

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Шапенков Севастьян Владимирович

Взаимосвязь атомной структуры и люминесцентных свойств протяженных
дефектов в нитриде галлия

Научная специальность
1.3.11. Физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук,
проф. Вывенко О.Ф.

Санкт-Петербург
2023

Оглавление

| | |
|---|----|
| Введение | 4 |
| Глава 1. Протяженные дефекты и их особенности в нитриде галлия | 10 |
| 1.1. Основные понятия теории дислокаций | 10 |
| 1.1.1 Дефекты в кристаллах | 10 |
| 1.1.2 Определение дислокации и системы скольжения | 10 |
| 1.1.3 Свойства дислокаций | 11 |
| 1.1.4 Расщепление дислокаций на частичные | 16 |
| 1.1.5 Дефекты упаковки | 17 |
| 1.1.6 Узлы расщепленных дислокаций | 18 |
| 1.2. Протяженные дефекты в нитриде галлия | 19 |
| 1.2.1 Кристаллохимия нитрида галлия | 19 |
| 1.2.2 Системы скольжения в структуре вюрцита | 21 |
| 1.2.3 Дефекты упаковки в ГПУ-структуре | 22 |
| 1.2.4 Расщепление дислокаций а-типа в структуре вюрцита | 24 |
| 1.2.5 Люминесценция дефектов упаковки в структуре нитрида галлия | 24 |
| 1.2.6 Обзор исследований протяженных дефектов в нитриде галлия методами просвечивающей электронной микроскопии и катодолюминесценции. | 26 |
| 1.3 Выводы к главе 1 и постановка задачи исследования. | 35 |
| Глава 2. Описание методов исследования | 38 |
| 2.1. Просвечивающая электронная микроскопия | 38 |
| 2.1.1 Основные принципы ПЭМ и виды контраста | 38 |
| 2.1.2 Контраст от дислокаций в ПЭМ | 42 |
| 2.1.3 Контраст от дефектов упаковки в ПЭМ | 45 |
| 2.1.4 Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия | 46 |
| 2.2. Катодолюминесценция как метод исследования | 47 |
| 2.2.1 Основные принципы метода катодолюминесценции в СЭМ | 47 |
| 2.2.2 Разрешение метода катодолюминесценции в СЭМ | 48 |
| 2.2.3 Контраст от дислокаций и дефектов упаковки в катодолюминесценции | 51 |
| 2.2.4 Метод катодолюминесценции в просвечивающем электронном микроскопе | 52 |
| Глава 3. Структура и люминесцентные свойства протяженных дефектов, образующихся при наноиндентировании n-GaN | 56 |
| 3.1 Изготовление образцов и использованное оборудование | 56 |
| 3.2 Виды и структура протяженных дефектов, введенных наноиндентированием в n- GaN: исследование методами ПЭМ | 58 |

| | |
|--|-----|
| 3.3 СЭМ-КЛ исследование пространственного распределения и спектральных характеристик IRL вблизи укола индентора в массивном образце n-GaN..... | 66 |
| 3.4 Устойчивость полосы IRL к облучению электронным пучком и термической обработке | 74 |
| 3.5. Исследование методами СПЭМ КЛ спектральных характеристик излучения IRL в тонких образцах n-GaN..... | 76 |
| 3.5.1 Обзорное гиперспектральное картирование в СПЭМ-КЛ..... | 77 |
| 3.5.2 Распределение и спектр катодолюминесценции вблизи индивидуальных дислокационных узлов | 79 |
| 3.5.3 Отличие LO-фононных повторений IRL от DBE..... | 84 |
| 3.5.4 Статистический анализ данных КЛ-СПЭМ по свойствам полосы IRL | 86 |
| 3.5.5 Гиперспектрально-полосовые карты вблизи отдельных узлов и групп дислокаций..... | 88 |
| 3.6 Обсуждение результатов главы 3 | 91 |
| 3.7 Выводы к главе 3 | 94 |
| Глава 4. Люминесценция и структура протяженных дефектов в полуизолирующем нитриде галлия, легированном железом | 96 |
| 4.1 Изготовление образцов и использованное оборудование..... | 96 |
| 4.2 СЭМ-КЛ исследования индентированной поверхности | 98 |
| 4.3 Исследование введенных дислокаций в СПЭМ..... | 104 |
| 4.4 Расщепление дислокаций и силы Кулона между частичными дислокациями в нитриде галлия | 112 |
| 4.5 Выводы к главе 4 | 115 |
| Основные результаты и выводы | 117 |
| Заключение..... | 120 |
| Благодарности..... | 122 |
| Список литературы..... | 123 |

