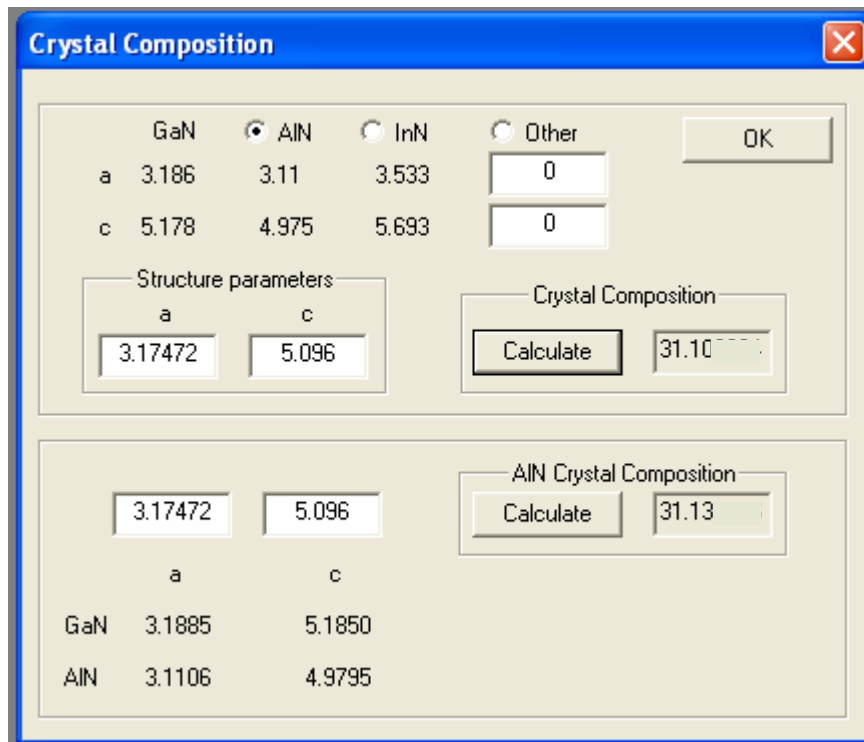
$$Al(\%) = \frac{[c_0 - c_{GaN}]}{[c_{AlN} - c_{GaN}]} \cdot 100 \quad (5.13)$$

Na dokładność wyznaczenia zawartości procentowej Al tą metodą ma wpływ dokładność wyznaczenia parametrów sieciowych badanej warstwy.



Rys. 5.6. Zależność zawartości procentowej Al od parametrów sieciowych komórki elementarnej kryształu $Al_xGa_{1-x}N$.

Obie opisane powyżej metody wyznaczania zawartości glinu w warstwie potrójnej $Al_xGa_{1-x}N$ realizowane są w podprogramie zawartym w oprogramowaniu NSCA (rys. 5.7).

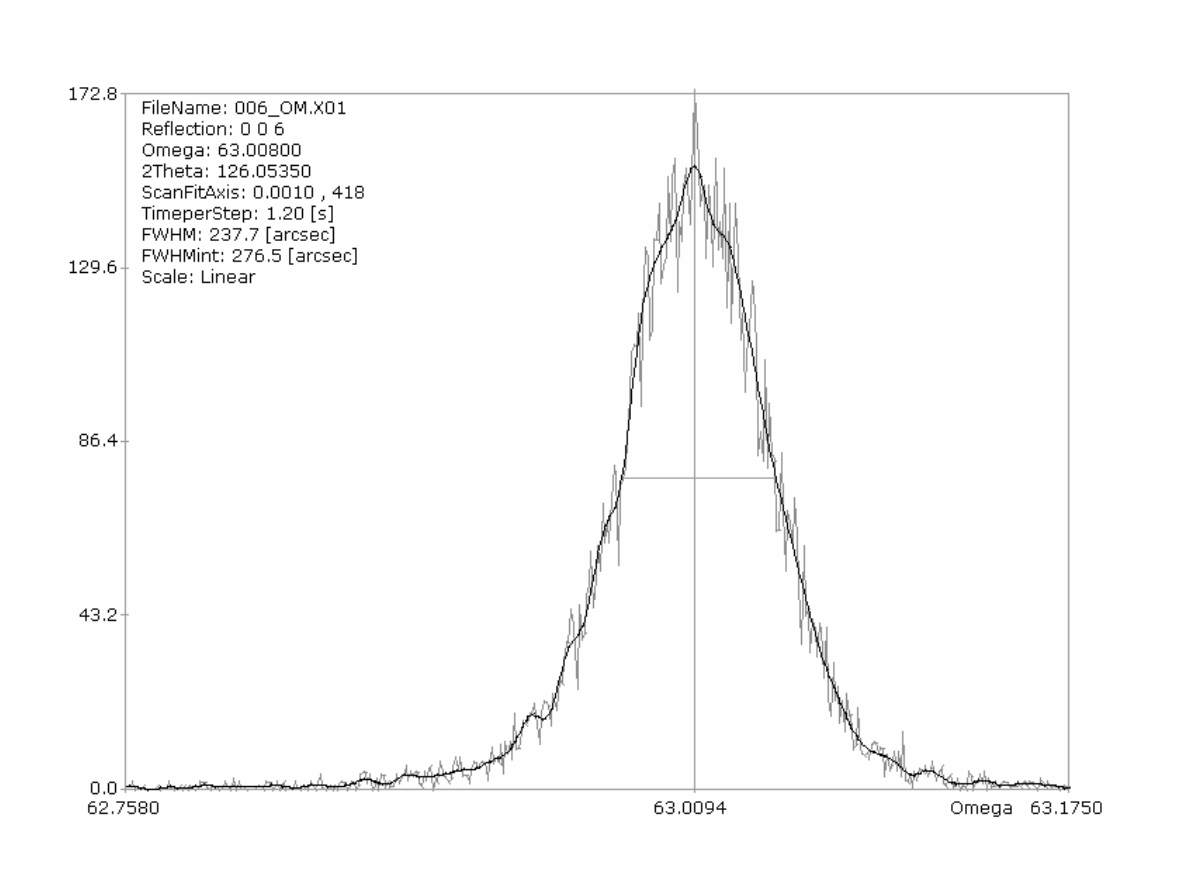


Rys. 5.7. Okno podprogramu pozwalającego na wyznaczenie zawartości pierwiastków w warstwach potrójnych dla warstw naprężonych (górna część okna), oraz dla warstw zrelaksowanych (dolna część okna).

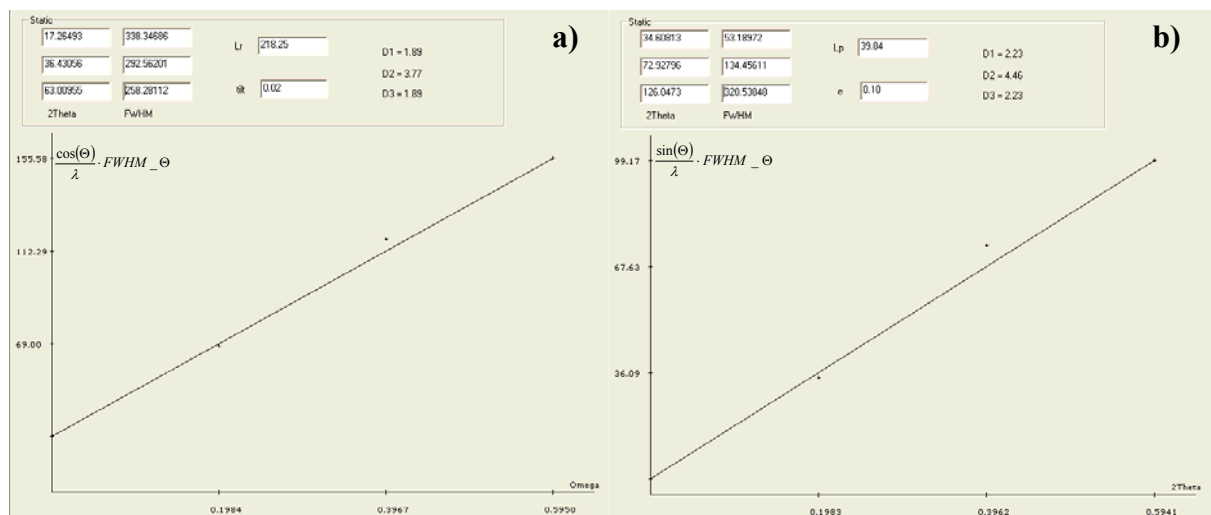
5.2.4. Wyznaczenie parametrów struktury według metody Metzgera

Metoda Metzgera [7] została szerzej opisana w punkcie 3.4. Jej zastosowanie pozwala na wyznaczenie wielkości bloków krystalicznych (lateralnej długości koherencji fali) mierzonej równoległe do warstwy – $L_{||}$, mozaiki bloków równoległej do powierzchni warstwy (tiltu), naprężenia mierzonego prostopadle - ε_{\perp} i wielkości bloków krystalicznych (lateralnej długości koherencji fali) mierzona prostopadle do warstwy - L_{\perp} .

Metodę tę w oprogramowaniu NSCA można stosować tylko dla aproksymowanych krzywych pomiarowych, gdyż krzywe pomiarowe refleksów o wyższych wskaźnikach z reguły nie są gładkie, co wymaga ich wygładzenia (rys. 5.8). Realizowane jest to metodą falkową, dokładnie omówioną w rozdz. 6.



Rys. 5.8. Aproksymacja krzywej odbić metodą falkową w celu dokładnego wyznaczenia szerokości połówkowej FWHM.



Rys. 5.9. Prezentacja graficzna metody Metzgera a) dla krzywych typu Omega, b) dla krzywych typu $\Theta/2\Theta$.

5.3. Podsumowanie

Opracowane oprogramowanie **Nitride Semiconductor Crystal Analysis** zawiera szereg opcji analizy struktur warstw epitaksjalnych. Ich implementacja w jednym pakiecie programowym pozwala na pracę bez konieczności używania innego oprogramowania do wyznaczenia interesujących nas parametrów. Ponadto zastosowany sposób wizualizacji, znacznie rozbudowany w porównaniu do innych programów przygotowanych na potrzeby krystalografii, umożliwia przedstawienie szczegółów nieosiągalnych w znanym autorowi pracy specjalizowanym oprogramowaniu komercyjnym. Włączenie wielu różnych metod analizy danych pomiarowych w znaczący sposób poszerza bazę interpretacyjną, jaką możemy użyć do charakteryzacji struktur warstw epitaksjalnych. Powyższe cechy sprawiają, że program NSCA jest przyjazny użytkownikowi.

6. Zastosowanie metod falkowych do obrazów dyfrakcyjnych

Metody falkowe są szeroko stosowane w analizie dobrze opisanych i zamodelowanych sygnałów np. mowy ludzkiej, wstrząsów tektonicznych, wibracji maszyn czy też obrazów medycznych. Autor, we współpracy z J. Kozłowskim i A. Kozikiem, jako pierwszy w świecie zastosował tę metodę do analizy wysokorozdzielczych obrazów dyfrakcyjnych [43]. Przeprowadzone badania wykazały, że podejście to jest bardzo obiecujące z uwagi na szумы w obrazach dyfrakcyjnych, które są typowe np. dla warstw epitaksjalnych o dużym niedopasowaniu sieciowym w stosunku do podłoża. Na czytelność obrazów wpływa tu silne rozproszenie dyfuzyjne. Można je wyeliminować właśnie dzięki stosowaniu metod falkowych.

6.1. Wprowadzenie do metod analizy falkowej - ciągła transformata falkowa

Analiza falkowa reprezentuje kolejny krok w badaniach częstotliwościowych, opartych dotychczas głównie na analizie fourierowskiej. U jej podstaw leży transformata falkowa, która – podobnie jak w przypadku transformaty Fouriera – może być ciągła [44,45,46] lub dyskretna [47,48].

Rozważmy funkcję rzeczywistą $\psi(\cdot)$ o następujących właściwościach:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi(u) du = 0, \quad (6.1a)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^2(u) du = 1. \quad (6.1b)$$

Funkcję taką będziemy nazywali falką podstawową, jeżeli będzie ona funkcją o ograniczonym nośniku, tj. właściwości będą zachowane dla pewnego skończonego przedziału. Zauważmy, że w przypadku transformaty Fouriera (bazującej na funkcjach trygonometrycznych) to dodatkowe założenie nie jest spełnione.

Ciągłą transformatą falkową (CWT - *Continuous Wavelet Transform*) funkcji $x(\cdot)$ nazywamy przekształcenie

$$W(\lambda, u) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\lambda, u}(t) x(t) dt, \quad (6.2)$$

gdzie

$$\psi_{\lambda, u}(t) = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \psi\left(\frac{t-u}{\lambda}\right), \lambda > 0, \quad (6.3)$$

oraz u – współczynnik przesunięcia, λ – współczynnik skali, ψ – funkcja falkowa, $\psi\left(\frac{t-u}{\lambda}\right)$ – jądro przekształcenia, $x(t)$ – zależny od czasu sygnał badany, $\psi_{\lambda, u}(t)$ – współczynnik falkowy zależny od czasu.

W wyniku ciągłej transformaty falkowej otrzymujemy więc zbiór współczynników transformaty falkowej, zależnych od skali λ i czasu t . Zbiór ten stanowi równoważną reprezentację funkcji $x(\cdot)$.

6.2. Dyskretna transformata falkowa

Falki są rodziną funkcji bazowych, które mogą być użyte do aproksymacji innych funkcji przez ich rozwinięcie do postaci szeregów ortogonalnych. Łączą one w sobie takie własności jak ortonormalność, zróżnicowane stopnie gładkości oraz lokalizacje w czasie i częstotliwości. Dodatkowym atutem transformacji jest możliwość efektywnej obliczeniowo implementacji. Jedną z głównych zalet funkcji falkowych jest ich zdolność do adaptowania się do takich cech funkcji jak nieciągłość i zmienność częstotliwościowa. W statystyce zainteresowanie falkami wzrosło po tym, jak Daubechies [49] i Mallat [50] połączyli falki z przetwarzaniem danych dyskretnych oraz kiedy Donoho i Johnson [51] pokazali, że metoda „przycinania” falkowego (ang. *wavelet shrinkage*) ma pożądane własności optymalności statystycznej w problemach związanych na przykład z redukcją szumów.

Poniżej przedstawiono jedynie bardzo krótkie wprowadzenie do dyskretnej transformaty falkowej (DWT) i technik *wavelet shrinkage*. Więcej szczegółów można znaleźć w pracach Daubechiesia [47] i Nasona [48].

Niech funkcja $f(x)$ będzie dana w N równoodległych punktach. Dodatkowo niech $f = (f(1), f(2), \dots, f(N)) = (f_1, \dots, f_N)$ będzie elementem przestrzeni Hilberta $\ell_2(N)$, wszystkich sumowalnych sekwencji o rozmiarze N .

Zdefiniujmy H i G jako operatory $\ell_2(2m) \rightarrow \ell_2(m)$ opisane zależnościami:

$$\begin{aligned} (Ha)_k &= \sum_m h_{m-2k} a_m \\ (Ga)_k &= \sum_m g_{m-2k} a_m \end{aligned} \quad (6.4)$$

gdzie h i g to filtry lustrzane, dla których zachodzi zależność:

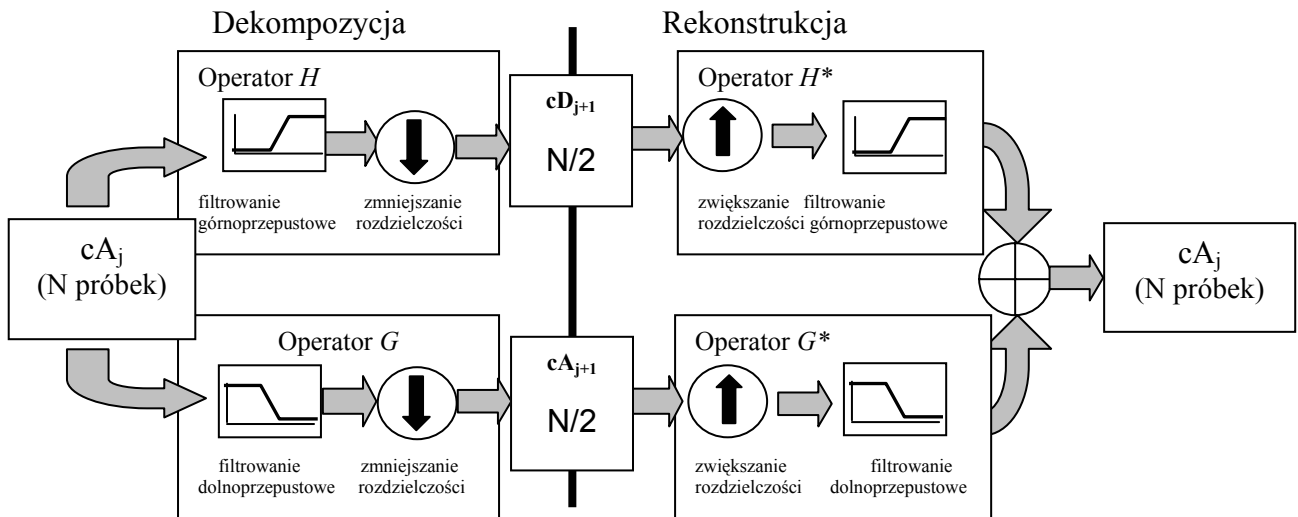
$$g(k) = (-1)^k h(-k+1). \quad (6.5)$$

Operatory te odpowiadają odpowiednio filtrowaniu dolno- i górnoprzepustowemu wraz ze zmniejszeniem rozdzielczości sygnału. Proces odwrotny jest możliwy, ponieważ dla kwadraturowych filtrów lustrzanych h_k i g_k spełnione są warunki perfekcyjnej rekonstrukcji, zdefiniowane zależnościami:

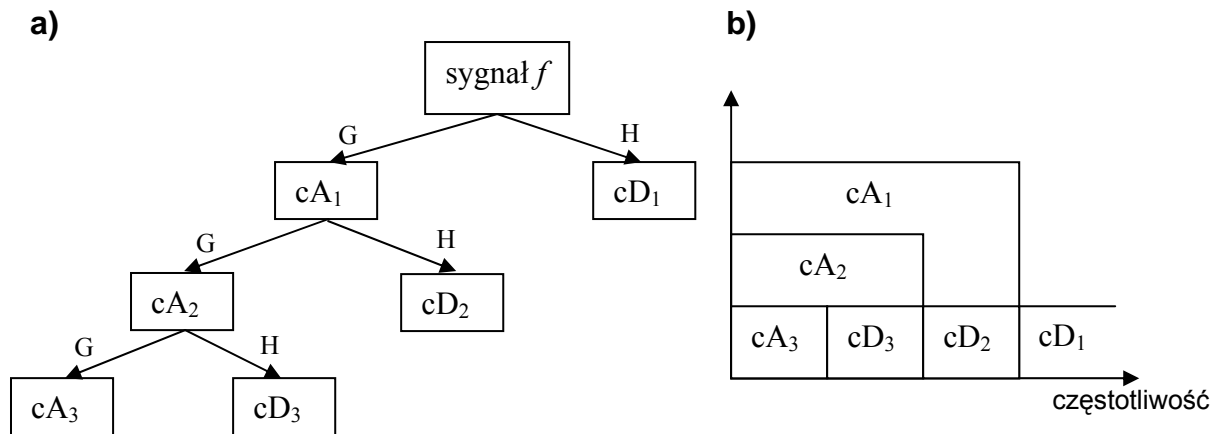
$$\mathbf{HG}^* = \mathbf{GH}^* = 0, \quad \mathbf{H}^* \mathbf{H} + \mathbf{G}^* \mathbf{G} = \mathbf{I} \quad (6.6)$$

gdzie \mathbf{H}^* i \mathbf{G}^* są operatorami odwrotnymi do \mathbf{H} i \mathbf{G} , zaś \mathbf{I} jest operatorem niezmienniczym dla $\ell_2(N)$. Po przeprowadzeniu elementarnego kroku dekompozycji/rekonstrukcji falkowej (pokazanej na rys. 6.1) otrzymujemy sekwencje cA (współczynniki aproksymacji) i cD (współczynniki detalu), odpowiadające odpowiednio górn- i dolnoczęstotliwościowej zawartości sygnału. Ponieważ podstawowy krok można powtarzać wielokrotnie (załóżmy J razy), to dyskretna transformata falkowa funkcji f jest sekwencją w ℓ_2

$$\beta = (Gf, GHf, \dots, GH^{J-1}f, H^J f) = (cD_1, cD_2, \dots, cD_J, cA_J) \quad (6.7)$$



Rys. 6.1. Elementarny krok dekompozycji/rekonstrukcji falkowej.