Введение

Актуальность темы исследования и степень изученности научной проблемы

Нитрид галлия, GaN, - прямозонный полупроводник с кристаллической решеткой вюрцита и шириной запрещенной зоны 3,4 эВ при 300 К, который повсеместно используется в производстве светоизлучающих и силовых электронных приборов. К настоящему времени пока еще отсутствует технология выращивания объемных кристаллов этого материала и его получают в виде гетероэпитаксиальных пленок на коммерчески доступных ориентирующих монокристаллических подложках, таких как сапфир или карбид кремния. Вследствие значительной разницы между параметрами решетки подложек и нитрида галлия рост слоев последнего сопровождается нарушениями укладки слоев и остаточными механическими напряжениями. Этот процесс с увеличением толщины пленки начинает компенсироваться формированием дислокаций несоответствия, которые постепенно развиваются в сеть прорастающих дислокаций и других протяженных ростовых дефектов, распространяющуюся в процессе высокотемпературного роста по всему объему кристалла.

Несмотря на то, что ростовые дислокации в нитриде галлия, как правило, являются центрами безызлучательной рекомбинации, их негативное влияние на интенсивность межзонной люминесценции и эффективность ее возбуждения проявляется только при их довольно высоких плотностях [1–5], что и обеспечило возможность создания светоизлучающих устройств УФ диапазона на основе GaN и других нитридов III группы, которые широко вошли в нашу жизнь.

С другой стороны, дислокации теоретически представляют собой квазиодномерные электронные системы с характерным для них пикообразным видом плотности состояний, который должен приводить, в частности, к значительному увеличению вероятности оптических переходов между дислокационными состояниями. Этому свойству приписывалась высокая эффективность дислокационной люминесценции (ДЛ), которая была обнаружена в ряде полупроводников с тетраэдрической координацией (CdS, ZnSe, Ge, Si) [6].

Исследования последнего десятилетия [7–19] продемонстрировали это свойство и для свежевведенных пластической деформацией a -винтовых дислокаций в гексагональных кристаллах нитрида галлия. В этом материале, однако, оказалось, что как спектральный и поляризационный состав ДЛ, так и температурный интервал устойчивости этого излучения сильно различается в низкоомных и полуизолирующих кристаллах. Так, согласно данным исследователей из нашей группы Медведев и др. [9–16] для низкоомных образцов ДЛ характеризовалась дуплетной спектральной структурой с энергиями 3,1-3,2 эВ (полоса DRL-

dislocation related luminescence), то есть с энергией связи около 0,3 эВ, интенсивность которой превышала межзонную вплоть до 150 °С. В то же время, согласно данным группы Albrecht et al. [7] для дислокаций такого же типа в полуизолирующем GaN, легированном железом, ДЛ представляла собой одиночную линию при 3,35 эВ (полоса DBE- dislocation bound exciton, связанный на дислокации экситон), то есть с энергией связи около 0,15 эВ, которая вдвое меньше, чем для низкоомных образцов.

В качестве одной из возможных причин различий в свойствах ДЛ в литературе указывалось отличие особенностей атомного строения ядер дислокаций в двух типах образцов. Однако к моменту постановки задач настоящего исследования прямых экспериментальных свидетельств этого предположения получено не было, как и оставалось неясным, каким образом величина концентрации свободных носителей может влиять на атомную структуру ядер дислокаций.

Помимо ДЛ, зарегистрированной от протяженных прямолинейных сегментов *a*-винтовых дислокаций, в низкоомных образцах также была обнаружена характерная люминесценция их точек пересечения дислокаций с энергией пика излучения около 3,3 эВ (полоса IRL - intersection related luminescence), положение которой было довольно близко к полосам DBE в полуизолирующих образцах и дефектов упаковки типа I_2 , но однозначных данных о структурном происхождении получено не было.

Таким образом, ДЛ в нитриде галлия представляет собой уникальное явление по своим свойствам, которые ранее не наблюдались ни в одном из родственных полупроводниковых материалов, и изучение его структурно-атомного происхождения является актуальной фундаментальной научной проблемой, важной для расширения представлений об электронных свойствах дефектов структуры в полупроводниках.

Цели и задачи диссертационной работы.

Общей целью диссертационной работы являлось формирование правильных представлений о взаимосвязи между локальными особенностями кристаллической структуры протяженных дефектов, возникающих при пластической деформации нитрида галлия, и их электронными свойствами на основе данных комплекса методов просвечивающей электронной микроскопии и катодолюминесценции, полученных на одних и тех же образцах.