Rys. 6.2. a) Drzewo dekompozycji trójpoziomowej DWT; b) zakres częstotliwości zawartych w odpowiednich współczynnikach falkowych dla różnych poziomów dekompozycji.

Proces wielopoziomowej dekompozycji (przedstawiony jako drzewo dekompozycji) pokazany jest na rys. 6.2a. Na rysunku 6.2b pokazano zakres częstotliwości zawartych w odpowiednich współczynnikach falkowych dla różnych poziomów dekompozycji.

6.3. Przycinanie falkowe - *wavelet shrinkage*

W pracy [51] Donoho i Johnson zaproponowali metodę „przycinania” falkowego jako estymatora sygnału zniekształconego przez addytywny szum biały. Wykazali oni, że metoda ta jest optymalna w sensie błędu średniokwadratowego dla szerokiego zakresu sygnałów. Metoda bazuje na prostym spostrzeżeniu, że energia sygnału jest w pewnym przybliżeniu skoncentrowana w kilku współczynnikach przestrzeni falkowej, podczas gdy energia szumu jest równomiernie rozłożona na wszystkie współczynniki. Dlatego nieliniowa funkcja „przycinania” (ang. *shrinkage*) w przestrzeni falkowej dąży do zachowania kilku największych współczynników reprezentujących sygnał, przy redukcji współczynników szumu do zera.

Metoda falkowa *shrinkage* może być opisana jako procedura trójstopniowa:

1. zaszumiany sygnał jest transformowany do przestrzeni falkowej przez DWT;
2. współczynniki reprezentujące detale ($cD1, \dots$) są „przycinane”;
3. zmodyfikowane współczynniki falkowe są z powrotem transformowane do przestrzeni czasu przez odwrotną DWT.

Rezultatem powyższych działań jest falkowy estymator sygnału odszumionego.

Autorzy wspomnianej pracy [51] pokazali, że w estymowaniu odszumionych sygnałów proste zasady „przycinania” charakteryzują się optymalnością asymptotyczną dla szerokiej klasy przestrzeni funkcyjnych. Przykładami mogą być reguły twardego i miękkiego progowania zdefiniowane jako:

$$\delta^{hard}(x, \lambda) = x \cdot 1(|x| > \lambda) \quad (6.8)$$

$$\delta^{soft}(x, \lambda) = (x - \text{sign}(x)\lambda) \cdot 1(|x| > \lambda) \quad (6.9)$$

gdzie λ - parametr progów, $1(\cdot)$ – funkcja wskaźnikowa.

Zaproponowana przez Donoho i Johnsona [51] metoda wyboru wartości progu λ dla miękkiego parametru progu ma postać:

$$\lambda = \frac{\hat{\delta}}{\sqrt{n}} \sqrt{2 \log n} \quad (6.10)$$

gdzie δ – estymowane odchylenie standardowe współczynników detali, n - liczba współczynników detali.

6.4. Metoda przycinania falkowego do odsumiania obrazów dyfrakcyjnych

W prezentowanej metodzie tłumienia szumu w wysokorozdzielczych obrazach dyfrakcyjnych użyto dekompozycji falkowej opisanej w rozdz. 6.3. Poziom dekompozycji J zależy od liczby próbek w odsumianym sygnale (N); użyto $J = 3$ dla $N \approx 600$ i $J = 5$ dla $N \approx 2000$. Wybrana rodzina funkcji falkowych zależy od takich parametrów szumu jak gładkość i nieciągłość. Użyto funkcji falkowych Daubechiesia, Coifmanna i Symleta, których współczynniki można znaleźć w [52]. Do tłumienia szumu wykorzystano regułę twardego progowania (6.8). Wybór progu λ w oparciu o zależność (6.10) nadmiernie wygładza sygnał (próg λ jest za wysoki i przez to wycina za dużo współczynników detalu). Dlatego Kozłowski, Serafińczuk i Kozik w pracy [43] zaproponowali własną empiryczną zasadę wyboru progu, będąca modyfikacją (6.10), która ma postać

$$\lambda = \frac{\hat{\delta}}{n} \sqrt{2 \log n} . \quad (6.11)$$

6.5. Eksperyment

Przydatność transformaty falkowej do odsumiania obrazów dyfrakcyjnych, a co za tym idzie zwiększenie liczby widocznych szczegółów, potwierdzono badając dwie różne struktury:

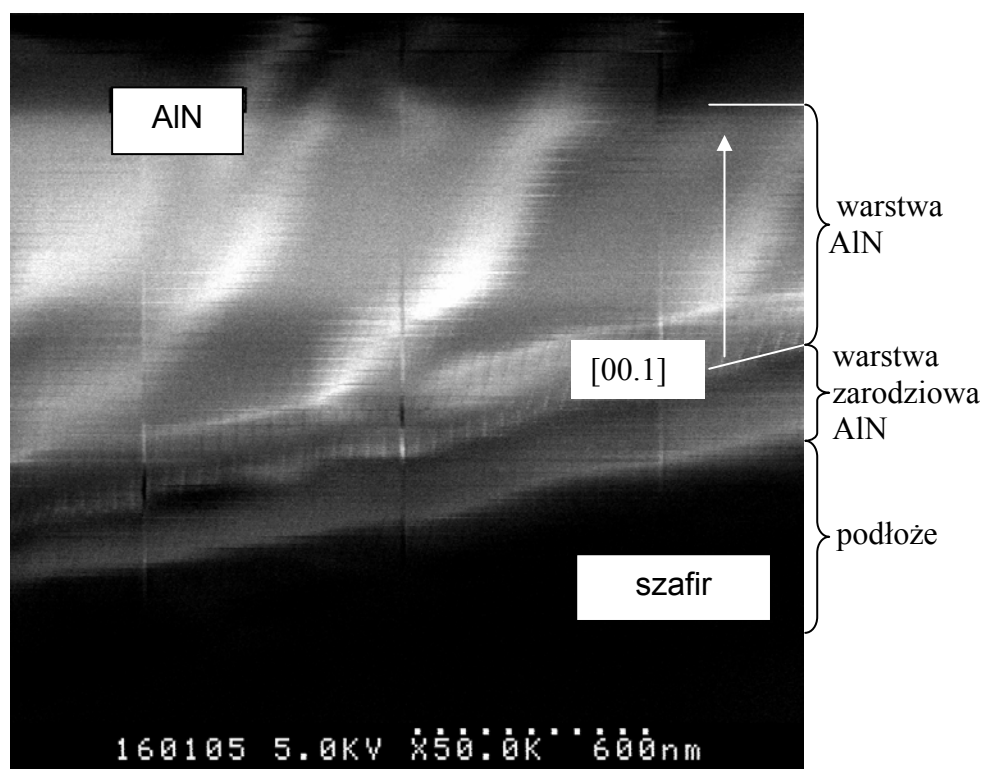
- warstwę buforową AlN na podłożu szafirowym przeznaczoną do osadzania wysokiej jakości warstw azotkowych jak GaN, (Al,Ga)N, (In,Ga)N - (niedopasowanie sieciowe AlN/szafir rzędu 16%). Warstwa AlN została osadzona dwustopniowo w procesie MOCVD [53].

- studnie kwantowe (QW) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ osadzone w procesie MOVPE (niedopasowanie sieciowe w tego typu strukturach szybko rośnie ze wzrostem zawartości indu i osiąga 7,1% dla struktur InAs/GaAs).

Podobnie jak w przypadku innych struktur do pomiarów użyto wysokorozdzielczego dyfraktometru MRD firmy Philips z czterokrystalicznym monochromatorem Bartelsa w torze wiązki pierwotnej oraz analizatorem dwukrystalicznym. Analizowano krzywe odbić oraz mapy węzłów sieci odwrotnej.

6.6. Rezultaty

Na rys. 6.3 pokazano przełom warstwy buforowej AlN osadzonej na szafirze. Wykonano go prostopadłe do kierunku (00.1) . Grubość warstwy wynosi około 600 nm.



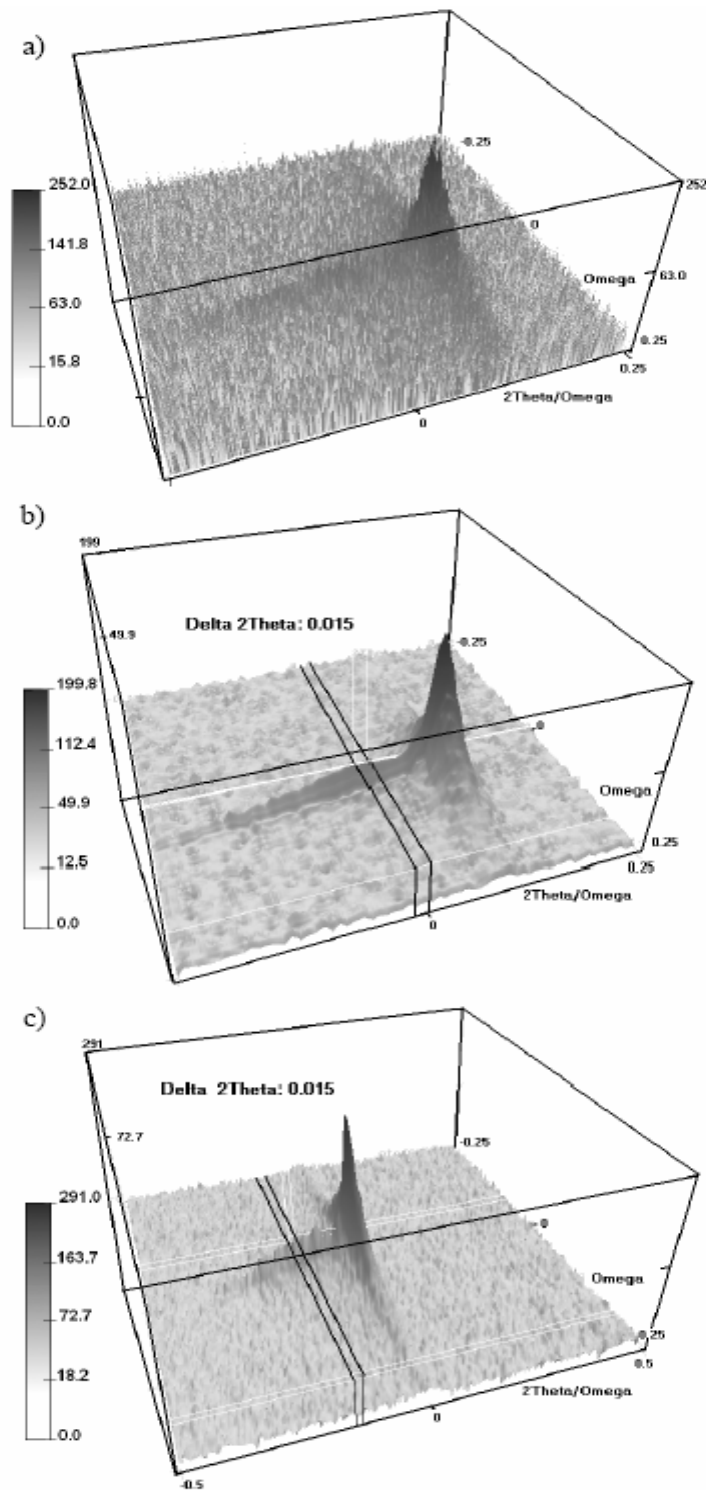
Rys. 6.3. Obraz mikroskopii SEM przełomu warstwy buforowej AlN prostopadłe do osi (00.1) . Bezpośrednie pomiary (czarna linia) pokazane na rysunku 6.3a. Czerwona linia jest relatywnie krótkim czasie pomiaru wynoszącym 0,2 sekundy na krok pomiarowy (w sumie

taki pomiar trwał około godziny). Na rys. 6.4.b pokazano tę samą mapę po zastosowaniu analizy falkowej. Dzięki zastosowaniu transformaty falkowej z mierzonej mapy otrzymano dodatkowe informacje o badanej warstwie. Pojawiły się np. oscylacje pozwalające na wyznaczenie grubości warstwy, a także grzbiet związany z gradientem parametru sieciowego c wzdłuż osi $2\theta/\omega$. Grubość warstwy wyznaczono na podstawie wzoru (6.12) [54].

$$t = \frac{\lambda \sin \varepsilon}{\Delta\Theta \sin 2\Theta} \quad (6.12)$$

gdzie λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego ($\lambda = 1,540597 \text{ \AA}$), ε – kąt między wiązką dyfrakcyjną a powierzchnią próbki [rad], Θ – kąt Bragga mierzonego refleksu, $\Delta\Theta$ – odległość między dwoma sąsiednimi oscylacjami [rad]. Dla wartości odległości między dwoma sąsiednimi oscylacjami $\Delta\theta = 0,0075^\circ$ uzyskano wartość t równą 610 nm. Bardzo zbliżoną grubość warstwy buforowej uzyskano dzięki obserwacjom na mikroskopie skaningowym (rys. 6.3), które jednak wymagały wykonania przełomu warstwy.

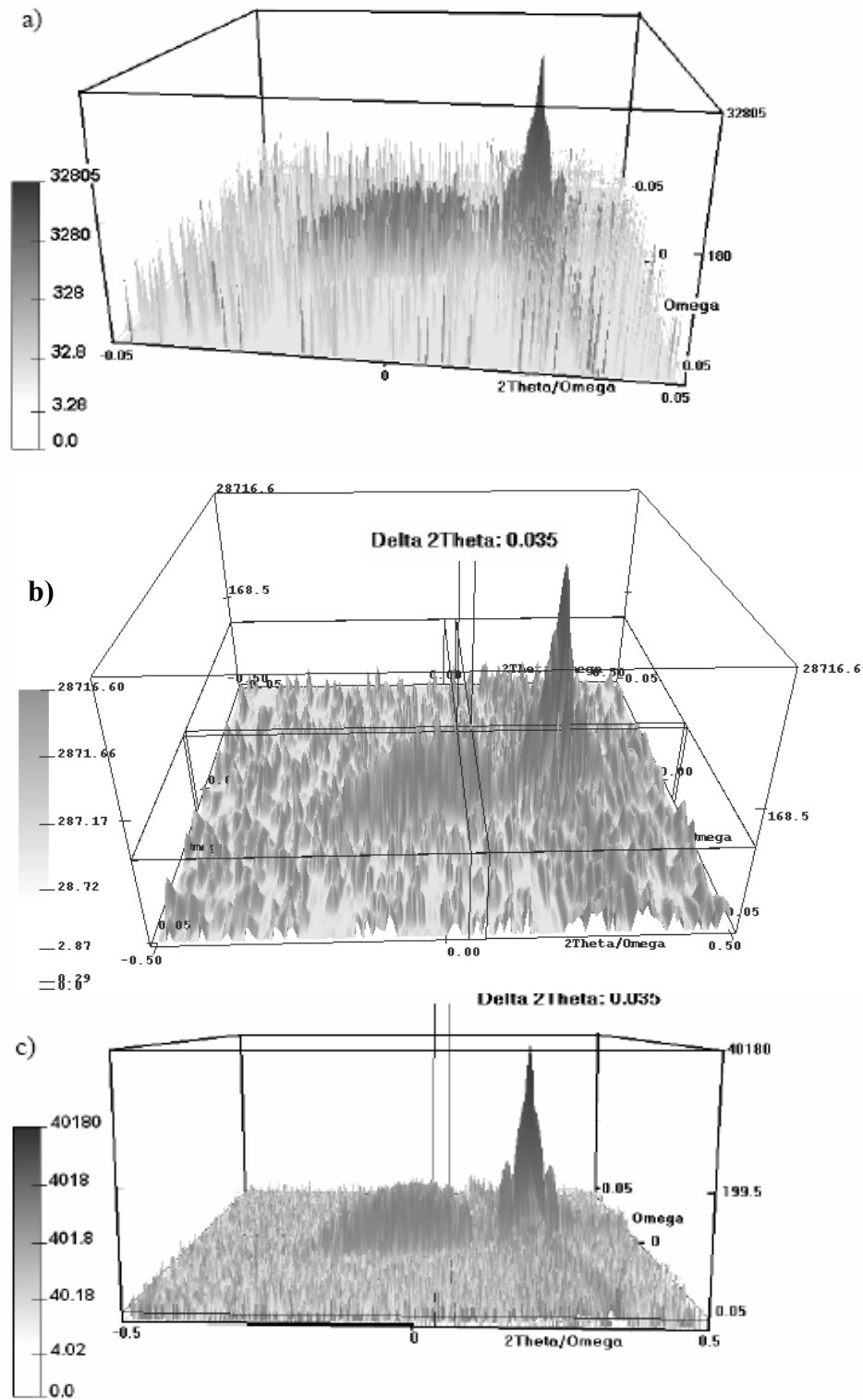
Należy zwrócić uwagę, że zbliżony poziom szumu na mapie węzła (00.2) uzyskuje się w przypadku pomiaru $0,2''/\text{krok}$ poddanego dyskretnej transformacie falkowej jak i pomiaru trwającego około 14 razy dłużej ($2,85''/\text{krok}$ – rys 6.4c).



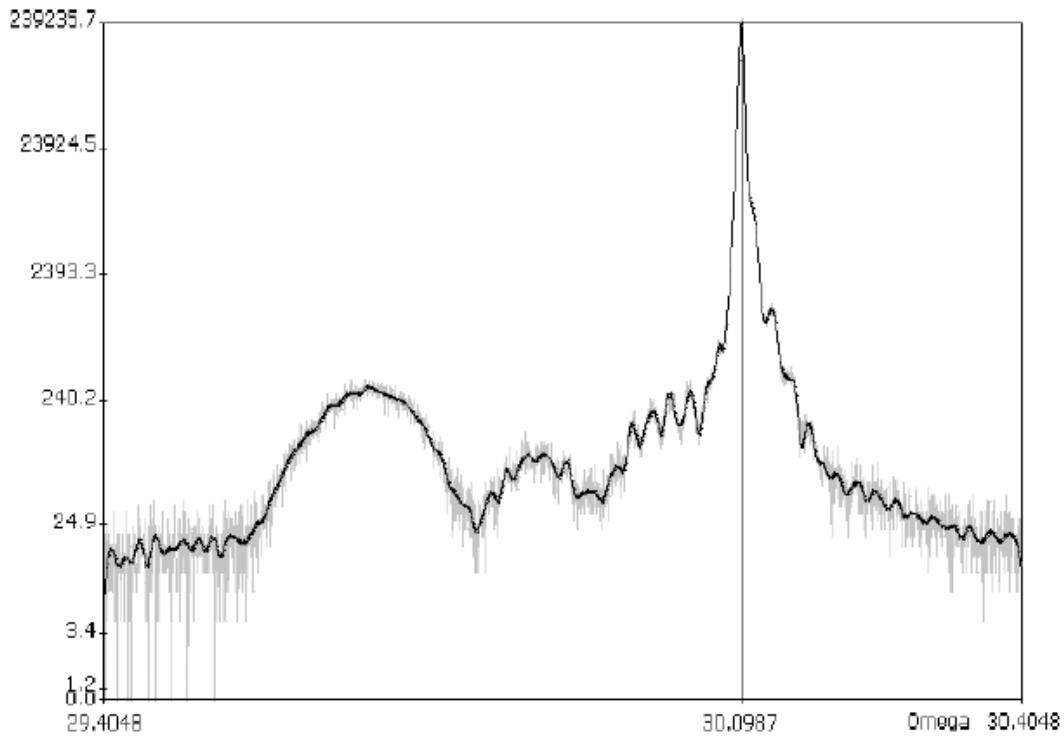
Rys. 6.4. Mapa sieci odwrotnej (00.2) buforu AlN osadzonego na szafirze: a) mierzonego w krótkim czasie $0,2''/\text{krok}$; b) ta sama mapa po zastosowaniu funkcji falkowej (Daubechies o poziomie 3); c) mapa zmierzona w czasie o rząd większym $2,85''/\text{krok}$.

Podobną poprawę jakości obrazów dyfrakcyjnych zaobserwowano badając studnie kwantowe $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$. Na rysunku 6.5 pokazano mapę sieci odwrotnej od płaszczyzny (004) takiej studni uzyskaną przy pomiarze wynoszącym 1 godzinę (a), mapę po zastosowaniu analizy falkowej (b) oraz po pomiarze trwającym 15 godzin (c). Przykład ten także dowodzi, że możliwe jest znaczne skrócenie czasu pomiaru, jeśli zastosujemy transformatę falkową do obróbki wyników pomiaru. Szczegóły, jakie można zauważyć w odszumionym obrazie, są dokładnie takie same jak te, które uzyskano przy pomiarze długotrwałym. W obu przypadkach (rys. 6.5b i 6.5c) odległość między najbliższymi obserwowanymi oscylacjami są jednakowe i wynoszą $0,035^\circ$ na skali 2θ .

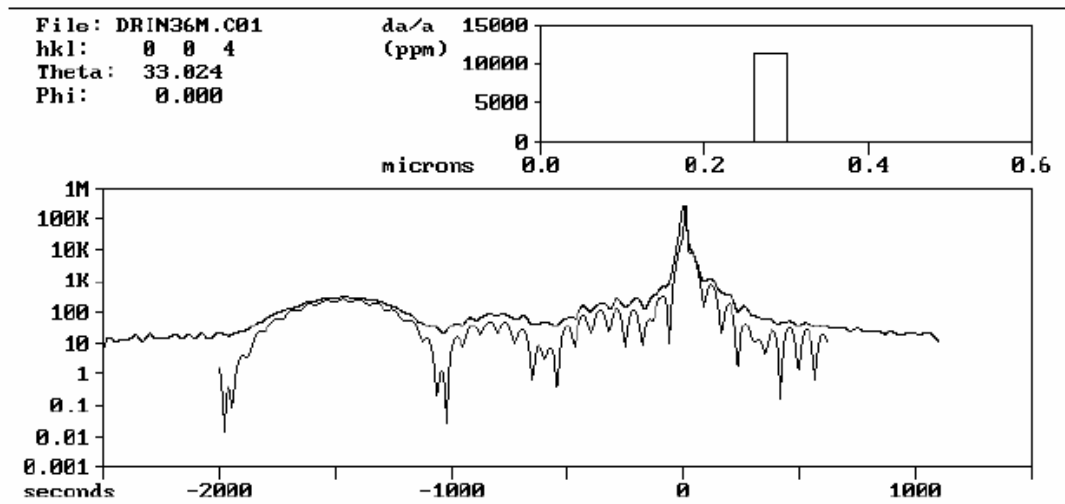
Transformatę falkową zastosowano także do odszumienia krzywych odbić studni kwantowych. Rysunki 6.6 i 6.7 przedstawiają krzywe odbić studni kwantowej GaAs ($0,26 \mu\text{m}$)/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($0,0421 \mu\text{m}$, $x = 0,083$)/ GaAs ($0,235 \mu\text{m}$) natomiast na rys 6.8 i 6.9 widoczne są krzywe odbić studni GaAs ($0,25 \mu\text{m}$)/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($0,045 \mu\text{m}$, $x = 0,044$)/ GaAs ($0,277 \mu\text{m}$). Dla obu studni po procedurze odszumiania na krzywych odbić pojawia się dużo więcej detali. Ich obecność potwierdzają obliczenia teoretyczne, będące numerycznymi rozwiązaniami równań różniczkowych Takagi-Taupina [2,3,4] (rys. 6.7 i 6.9). Opisane powyżej procedury zastosowano ponadto do odszumiania symulowanych krzywych uzyskanych przez nałożenie szumu generowanego losowo na teoretyczną krzywą odbić (rys. 6.10), którą następnie porównano z krzywą wejściową (rys. 6.11). Taki test przyniósł bardzo zbliżony kształt i przebieg krzywej teoretycznej i krzywej odszumionej z wcześniej nałożonego szumu losowego i tym samym po raz kolejny potwierdził przydatność stosowania metod falkowych w analizie obrazów dyfrakcyjnych.



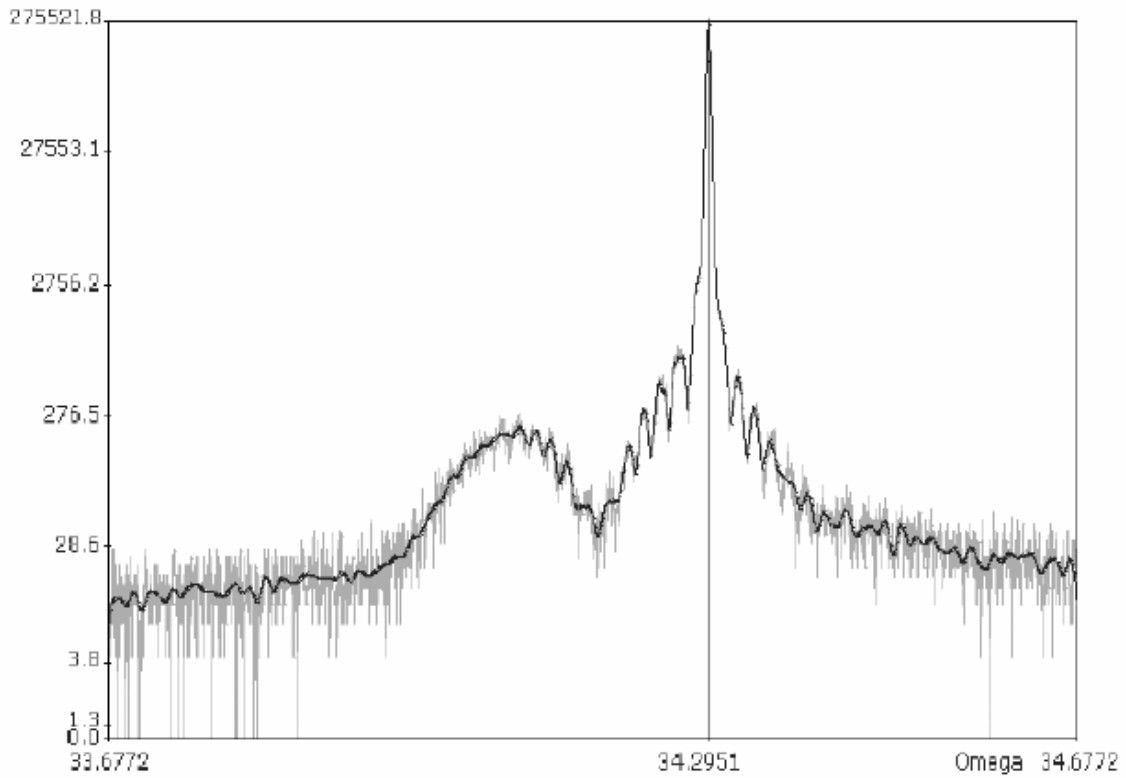
Rys. 6.5. Mapa węzła sieci odwrotnej (004) studni kwantowej GaAs/In_xGa_{1-x}As/GaAs: a) mierzonej w krótkim czasie – 0,05''/krok; b) po zastosowaniu funkcji falkowej (Symlet na poziomie 3); c) mierzonej w długim czasie 1,05''/krok.



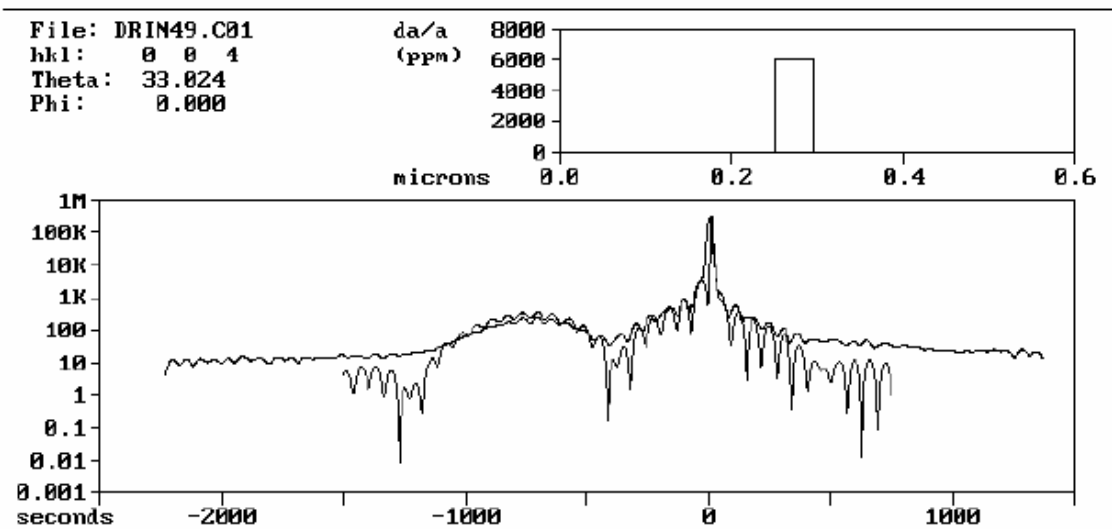
Rys. 6.6. Krzywa odbić studni kwantowej GaAs/In_xGa_{1-x}As/GaAs (x=0,083) – krzywa pomiarowa (szara linia), krzywa po zastosowaniu analizy falkowej (linia czarna).



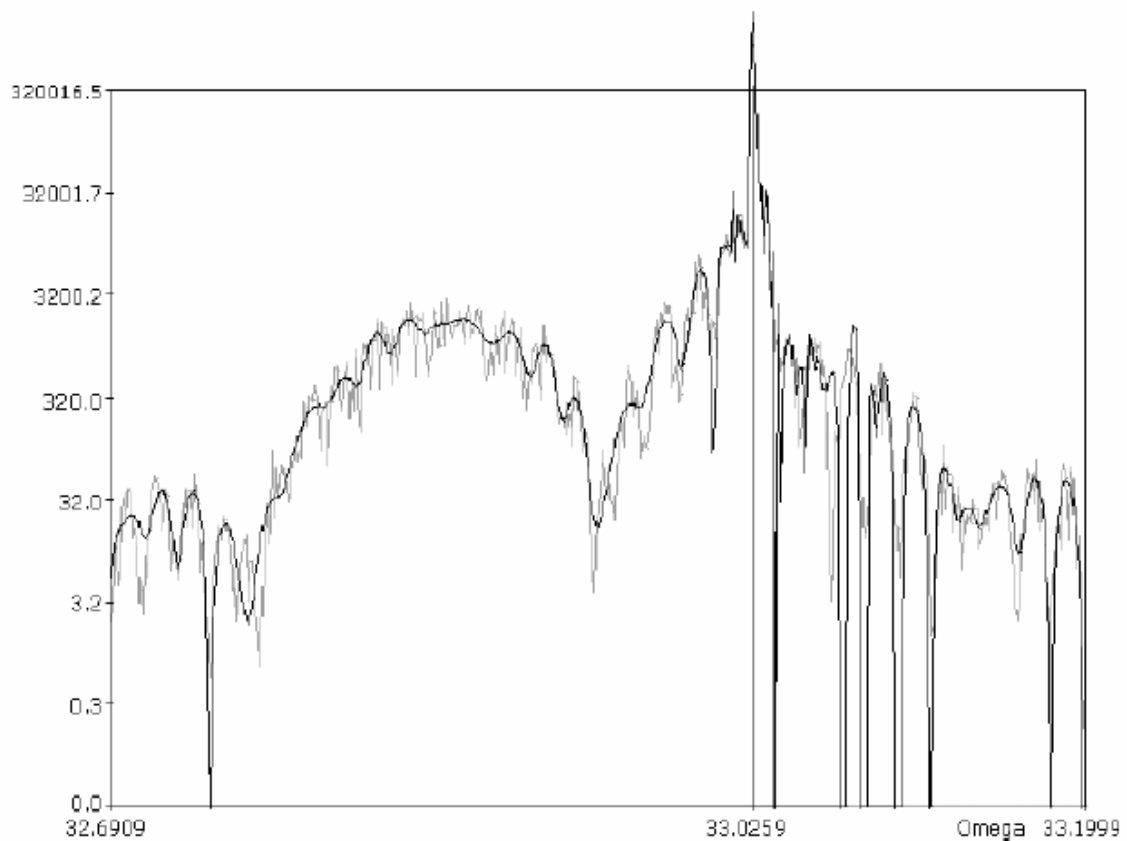
Rys. 6.7. Krzywa odbić studni kwantowej GaAs/In_xGa_{1-x}As/GaAs (x=0,083) – krzywa teoretyczna (linia dolna), krzywa po zastosowaniu analizy falkowej (linia górna).



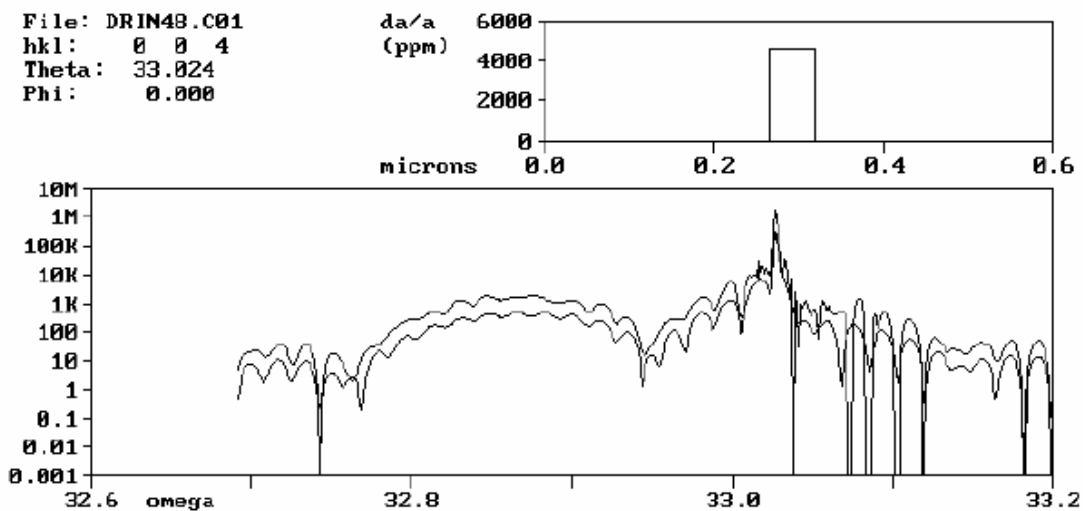
Rys. 6.8. Krzywa odbić studni kwantowej GaAs/In_xGa_{1-x}As/GaAs (x=0,0445) – krzywa pomiarowa (szara linia), krzywa po zastosowaniu analizy falkowej (linia czarna).



Rys. 6.9. Krzywa odbić studni kwantowej GaAs/In_xGa_{1-x}As/GaAs (x=0,0445) – krzywa teoretyczna (linia dolna), krzywa po zastosowaniu analizy falkowej (linia górna).



Rys. 6.10. Krzywa odbić studni kwantowej GaAs/In_xGa_{1-x}As/GaAs (x=0,034) – krzywa z losowym szumem (szara linia), ta sama krzywa po zastosowaniu analizy falkowej (linia czarna).



Rys. 6.11. Krzywa odbić studni kwantowej GaAs/In_xGa_{1-x}As/GaAs (x=0,034) – krzywa teoretyczna (linia dolna), krzywa odsumiona po zastosowaniu analizy falkowej (linia górna).

6.7. Podsumowanie

Transformatę falkową zastosowano do analizy map węzłów sieci odwrotnej warstw epitaksjalnych oraz krzywych odbić. Pokazano, że transformowany obraz dyfrakcyjny niesie dużo więcej informacji o strukturze krystalicznej, np. o grubości lub gradiencie parametrów sieciowych, niż obraz otrzymany bezpośrednio z pomiaru. Proponowana metoda jest obiecująca dla pomiarów warstw charakteryzującym się dużym niedopasowaniem sieciowym w stosunku do podłoża z uwagi na obserwowany szum wynikający z rozpraszania wiązki rentgenowskiej w tego typu strukturach. Zastosowanie transformaty falkowej pozwala nie tylko na zmniejszenie czasu pomiaru, ale przede wszystkim na dokładniejsze określenie parametrów struktury wyznaczanych z elementów mierzonej mapy. Zastosowanie metody falkowej do wygładzania krzywych odbić jest uzasadnione, ponieważ metoda ta nie zmniejsza intensywności wygładzanej krzywej, co jest częstym i niepożądanym efektem innych metod używanych do aproksymacji krzywych. Dodatkowo jej stosowanie do krzywych o bardzo skomplikowanym przebiegu nie powoduje zmniejszenia liczby obserwowanych szczegółów.

7. Weryfikacja modelu

7.1. Wprowadzenie

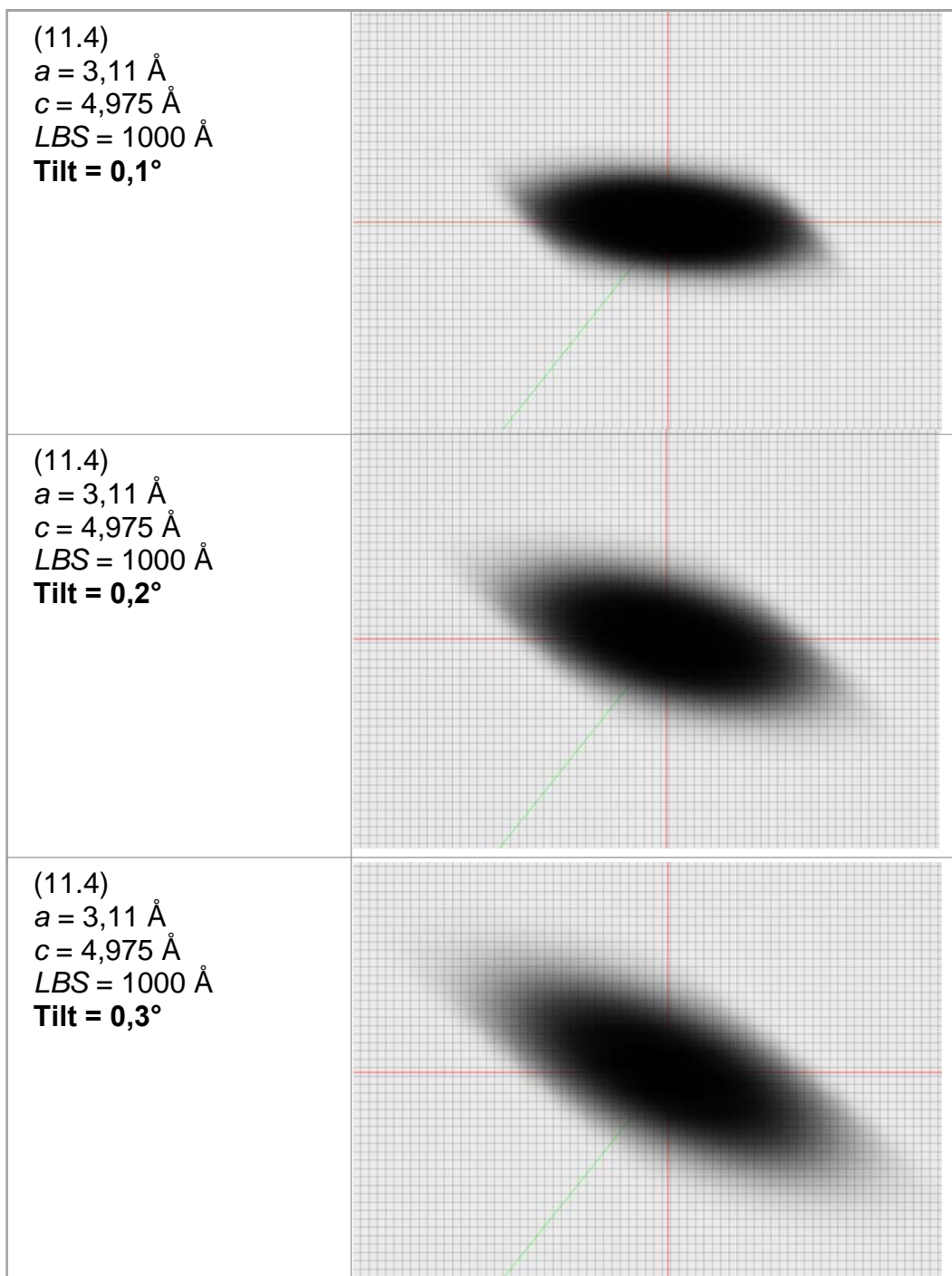
W celu weryfikacji opracowanego modelu zasymulowano szereg różnych struktur $A^{III}N$, dla których model został opracowany. W pierwszej kolejności pokazano wpływ różnych parametrów krystalograficznych na kształt i rozmiar węzła sieci odwrotnej. Następnie omówiono wyniki pomiaru kilku struktur rzeczywistych i rezultaty ich modelowania oraz analizę wyznaczonych parametrów. Wszystkie pomiary przeprowadzono na stanowisku pomiarowym przedstawiony w rozdz. 2.6.1.

7.2. Weryfikacja modelu – symulacje komputerowe

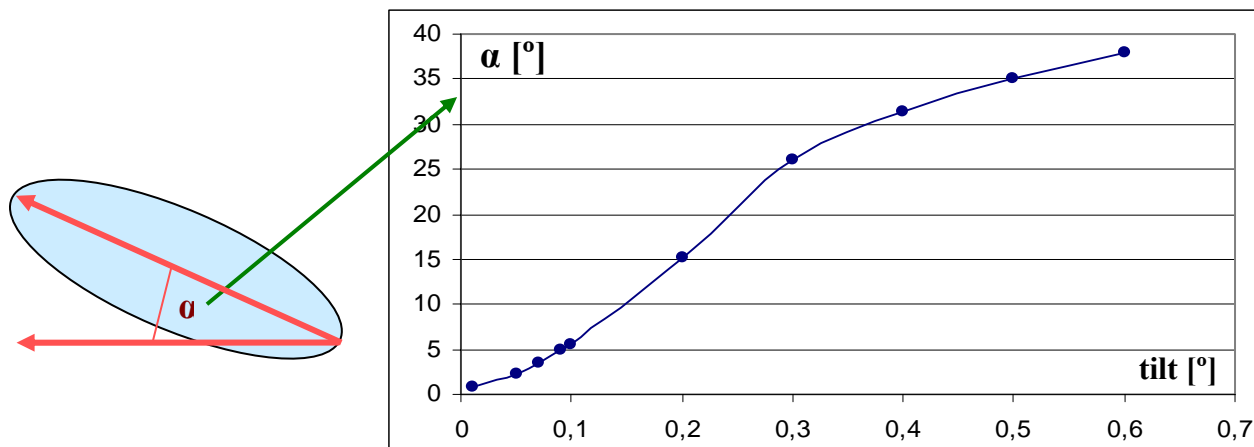
W celu prawidłowego wyznaczenia parametrów strukturalnych warstw $A^{III}-N$ należy zamodelować przynajmniej trzy refleksy – jeden pochodzący od płaszczyzny symetrycznej oraz minimum dwa od płaszczyzn asymetrycznych (rozdz. 4.4.1). Opracowany model pozwala na szereg symulacji numerycznych, pokazujących wpływ różnych parametrów krystalograficznych na kształt uzyskiwanych węzłów. Takie symulacje, jak i analiza dyfraktogramów i stworzonych na ich podstawie map sieci odwrotnej, pozwoliły potwierdzić słuszność założeń, przyjętych przez autora pracy do budowy modelu struktury (rozdz. 4.1).

a) Wpływ mozaiki tiltowej na kształt refleksu

W eksperymencie założono, że mamy do czynienia z w pełni naprężoną warstwą AlN. W pierwszym kroku zmieniano wielkość mozaiki tiltowej w tej warstwie przy założeniu stałej szerokości lateralnej bloków krystalicznych (rys. 7.2). Parametrem wyjściowym była zmiana kąta nachylenia refleksu względem osi Q_x (rys. 7.3) Należy zaznaczyć, że te jak i szereg innych symulacji pokazanych w rozdz. 7 wykonano dla jednego z najczęściej mierzonych refleksów warstwy AlN, jakim jest refleks (11.4).



Rys. 7.2. Wpływ zmiany mozaiki tiltowej na kształt refleksu przy stałej wartości LBS.

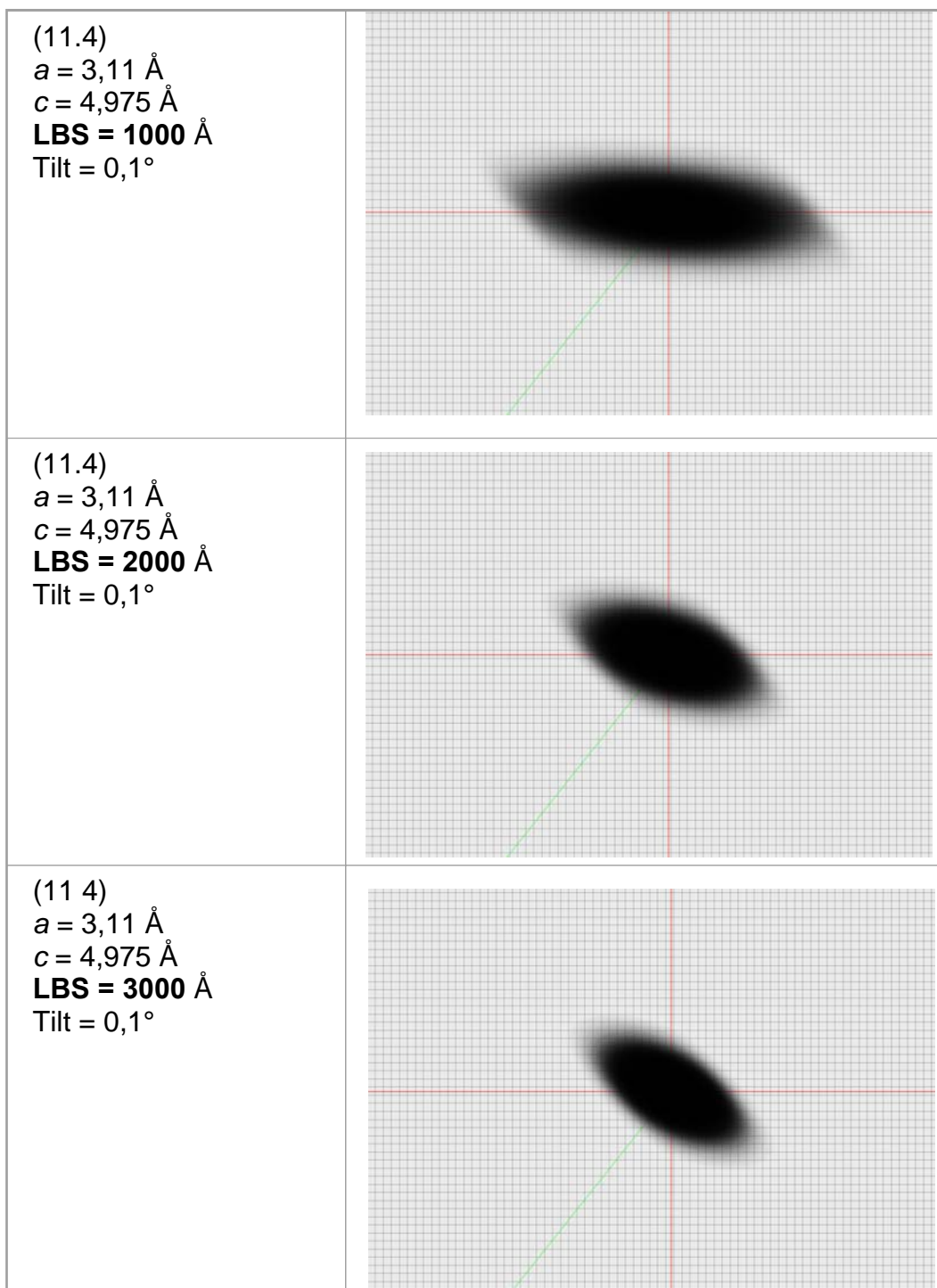


Rys. 7.3. Zależność zmiany kąta nachylenia refleksu od wielkości mozaiki tiltowej w warstwie.

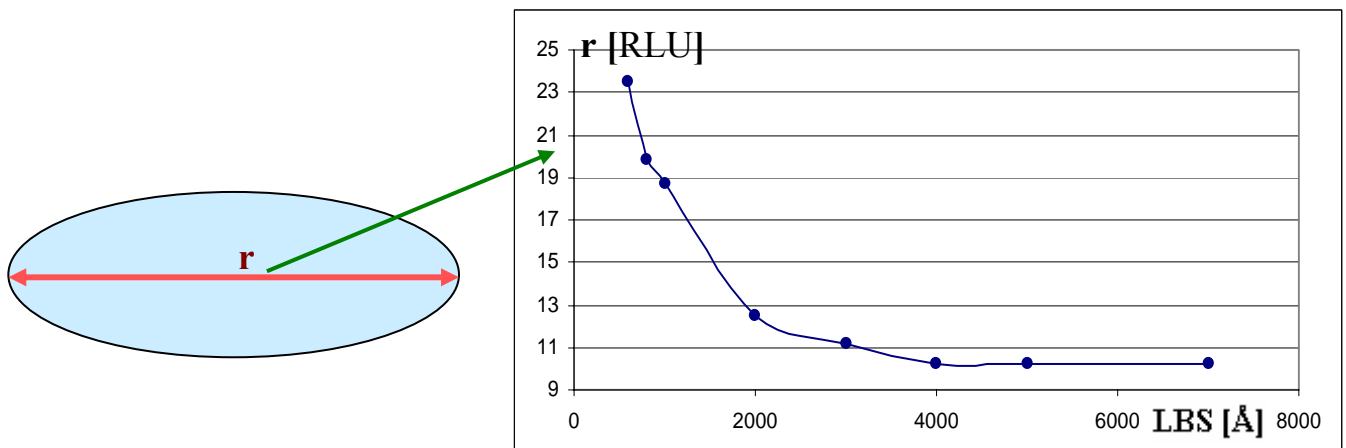
Pojawienie się mozaiki tiltowej powoduje skręcenie refleksu. Kąt skręcania rośnie wraz ze wzrostem parametru charakteryzującego mozaikę. Jest to zgodne z założeniem 6 budowy modelu (rozdz. 4.1).

b) Wpływ wielkości bloków krystalicznych na kształt uzyskiwanego refleksu

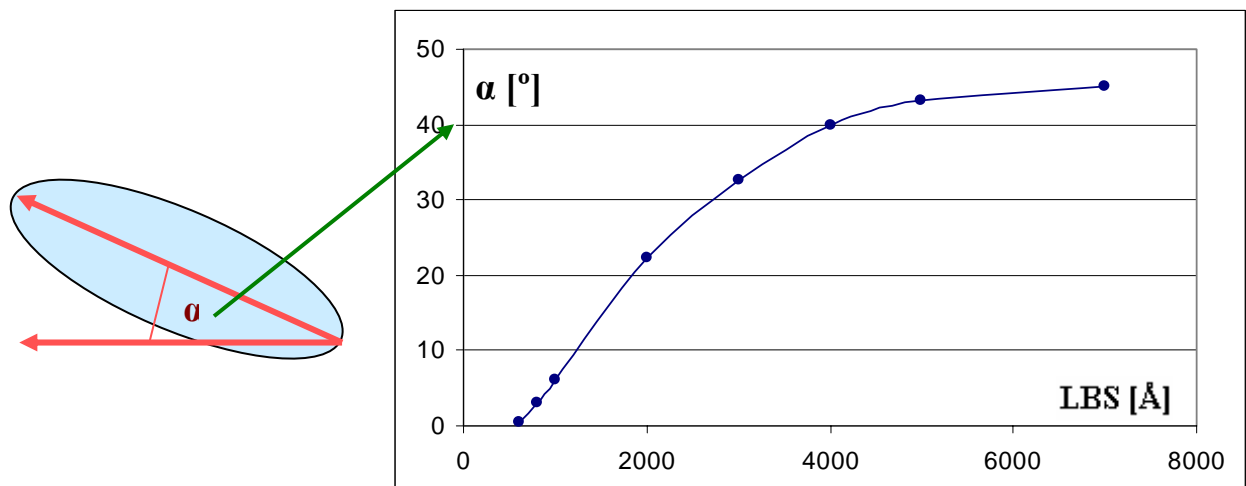
Symulowano kształt węzła sieci odwrotnej warstwy AlN o stałym stopniu zmozaikowania i zmieniającej się wielkości bloków krystalicznych. Analizowano poszerzenie i skręcenie takiego refleksu wraz ze zmianą lateralnego rozmiaru krystalitów. Wyniki symulacji pokazano na rys. 7.4 – 7.6.



Rys. 7.4. Wpływ zmiany wielkości bloków krystalicznych na kształt refleksu przy stałej wartości mozaiki tiltowej.



Rys. 7.5. Zależność poszerzenia refleksu od wielkości bloków krystalicznych.

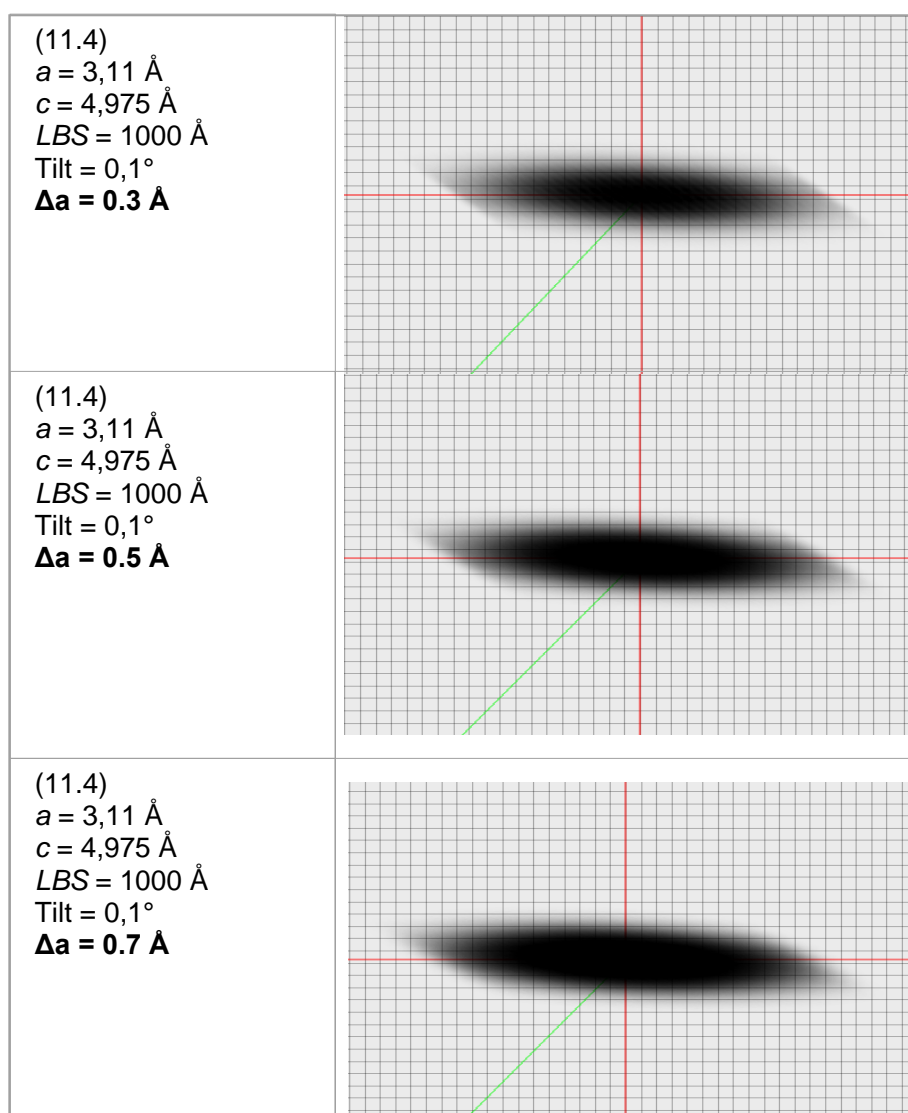


Rys. 7.6. Zależność zmiany kąta nachylenia refleksu od wielkości bloków krystalicznych.

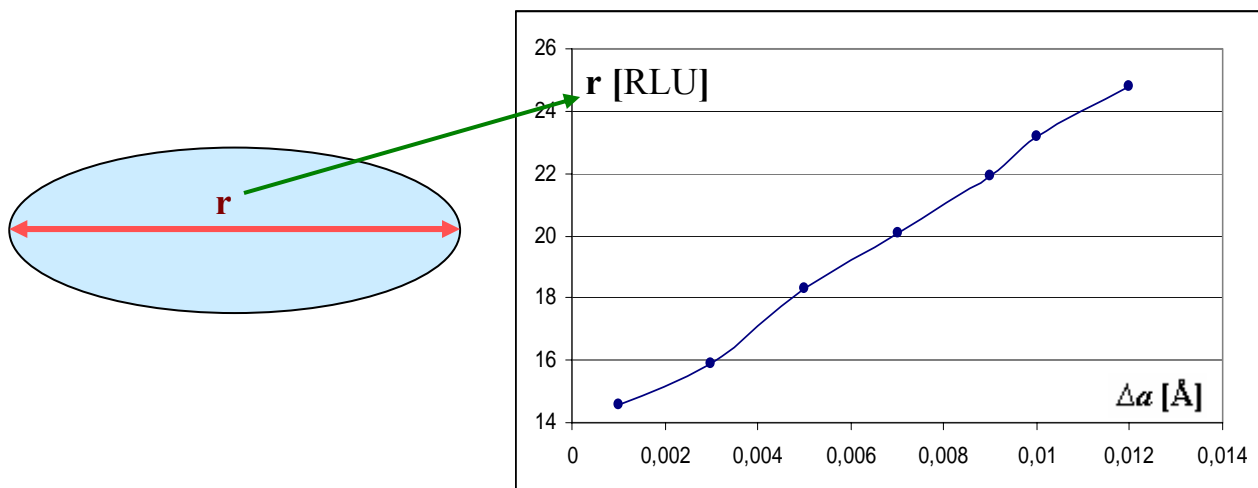
Okazało się, że oprócz poszerzenia refleksu wzdłuż osi Q_x wielkość bloków krystalicznych powoduje dodatkowo skrócenie refleksu o pewien kąt. Podobny efekt wywołuje analizowana wcześniej analizowana zmiana mozaiki tiltowej w warstwie (rys. 7.3).

c) Wpływ gradientu parametru sieciowego Δa komórki elementarnej na kształt węzła.

Kolejne symulacje dotyczą sytuacji, gdy zmienia się gradient parametru sieciowego a komórki elementarnej przy stałych wartościach wielkości bloków krystalicznych oraz mozaiki tiltowej. Przeanalizowano poszerzenie refleksu wzdłuż osi Q_x w zależności od zadanej wartości gradientu Δa . Z badań wynika, że zgodnie z założeniami modelu gradient parametru a powoduje poszerzenie węzła równoległe do osi Q_x (rys. 7.7), a zmiana szerokości węzła ma charakter zbliżony do liniowego (rys. 7.8).



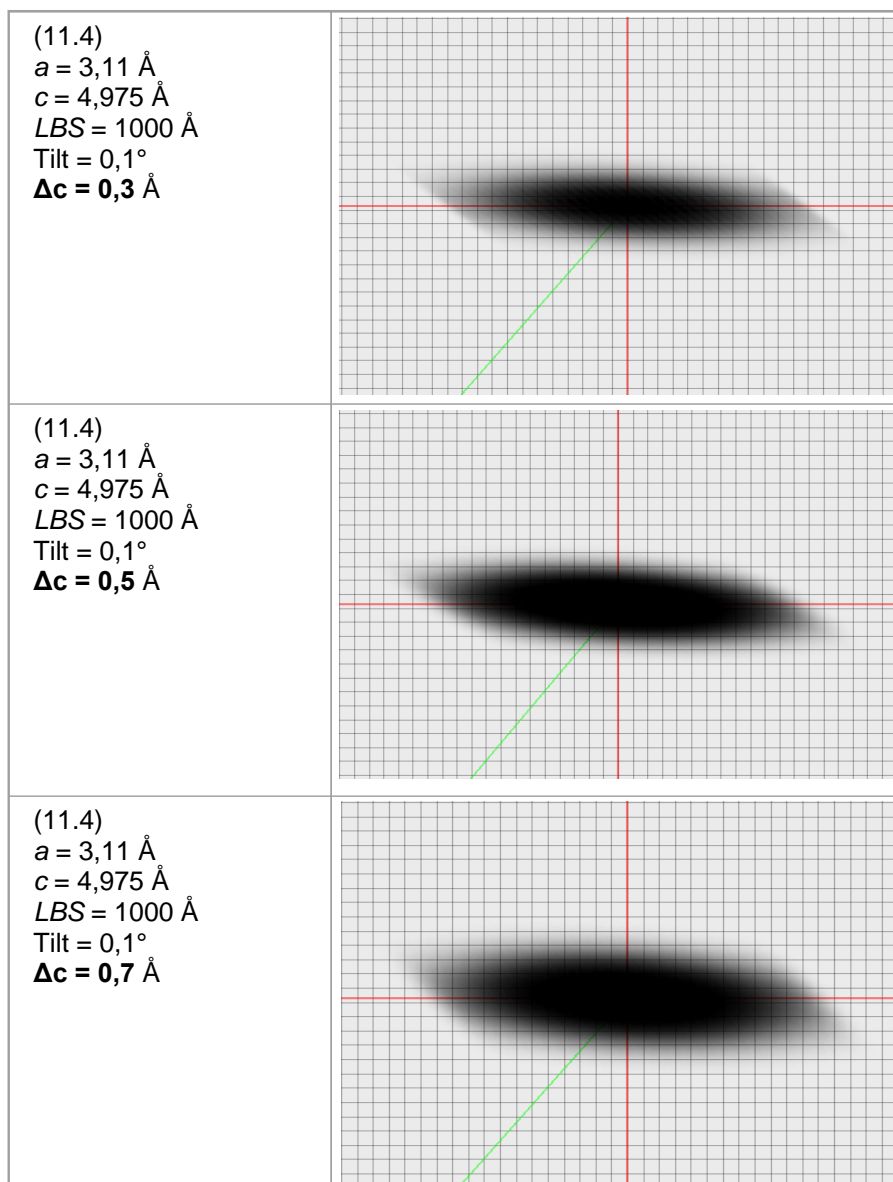
Rys. 7.7. Wpływ zmiany wielkości gradientu parametru sieciowego Δa komórki elementarnej na kształt węzła przy stałej wartości mozaiki tiltowej i LBS.



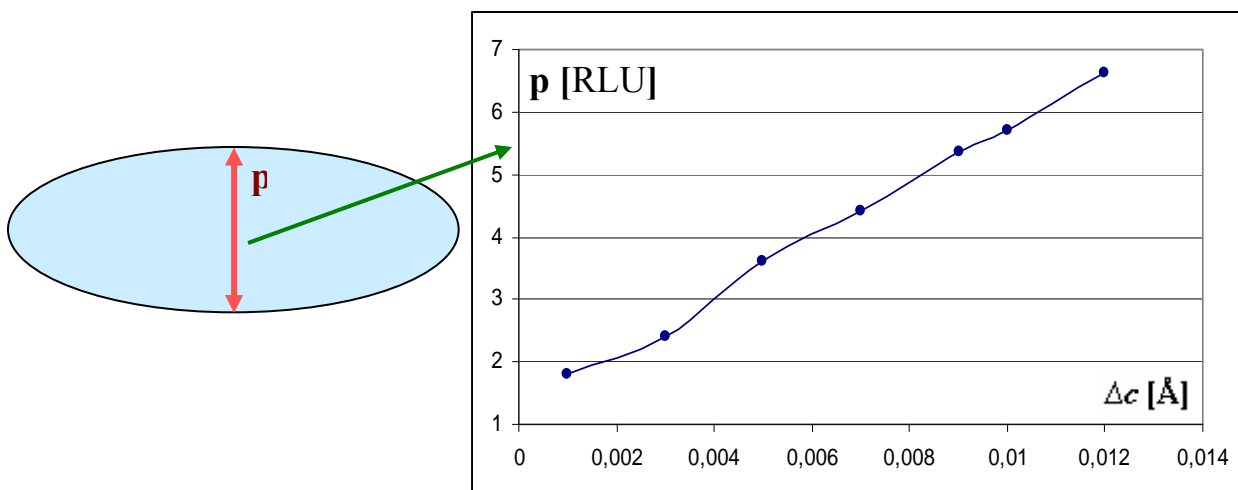
Rys. 7.8. Zależność wielkości poszerzenia refleksu od zmiany wartości gradientu parametru sieciowego Δa komórki elementarnej.

d) Wpływ gradientu parametru Δc na kształt komórki elementarnej.

Badano również (teoretycznie i doświadczalnie) wpływ gradientu parametru sieciowego Δc komórki elementarnej na kształt węzła. Doświadczenie to wykonano przy stałych wartościach wielkości bloków krystalicznych i mozaiki tiltowej. Gradient Δc zgodnie z założeniami powoduje poszerzenie węzła równoległe do osi Q_y (rys. 7.9) i ma charakter liniowy (rys. 7.10). Jednakże wartość poszerzenia węzła wzdłuż osi Q_y jest mniejsza niż poszerzenia wzdłuż osi Q_x przy tej samej wartości gradientu Δa . Spowodowane jest to dodatkowym wpływem wielkości bloków krystalicznych na poszerzenie węzła wzdłuż osi Q_x .



Rys. 7.9. Wpływ zmiany wielkości gradientu parametru sieciowego Δc komórki elementarnej na kształt refleksu przy stałej wartości mozaiki tiltowej i LBS.



Rys. 7.10. Zależność wielkości poszerzenia refleksu od zmiany wartości gradientu parametru sieciowego Δc komórki elementarnej.

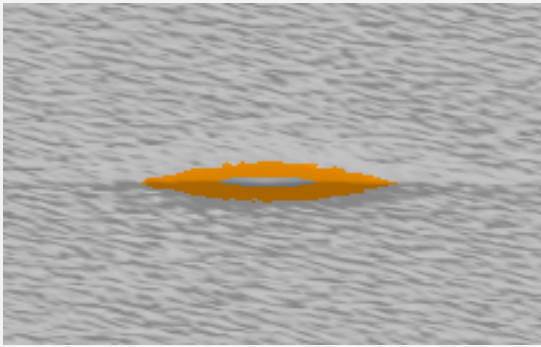
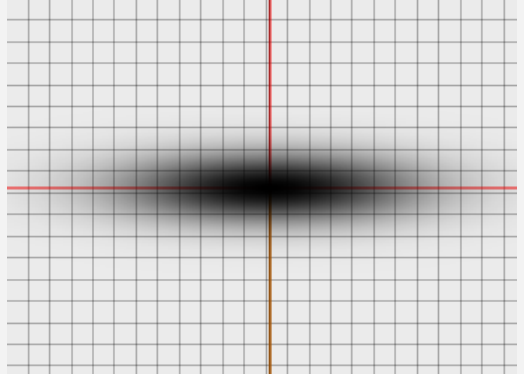

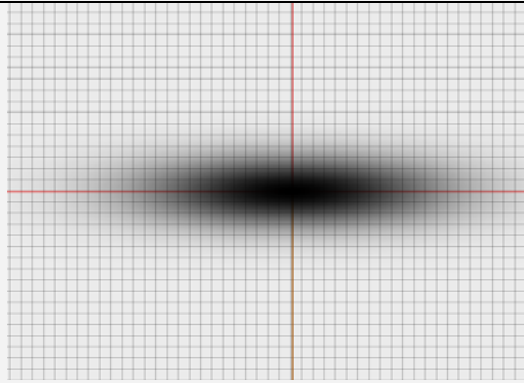
Powyższe symulacje, uwzględniające zmiany pojedynczych parametrów strukturalnych, potwierdziły założenia przyjęte w rozdziale 4.1. Pozwoliły też pokazać wpływ zmian parametrów struktury na kształt, położenie i orientację węzła w przestrzeni sieci odwrotnej. Należy tu zaznaczyć, że autor w omówionych powyżej symulacjach zmieniał parametry struktury w zakresie obserwowanym w obiektach rzeczywistych. Z drugiej strony autorowi nie jest znana żadna inna metoda określania parametrów strukturalnych warstw A^{III-N} , która by pozwoliła na potwierdzenie uzyskiwanych rezultatów odnośnie całego zestawu badanych parametrów. Niektóre z nich (np. wielkość bloków krystalicznych) mogą być potwierdzane metodami mikroskopii skaningowej (rys. 3.4). Prowadzone symulacje komputerowe i analizy rzeczywistych warstw azotowych wykazały, że wartości uzyskiwane dzięki zastosowaniu opracowanego modelu mają następującą dokładność: wielkość bloków krystalicznych $\pm 100 \text{ \AA}$, wielkość mozaiki tiltowej $\pm 0,02^\circ$, gradienty parametrów sieciowych $\pm 0,001 \text{ \AA}$.

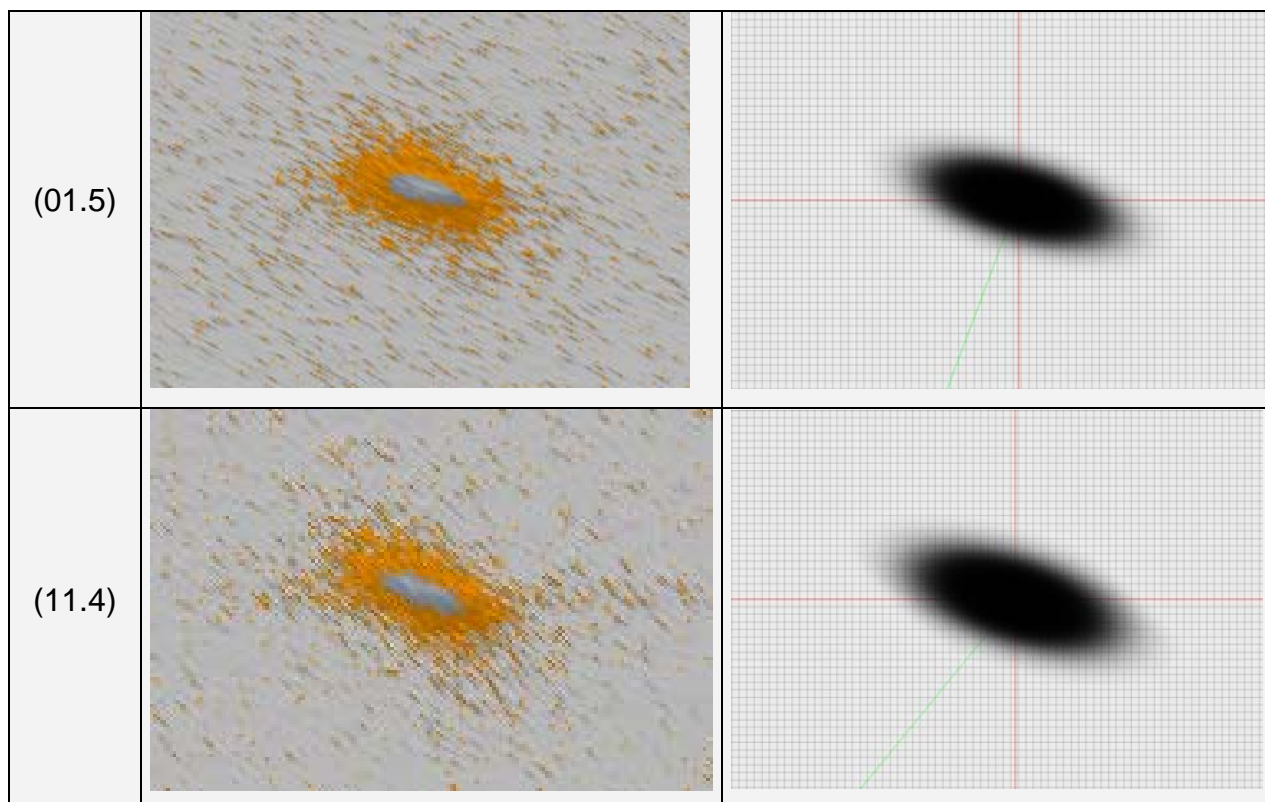
7.3. Weryfikacja modelu – pomiary i modelowanie struktur rzeczywistych

Podstawowym obiektem badań były warstwy (Ga,In,Al)N osadzone na szafirze. Warstwy te były wytwarzane metodą MOVPE (*Metal Organic Chemical Vapour Phase Epitaxy*) i HVPE (*Hydrogen Vapour Phase Epitaxy*) w Laboratorium Nanotechnologii i Struktur Półprzewodnikowych Wydziału Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej.

Jedną z pierwszych zamodelowanych warstw była struktura oznaczona symbolem G-1024. Jest to struktura GaN/szafir otrzymana metodą MOVPE. Zmierzone dla niej cztery refleksy - dwa symetryczne (00.2) i (00.4) oraz dwa asymetryczne (11.4) i (01.5). Wyniki pomiarów zamieszczono na rys. 7.11. Posługując się opracowanym modelem uzyskano następujące parametry krystalograficzne tej struktury:

$a = 3,1814 \text{ \AA}$, $c = 5,1893 \text{ \AA}$, $LBS = 1000 \text{ \AA}$, $\text{tilt} = 0,1^\circ$, $\Delta a = 0,0040 \text{ \AA}$, $\Delta c = 0,0085 \text{ \AA}$.

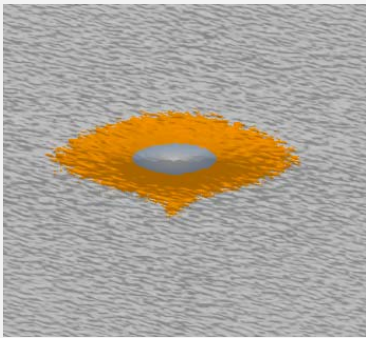
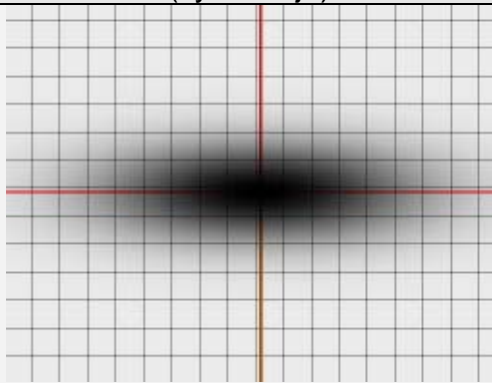
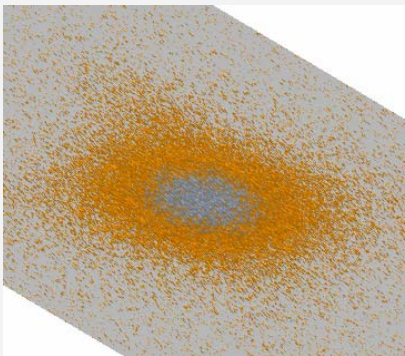
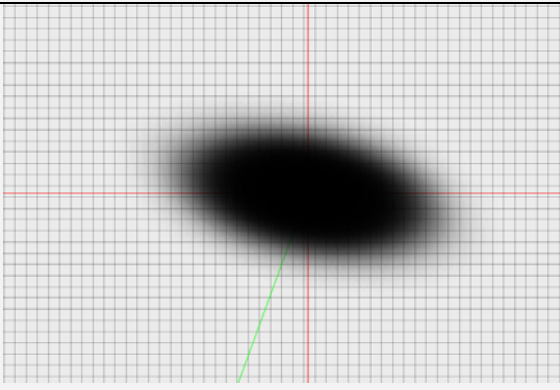
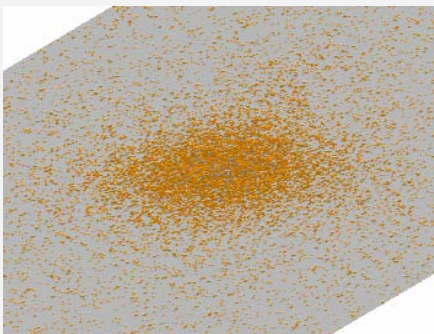
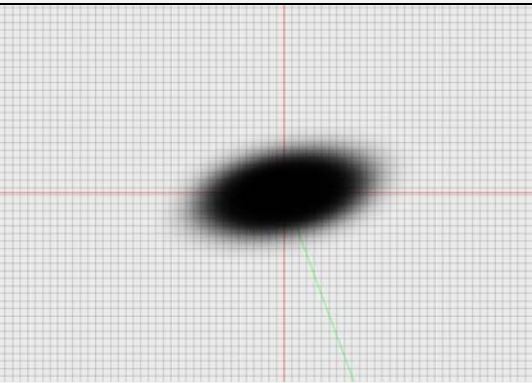
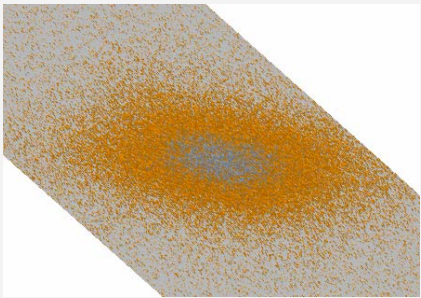
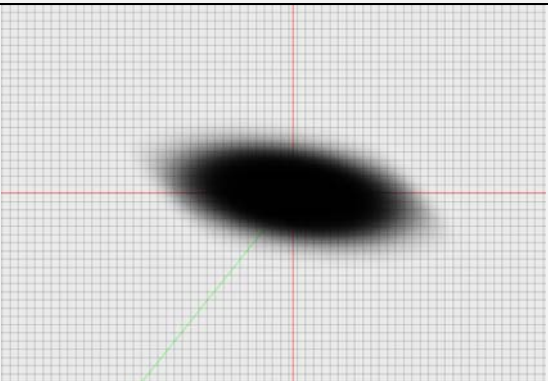
Refleks	GaN (pomiar)	GaN G-1024 (symulacja)
(00.2)		
(00.4)		

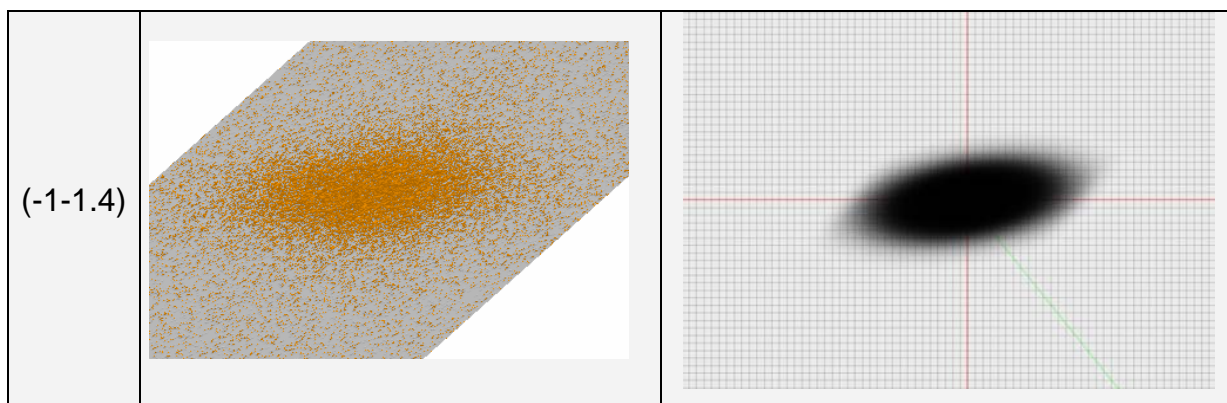


Rys. 7.11. Porównanie zmierzonych i zamodelowanych obrazów dyfrakcyjnych map węzłów sieci odwrotnej struktury G-1024.

Następnym obiektem badań była struktura oznaczona jako AlN917. Była to epitaksjalna warstwa AlN osadzona na szafirze. Dla struktury tej zmierzono następujące refleksy: symetryczny (00.2) i asymetryczne (11.4), (-1-1.4), (01.5), (0-1.5). Uzyskano następujące parametry:

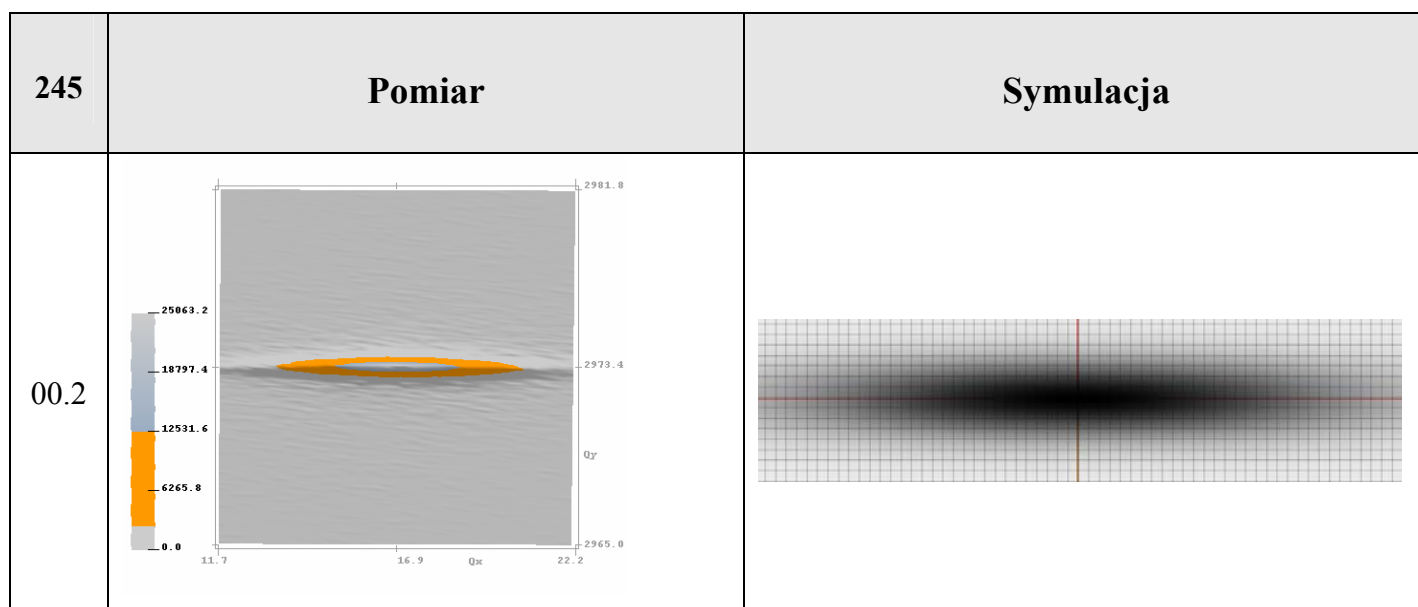
$$a = 3,1100 \text{ \AA}, c = 4,9750 \text{ \AA}, \text{LBS} = 1100 \text{ \AA}, \text{tilt} = 0,08^\circ, \Delta a = 0,004 \text{ \AA}, \Delta c = 0,0085 \text{ \AA}.$$

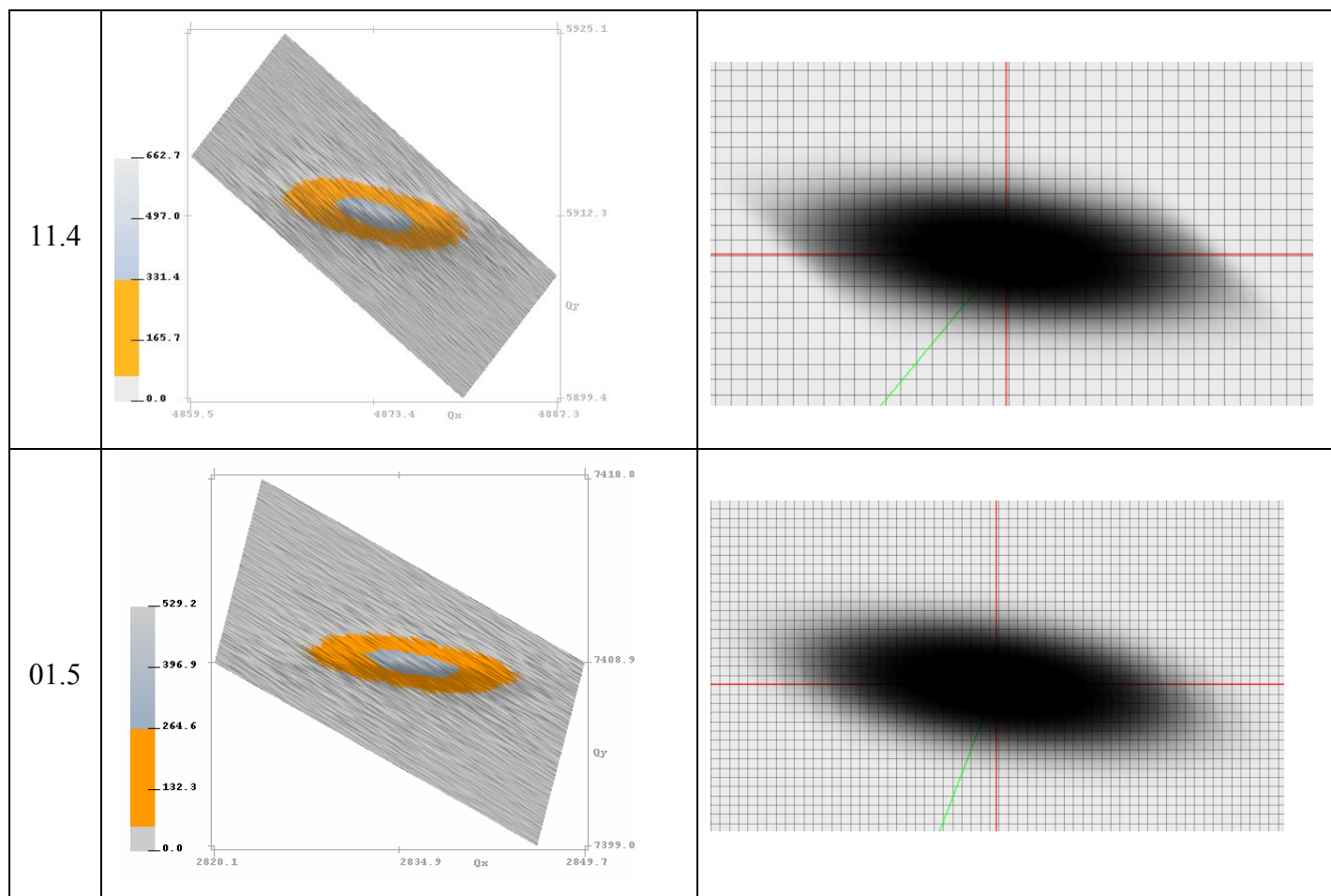
Refleks	AIN (pomiar)	AIN 917 (symulacja)
(00.2)		
(01.5)		
(0-1.5)		
(11.4)		



Rys. 7.12. Porównanie zmierzonych i zamodelowanych obrazów dyfrakcyjnych map węzłów sieci odwrotnej struktury AlN917.

Prócz typowych warstw (Ga,Al,In)N/szafir opracowany model wykorzystano do analizy krystalograficznej grubych epitaksjalnych warstw GaN. Zbadano strukturę oznaczoną symbolem 245. Jest to warstwa zarodkowa GaN wytworzona na podłożu szafirowym, z naniesioną warstwą GaN osadzoną w technologii MOVPE o grubości 4 μm . Następnie dwustopniowo naniesiono kolejną warstwę GaN stosując technologię HVPE. W efekcie badana warstwa GaN miała sumaryczną grubość około 20 μm .





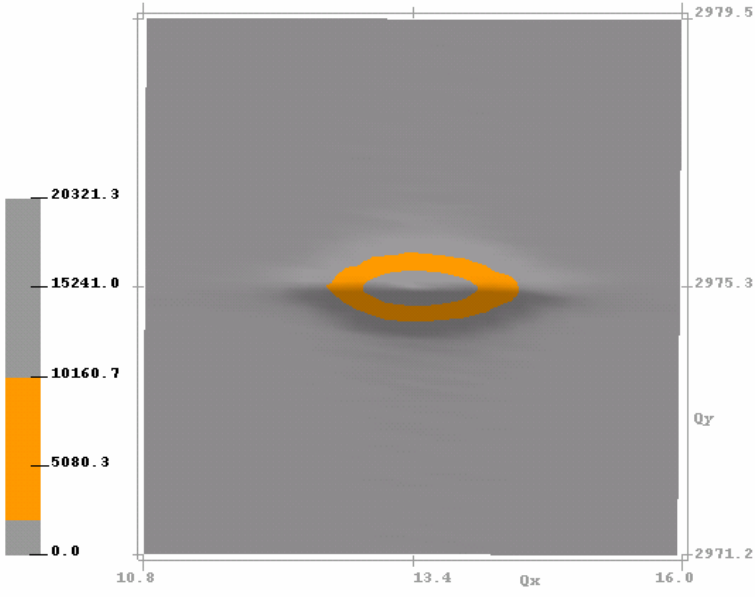
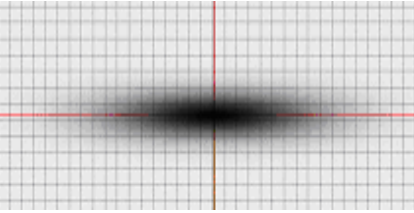
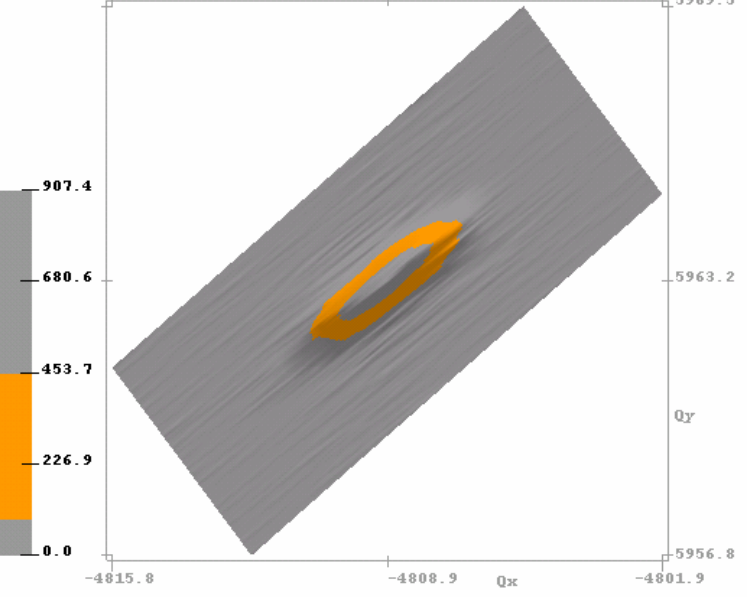

Rys. 7.13. Porównanie zmierzonych i zamodelowanych obrazów dyfrakcyjnych map węzłów sieci odwrotnej struktury 245.

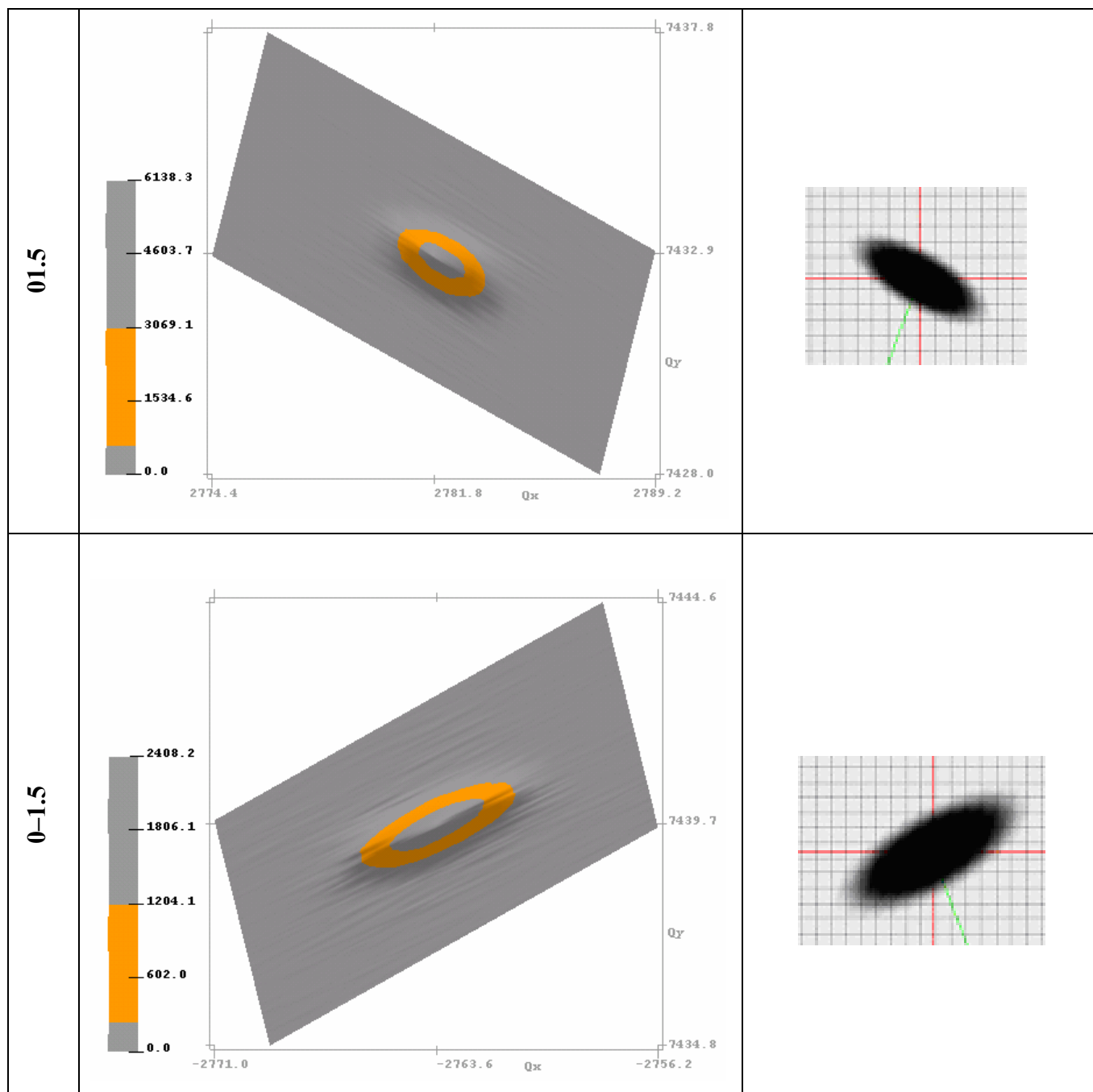
Strukturę tę zasymulowano na podstawie trzech refleksów: symetrycznego (00.2) i asymetrycznych (11.4) i (01.5) (rys. 7.13) uzyskując następujące parametry:

$a = 3,1391 \text{ \AA}$, $c = 5,2027 \text{ \AA}$, $LBS = 1000 \text{ \AA}$, mozaika tiltowa = $0,08^\circ$, $\Delta a = 0,0030 \text{ \AA}$, $\Delta c = 0,0065 \text{ \AA}$.

Zastosowanie opracowanego modelu pozwoliło na weryfikację procesów technologicznych i ocenę jakości struktury przed i po procesie epitaksji [55]. Wykazano, że jakość strukturalna tego typu warstw otrzymywane metodą HVPE jest porównywalna do struktur wytwarzanych metodą MOVPE.

Oprócz badania epitaksjalnych warstw (Ga,Al,In)N/szafir wykonano charakteryzację strukturalną tzw. kryształów objętościowych GaN. Symulację warstwy oznaczonej symbolem 6 pokazano na rysunku 7.14.

Nr 6	Pomiar	Symulacja
00.2		
-1-1.4		



Rys. 7.14. Porównanie zmierzonych i zamodelowanych obrazów dyfrakcyjnych map węzłów sieci odwrotnej struktury nr 6.

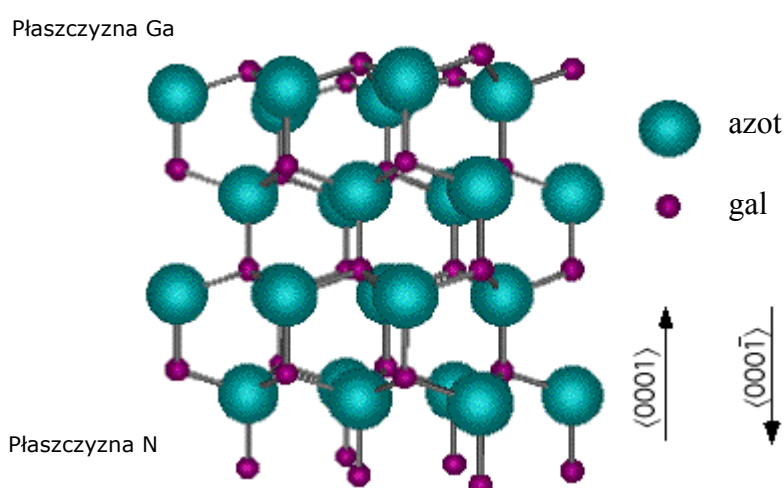
Dla zmierzonej i zamodelowanej struktury otrzymano następujące wyniki:

$a = 3,1970 \text{ \AA}$, $c = 5,1778 \text{ \AA}$, $LBS = 40000 \text{ \AA}$, $\text{mozaika tiltowa} = 0,055^\circ$, $\Delta a = 0,0025 \text{ \AA}$, $\Delta c = 0,0032 \text{ \AA}$.

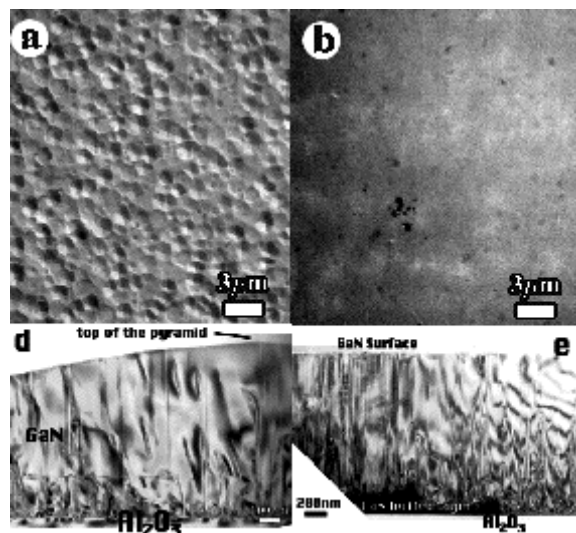
Dla tej struktury wielkość bloków krystalicznych jest co najmniej o rząd większa niż w warstwach osadzanych na szafirze. Są to też materiały mniej zmozaikowane – wartość kąta określającego mozaikę tiltową jest wyraźnie mniejsza niż w typowych warstwach epitaksjalnych GaN/szafir. Ponieważ wiadomo, że warstwa rosnąca niezależnie od podłoża powinna mieć dużo lepsze parametry strukturalne niż warstwa wyhodowana na heterogenicznym podłożu o dużym niedopasowaniu sieciowym, stąd uzyskane wyniki należy uznać za dodatkowe potwierdzenie poprawności i użyteczności opracowanego modelu.

Ostatni przykład dotyczy tzw. warstw polarnych związków (Ga,In,Al)N. Badano warstwę oznaczoną jako A60303. Jest to warstwa AlN/szafir o polarności glinowej wykonana w Air Force Research Laboratory, USA.

Warstwy A^{III}N o strukturze wurcytu wzrastają równoległe do podłoża. Normalna do powierzchni podłoża orientacja krystalograficzna ma kierunek $\langle 00.1 \rangle$ lub $\langle 00.-1 \rangle$. Jeżeli warstwa taka wykazuje uporządkowanie ułożenia atomów w strukturze to w zależności od kierunku wzrostu może być zakończona płaszczyzną składającą się z atomów Ga, Al lub In – mówimy wówczas o Ga, Al lub In polarności, lub płaszczyzną składającą się z atomów N – mówimy wówczas o N polarności [56] (rys. 7.15). Polarność struktury wpływa na jej właściwości, np. warstwy zakończone płaszczyznami Ga, Al lub In (Ga-, Al-, In-polarne) charakteryzują się lepszą stabilnością chemiczną [57,58] i znacznie większą gładkością powierzchni [59,60] (na powierzchniach N-polarnych można obserwować wyraźne struktury heksagonalne – rys 3.4e, 7.16, 7.18).



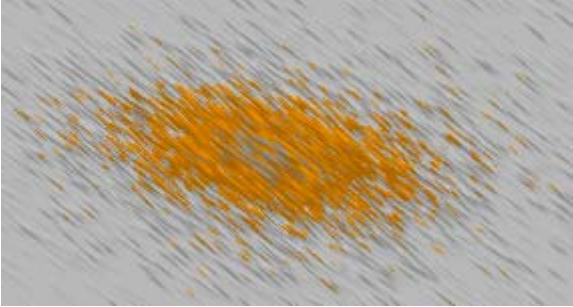
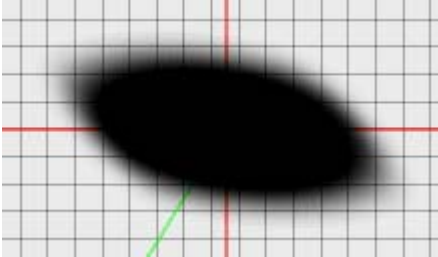
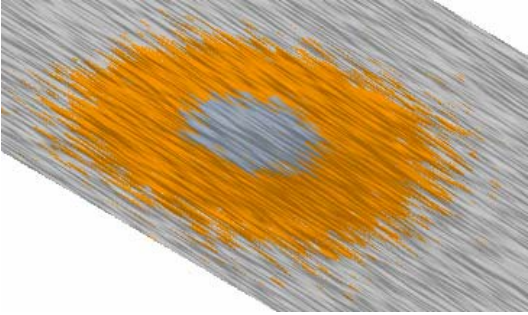
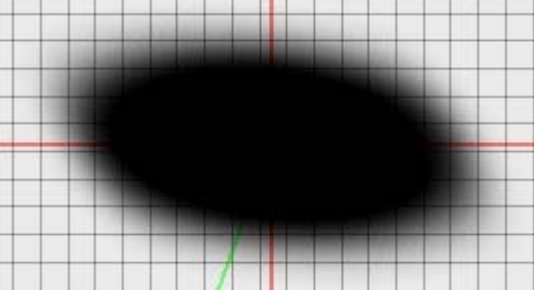
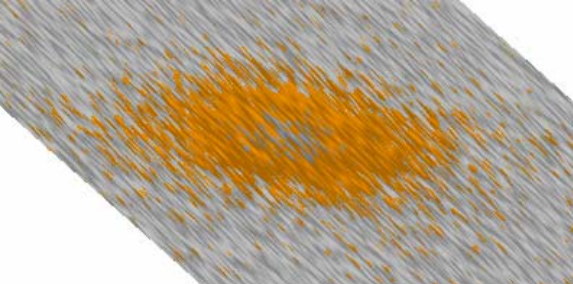
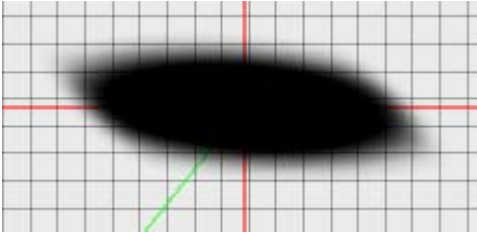
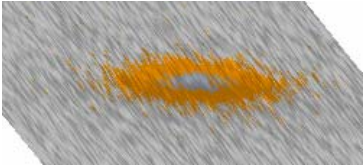
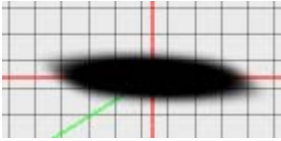
Rys. 7.15. Schemat warstwy GaN z zaznaczonymi kierunkami krystalograficznymi [56].



Rys. 7.16. Morfologia powierzchni warstw GaN (obraz TEM) a) warstwa N-polarna, b) warstwa Ga-polarna [60].

Wyniki symulacji warstwy A60303 pokazano na rys.7.17

	Pomiar	Symulacja
(00.2)		

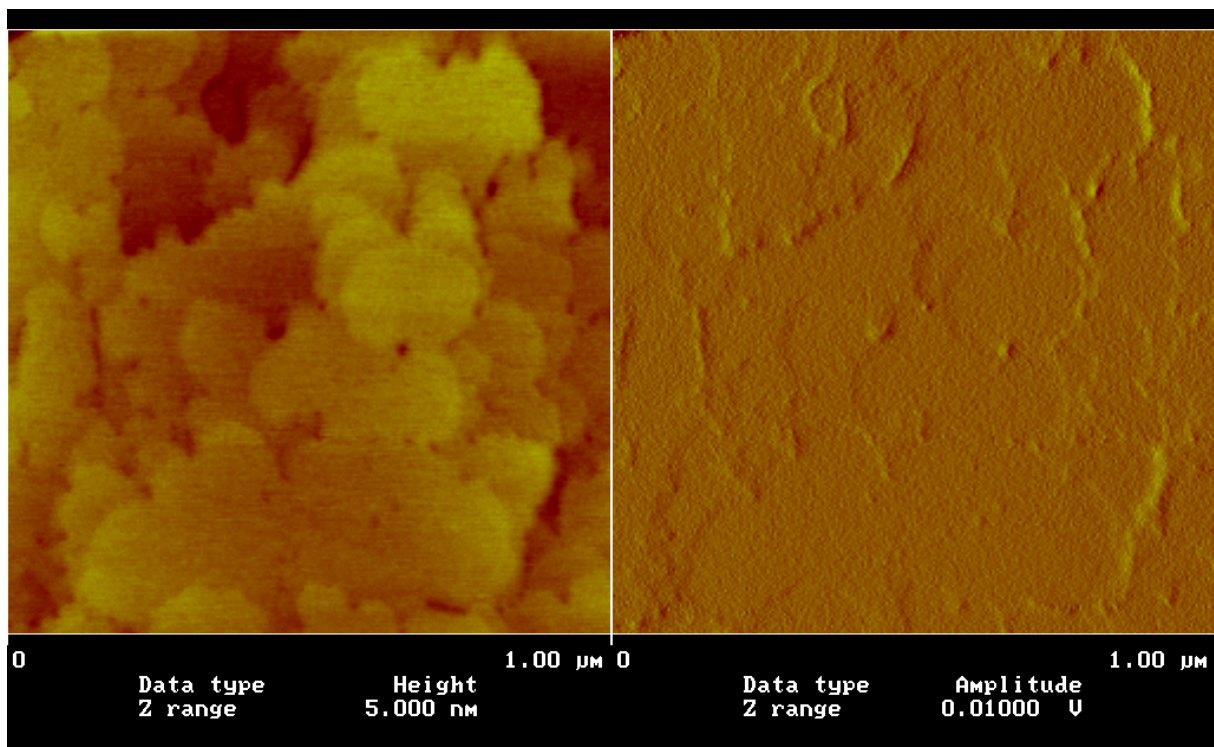
(01.3)		
(01.5)		
(11.4)		
(21.3)		

Rys. 7.17. Porównanie zmierzonych i zamodelowanych obrazów dyfrakcyjnych map węzłów sieci odwrotnej struktury A60303 Al-polarnej.

Parametry uzyskane dla tego typu struktury są następujące:

$a = 3,0959 \text{ \AA}$, $c = 4,9748 \text{ \AA}$, LBS = 990 \AA , mozaika tiltowa = 0.065° , $\Delta a = 0.0080 \text{ \AA}$, $\Delta c = 0.0100 \text{ \AA}$.

Dla tej warstwy wielkość mozaiki tiltowej jak i bloków krystalicznych jest mniejsza niż dla typowej warstwy AlN/szafir. Potwierdzeniem tego są zdjęcia AFM warstwy A60303 (Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley CA) powierzchni takiej warstwy (rys. 7.18).



Rys. 7.18. Obraz AFM powierzchni struktury A60303.

7.4. Podsumowanie

Weryfikacji modelu dokonano badając szereg rzeczywistych warstw epitaksjalnych. Dzięki zastosowaniu symulacji komputerowej możliwe okazało się wyznaczenie istotnych parametrów struktury. Pozwoliło to na przyspieszenie procesu charakteryzacji strukturalnej warstw epitaksjalnych o dużym niedopasowaniu sieciowym w stosunku do podłoża.

W celu poprawnego scharakteryzowania struktury należy przeprowadzić symulację przynajmniej trzech refleksów – jednego od płaszczyzny symetrycznej oraz dwóch od płaszczyzn asymetrycznych. Wynika to z potrzeby minimalizacji prawdopodobieństwa uzyskania takiego samego wyniku dla kilku różnych kombinacji parametrów struktury. Związane jest to z różnym wpływem parametrów struktury na kształt węzła symetrycznego i asymetrycznego przedstawionym w rozdz. 4, co także potwierdziły symulacje komputerowe pojedynczych węzłów zaprezentowane w rozdz. 7.2. Pokazano np., że skrócenie refleksu w przestrzeni sieci odwrotnej można uzyskać zarówno przez zmianę wartości mozaiki tiltowej jak i parametru odpowiadającego za wielkość bloków krystalicznych. Poszerzenie refleksu wzdłuż osi Q_x następuje wraz ze zmianą wielkości gradientu parametru sieciowego Δa jak i wielkości bloków krystalicznych. Model został zweryfikowany przez badania różnych struktur rzeczywistych (tab. 7.1). Były to struktury GaN/szafir czy AlN/szafir, uzyskiwane różnymi metodami epitaksji, jak i struktury nietypowe – kryształy objętościowe GaN i struktury polarne. Jak się okazało w trakcie badań dla wszystkich analizowanych trójskładnikowych struktur azotkowych (Ga,In,Al)N możliwa była skuteczna symulacja ich parametrów krystalograficznych.

Tab. 7.1. Parametry strukturalne modelowanych warstw.

	GaN/szafir (MOVPE)	AlN/szafir (MOVPE)	GaN/szafir(gruby) (HVPE)	GaN objętościowy	AlN Al-polarny
a [Å]	3,1814	3,1100	3,1391	3,1970	3,0959
c [Å]	5,1893	4,9750	5,2027	5,1778	4,9748
Δa [Å]	0,0040	0,0040	0,0030	0,0025	0,008
Δc [Å]	0,0085	0,0085	0,0065	0,0032	0,0100
LBS [Å]	1000	1100	1000	40000	990
tilt [°]	0,1	0,08	0,13	0,055	0,065

Wartości parametrów struktury takich jak wielkość bloków krystalicznych i mozaika tiltowa (tab. 7.1) uzyskane w toku badań są porównywalne do parametrów publikowanych w literaturze [18]. Wartości gradientu parametrów sieciowych według wiedzy autora nie były

dotąd publikowane. Niniejsza praca jest pierwszą, w której zamieszczono wartości liczbowe tych parametrów.

8. Wnioski końcowe

Celem pracy było opracowanie nowej metody, pozwalającej na dogłębną charakteryzację strukturalną szerokopasmowych półprzewodników azotkowych (In,Ga,Al)N. W oparciu o analizę literaturową i prace wstępne w laboratorium badań strukturalnych Wydziału Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki [61,62] autor postawił tezę, że możliwe jest opracowanie metody umożliwiającej wyznaczenie wielu parametrów struktur azotkowych o dużym niedopasowaniu sieciowym w oparciu o geometrię węzła sieci odwrotnej.

Wynikiem przeprowadzonych badań jest:

1. **Oryginalny model struktury.** Zaprezentowano w pracy w rozdziale 4 i opublikowany w [29]; w połączeniu z metodyką opisaną w [63] stanowi on jedną z podstawowych metod charakteryzacji struktur warstw $A^{III}-N$ stosowaną w laboratorium badań strukturalnych Wydziału Elektroniki Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej; metoda ta znacznie polepsza i upraszcza charakteryzację strukturalną warstw $A^{III}-N$, co przedstawiono w rozdz. 7 pracy;

2. **Nowoczesne opracowane przez autora oprogramowanie NSCA (Nitride Semiconductor Crystal Analysis) [36,61] z zaimplementowanym modelem;** oprócz symulacji węzłów sieci odwrotnej umożliwia ono zdecydowanie nowocześniejszą, czytelniejszą i bardziej jednoznaczną wizualizację mapy węzłów sieci odwrotnej; tym samym zwiększyło ono liczbę istotnych szczegółów takiej mapy pozwalającą na prawidłową ocenę kształtu węzła (rozd. 5).

3. **Zastosowanie transformaty falkowej obrazów otrzymanych z dyfrakcji rentgenowskiej [43];** transformata falkowa w istotny sposób pomaga w analizie obrazów, ponieważ zmniejszając intensywność szumów mapy uwydatnia kształt węzła sieci odwrotnej, co jest szczególnie istotne w procesie symulacji węzła; zgodnie z wiedzą autora odszumianie obrazów dyfrakcyjnych wykonano przy użyciu takiej metodyki po raz pierwszy w świecie;

4. Zbiór dodatkowych podprogramów w oprogramowaniu NSCA, które zawierają inne opcje potrzebne w procesie charakteryzacji strukturalnej; należą do nich:

- obliczanie parametrów sieciowych komórki elementarnej,
- określanie grubości warstwy na podstawie równania Scherrera,
- wyznaczanie składu procentowego pierwiastków w azotkowych warstwach potrójnych,
- wyliczanie parametrów warstwy na podstawie metody Metzgera.

Powyższe opcje w dużym stopniu pomagają w wyznaczeniu istotnych parametrów badanej warstwy. Ich umieszczenie w jednym dużym pakiecie programowym w dużym stopniu ułatwia proces charakteryzacji strukturalnej.

Zaprezentowane wyniki eksperymentalne otrzymano na podstawie pomiarów struktur wytworzonych w Laboratorium Nanotechnologii i Struktur Półprzewodnikowych Wydziału Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej oraz Air Force Research Laboratory USA. Morfologię warstw zaprezentowano na zdjęciach wykonanych techniką SEM i AFM.

Prace własne (model, symulacje, pomiary) poprzedzone są krytyczną analizą innych metod charakteryzacji strukturalnej warstw epitaksjalnych o dużym niedopasowaniu sieciowym w stosunku do podłoża (rozd. 3). Autor wskazał na niektóre ich zalety, ale i istotne ograniczenia uzasadniające konieczność prowadzenia prac nad nowym podejściem do analizy strukturalnej takich warstw.

Wyniki zamieszczone w pracy wskazują, że teza pracy została udowodniona, zaś jej cel osiągnięty. Opracowany model jest obecnie szeroko wykorzystywany do charakteryzacji różnych struktur azotkowych, w szczególności struktur wytwarzanych w Laboratorium Nanotechnologii i Struktur Półprzewodnikowych Wydziału Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej.

Literatura

- [1] R. Paszkiewicz, *Selektywna epitaksja azotku galu w technologii przyrządów półprzewodnikowych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2003.
- [2] S. Takagi, *A Dynamical Theory of Diffraction for a Distorted Crystal*, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 26 (1969), s.1239
- [3] S. Takagi, *Dynamical theory of diffraction applicable to crystals with any kind of small distortions*, Acta Cryst., vol. 15, s. 1311
- [4] D. Taupin, Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr., vol. 87 (1964), s. 469
- [5] P.F. Fewster, *Reciprocal Space Mapping, X-ray and Neutron Dynamical Diffraction: Theory and Applications*, Edited by Authier et al., Plenum Press, New York 1996.
- [6] P.F. Fewster, N.L. Andrew, *Absolute Lattice-Parameter Measurement*, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 28 (1995), s. 97
- [7] G.K. Williamson, W.H. Hall, *X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram*, Acta Metall., vol. 1 (1953), s. 22
- [8] T. Metzger, R. Hoepfer, E. Born, O. Ambacher, M. Schuster, H. Goebel, S. Christiansen, M. Albrecht, H.P. Strunk, *Defect structure of epitaxial GaN films determined by transmission electron microscopy and triple-axis X-ray diffractometry*, Philos. Mag. A, vol. 77 (1998), s. 1013
- [9] Z. Bojarski, H. Habla, M. Surowiec, *Materiały do nauki krystalografii*, PWN, Warszawa 1986
- [10] J. Przemowski, *Rentgenowskie metody badawcze w inżynierii materiałowej*, WNT, Warszawa 1990
- [11] Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec, *Krystalografia - podręcznik wspomagany komputerowo*, PWN, Warszawa 2001
- [12] Z. Trzaska Durski, H. Trzaska Durska, *Podstawy krystalografii strukturalnej i rentgenowskiej*, PWN 1994
- [13] A. Oleś, *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego*, WNT, Warszawa 1998

- [14] M. Dąbrowska-Szata, *Dyfrakcja odbiciowa elektronów o dużej energii w badaniach powierzchni ciała stałego*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2000
- [15] *PC-MRD Software for the Material Research Diffractometer – User Guide*, Philips Electronics N.V., 1993.
- [16] M. Tłaczała, *Epitaksja MOVPE w technologii heterostruktur związków $A^{III}B^V$* , Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2002.
- [17] M. Leszczyński, H. Tisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J. M. Baranowski, C. T. Foxon, T. S. Cheng, *Lattice parameters of gallium nitride*, Appl. Phys. Lett., vol. 69 (1996), s. 73
- [18] R. Chierchia, T. Böttcher, S. Figge, M. Diesselberg, H. Heinke, D. Hommel, *Mosaicity of GaN Epitaxial Layers: Simulation and Experiment*, Phys. Stat. Sol., vol. 228 (2001), s. 403
- [19] J. Kozłowski, R. Paszkiewicz, R. Korbutowicz, M. Tłaczała, *Distribution of the lateral correlation length in GaN epitaxial layers*, Phys. B: Condens. Matter, vol. 308-310 (2001) s. 114-116
- [20] M.A. Kojdecki, Intern. J. Appl Electromagn. Mater. vol. 2 (1991), s. 147-159.
- [21] M.A. Kojdecki, *Nowe kryterium regularyzacji doboru parametru w metodzie Tikhonova - rozprawa doktorska*, Instytut Matematyki Pan, Warszawa 1996
- [22] A.J.C. Wilson, *Mathematical Theory of X-ray Powder Diffractometry*, Philips Technical Library, Eindhoven 1963.
- [23] M.A Kojdecki, W. Mielcarek, *Dependence of sizes and shapes of crystallites in zinc oxide powder on annealing temperature*, Mater. Sci. Forum, vol. 321-324 (2000), s. 1040
- [24] M.A Kojdecki, W. Mielcarek, Materials from the Sixth European Powder Diffraction Conference, Budapest, 22-25 August, 1998.
- [25] L. V. Azaroff, R. Kaplow, N. Kato, R. J. Weiss, A. J.C. Wilson, and R. A. Young, *X-Ray Diffraction*, McGraw-Hill, New York, 1974.
- [26] N. Kato, Z. Naturforsch, vol. 37a (1982), s. 485

- [27] V. Holy, J. Kubena, E. Abramof, K. Lischka, A. Pesek, and E. Koppensteiner, *X-ray double and triple crystal diffractometry of mosaic structure in heteroepitaxial layers*, J. Appl. Phys., vol. 74 (1993), s. 1736
- [28] M.E. Vickers, M.J. Kappers, C. McAleese, G. Makaronidis, F.D.G. Rayment, C.J. Humphreys, *Tilt and twist in GaN as measured by high-resolution X-ray diffraction*, Presented at the IOP Wide Band Gap Semiconductor Technology Meeting, London, 17th September 2003.
- [29] **J. Kozłowski, J. Serafińczuk, *Structure modelling and reciprocal space maps simulation of the (Ga,Al)N epitaxial layers deposited on the sapphire*, J. Alloys Comp., vol. 401 (2005), s. 296**
- [30] F. Bocquet, P. Gergauda, O. Thomas, *X-ray diffraction from inhomogeneous thin films of nanometre thickness: modelling and experiment*, J. Appl. Cryst., vol. 36 (2003), s. 154
- [31] G.R. Wie; *HRXRD characterization of semiconductor structures*; Materials Science and Engineering R, vol. 13 (1994)
- [32] I.B. Borowskij, *Dinamiczeskaja teoria interferencji rentgenovskich luchey*, Moskwa
- [33] B.K. Tanner, *High resolution X-Ray diffraction and topography*, Taylor and Francis, London, (1998)
- [34] M. S. Goorsky, B.K. Tanner, *Grazing Incidence In-plane Diffraction Measurement of In-plane Mosaic with Microfocus X-ray Tubes*, Cryst. Res. Technol., vol. 37 (2002), s. 645
- [35] S.N. Danilchenko, O. G. Kukharenko, C. Moseke, I. Yu. Protsenko, L. F. Sukhodub, B. Sulcio-Cleff, *Determination of the Bone Mineral Crystallite Size and Lattice Strain from Diffraction Line Broadening*, Cryst. Res. Technol, vol. 37 (2002), s.1234
- [36] **J. Kozłowski, R. Paszkiewicz, M. Tłaczała, R. Korbutowicz, M. Leszczyński, P. Prystawko, J. Domagała, J. Serafińczuk, *Własności strukturalne związków (Ga,In,Al)N przeznaczonych do konstrukcji przyrządów elektroniki wysokotemperaturowe*, Raporty Inst. Tech. Mikrosys. PWr., Ser. SPR, nr 21 (2001)**
- [37] D. Chapman, *Visual C++ 6.0 dla każdego*, Helion 1999
- [38] R.C. Leinecker, T. Archer, *Visual C++ 6. Vademecum profesjonalisty*, Helion 2000
- [39] R.S. Wright Jr., B. Lipchak, *OpenGL - Księga eksperta*, Helion 2004

- [40] G. Beaucage and Research Group Page, Chemical and Materials Engineering, University of Cincinnati, <http://www.eng.uc.edu/~gbeaucag/Classes/XRD/SathishScherrerhtml/SathishScherrerEqn.html>
- [41] H. Klug, L. Alexander, *X-ray diffraction procedures*, John Willey and Sons, Inc. New York 1962
- [42] C. Kisielowski, J. Krüger, S. Ruvimov, T. Suski, J.W. Ager, III, E. Jones, Z. Liliental-Weber, M. Rubin, E.R. Weber, M.D. Bremser, R.F. Davis, *Strain-related phenomena in GaN thin films*, Phys. Rev. B, vol. 54 (1996), s. 17745
- [43] **J. Kozłowski, J. Serafińczuk, A. Kozik, *Wavelet Shrinkage-based Noise Reduction From The High Resolution X-ray Images of Epitaxial Layers*, Materials Science, vol. 21, (2003), s. 345**
- [44] J.T. Białasiewicz, *Falki i aproksymacje*, WNT, Warszawa 2000
- [45] J. Bruzda, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, http://ww.umk.pl/~bruzdaj/pliki/Teoria_Ekon-Wyklad13.pdf
- [46] R. Barański, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, http://kmiw.imir.agh.edu.pl/falki/falki_wstep.php
- [47] I. Daubechies, *Ten Lectures on Wavelets*, SIAM, Philadelphia, 1992.
- [48] G. Nason, *Choice of the threshold parameter in wavelet function estimation*, [in:] A. Antoniadis and G. Oppenheim (Eds.), *Wavelets and statistics, Lecture Notes in Statistics* 103, Springer, New York, 1995, s. 261.
- [49] I. Daubechies, *Commun. Orthonormal Bases of Compactly Supported Wavelets*, Pure Appl. Math., vol. 41 (1988), s. 909
- [50] S. Mallat, *A Theory for Multiresolution Signal Decomposition: The Wavelet Representation*, IEEE Trans. Pattern Anal. Machine Intel., vol. 11 (1989), s. 674
- [51] D. Donoho, I. Johnstone, *Ideal spatial adaptation by wavelet shrinkage*, Biometrika, vol. 81 (1994), s. 425-455
- [52] M. Misiti, Y. Misiti, G. Oppenheim, J.M Poggi, *Wavelet Toolbox User's Guide*, The MathWorks Inc., Natick, 1996.
- [53] Q. Paduano, D.Weyburne, *Two-step Process for the Metalorganic Chemical Vapor Deposition Growth of High Quality AlN Films on Sapphire*, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 42 (2003), s. 1590

- [54] P.F. Fewster, *X-ray diffraction from low-dimensional structures*, Semicond. Sci. Technol., vol. 8 (1993), s. 1915
- [55] **R. Korbutowicz, J. Kozłowski, E. Dumiszewska, J. Serafińczuk, *X-ray characterization of thick GaN layers grown by HVPE*, Cryst. Res. Technol., vol. 40 (2005), s. 503**
- [56] E. S. Hellman, D. N. E. Buchanan, D. Wiesmann, I. Brener, *Growth of Ga-face and N-face GaN films using ZnO Substrates*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., vol. 1 (1996)
- [57] T. Sasaki, T. Matsuoka, *Substrate-polarity dependence of metal-organic vapor-phase epitaxy-grown GaN on SiC*, J. Appl. Phys., vol. 64 (1988), s. 4531
- [58] D. Zhuang, J.H. Edgar, Lianghong Liu, B. Liu, L. Walker, *Wet Chemical Etching of AlN Single Crystals*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., vol. 7 (2002).
- [59] E. S. Hellman, *The Polarity of GaN: a Critical Review*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., vol. 3 (1998).
- [60] J. L. Rouviere, M. Arlery, R. Niebuhr, K. H. Bachem, Olivier Briot, *Correlation between surface morphologies and crystallographic structures of GaN layers grown by MOCVD on sapphire*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., vol. 1 (1996)
- [61] **J. Serafińczuk, *Charakteryzacja epitaksjalnych warstw (Ga,Al,In)N na podstawie obrazów dyfrakcyjnych*, praca dyplomowa magisterska, Wydział Elektroniki Pol. Wrocławskiej, Wrocław 2002**
- [62] D. Adler, *Wizualizacja i analiza wielowymiarowych obrazów dyfrakcyjnych półprzewodników szerokopasmowych*, praca dyplomowa magisterska, Wydział Elektroniki Pol. Wrocławskiej, Wrocław 2003
- [63] **Q.S. Paduano, A.J. Drehman, D.W. Weyburne, J. Kozłowski, J. Serafinczuk, J. Jasinski, Z. Liliental-Weber, *X-ray characterization of high quality AlN epitaxial layers: effect of growth condition on layer structural properties*, Phys. Stat. Sol., vol. 0 (2003), s. 2014**