На основании общей поставленной цели исследования были сформулированы следующие задачи:

1. Разработка методики создания тонких областей в образцах нитрида галлия, которые будут включать участки с введенными дислокациями, пригодных одновременно для исследования структуры в просвечивающем электронном микроскопе и регистрации сигнала катодолюминесценции;

2. Одновременное исследование спектральных свойств люминесценции и атомной структуры точек пересечения введенных дислокаций, IRL, в тонких образцах методами аналитической просвечивающей электронной микроскопии;
3. Сравнительное изучение люминесценции и атомной структуры введенных дислокаций методами катодолюминесценции в сканирующем электронном микроскопе и просвечивающей электронной микроскопии в низкоомных и полуизолирующих образцах GaN.

Методология и методы исследования.

Для исследования использовались тонкие пленки и отдельные кристаллы GaN, полученные методом хлорид-гидридной газофазной эпитаксии (Hydride vapour phase epitaxy, HVPE), включая образцы, аналогичные исследованным в группе Albrecht et al. Дислокации вводились после роста нано- и микроиндентированием поверхности GaN. Люминесценция введенных дислокаций изучалась методами катодолюминесценции в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ-КЛ), а их структура в просвечивающем электронном микроскопе в обычном (ПЭМ) и режиме сканирования (СПЭМ). Тонкие образцы для экспериментов в ПЭМ были сделаны при помощи механического и ионного утонения и полировки.

Также для одновременного изучения явления дислокационной люминесценции и структуры введенных дислокаций был использован наиболее современный метод исследования в данной области академического знания – катодолюминесценции в просвечивающем электронном микроскопе в режиме сканирования (СПЭМ КЛ), который позволил изучить люминесценцию от отдельных расширенных узлов (линейный параметр 15 нм) и участков расщепленных (5 нм) и совершенных винтовых дислокаций.

Научная новизна.

1. Разработана оригинальная методика получения тонких фольг образцов с дислокациями, введенных наноиндентированием в GaN, пригодных для исследований методами аналитической просвечивающей электронной микроскопии.
2. Впервые в местах пересечения *a*-винтовых дислокаций обнаружено формирование как обычных одиночных расширенных узлов, так и необычных сопряженных двойных узлов, содержащих в себе дефекты упаковки I_2 треугольной формы, размеры которых могут варьироваться в широких пределах от одного до несколько десятков нанометров.
3. Впервые напрямую продемонстрировано, что источником люминесцентной полосы IRL являются расширенные дислокационные узлы. Вариативность тонкой спектральной структуры полосы IRL объяснена наличием двух типов оптических переходов -

непосредственно только уровня дефекта упаковки I_2 , так и с участием уровней частичных дислокаций.

4. Впервые в полуизолирующем GaN, легированном железом, подвергнутого индентированию, показано сосуществование полных, расщепленных a -винтовых дислокаций и расширенных узлов и зарегистрированы полосы люминесценции, характерные для каждого из трех этих типов протяженных дефектов.
5. Предложена обобщенная модель оценки величины расщепления дислокаций, в которой классическая модель дополнена учетом кулоновского притяжения между частичными дислокациями, что и объясняет различие равновесной конфигурации ядра дислокаций в полярных материалах с различной концентрацией свободных носителей заряда.

Теоретическая и практическая значимость работы.

ДЛ в нитриде галлия представляет собой уникальное по своим свойствам явление, которое ранее не наблюдалось ни в одном из родственных полупроводниковых материалов, и поэтому он может служить модельным материалом для изучения структуры и свойств дефектов структуры, а полученные в диссертации новые результаты являются важными для расширения фундаментальных представлений о происхождении и механизмах электронных и атомных процессах в полупроводниках. ДЛ от расщепленных дислокаций, устойчивая при обычных для полупроводниковых устройств эксплуатационных температурах, может лечь в основу новых полупроводниковых светоизлучающих приборов.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Методика приготовления тонких слоев индентированных образцов, позволяющая производить одновременные исследования дефектной структуры методами просвечивающей электронной микроскопии и катодоллюминесценции.
- 2) На пересечениях введенных пластической деформацией a -винтовых дислокаций образуются устойчивые одиночные или преимущественно парные расширенные узлы неправильной треугольной формы, состоящие из участков (областей) дефектов упаковки I_2 , ограниченных сегментами частичных дислокаций, линейные размеры которых могут варьироваться в широких пределах от одного до десятков нанометров.
- 3) Расширенные дислокационные узлы являются локальным источником собственной люминесцентной полосы в диапазоне $\sim 3,25-3,36$ эВ. Указанная полоса индивидуального узла характеризуется спектрально разрешенной или неразрешенной дуплетной структурой. Высказано предположение, что такая структура вызвана двумя типами оптических переходов - непосредственно внутри дефекта упаковки и с участием состояний частичных дислокаций.

4) Факт наблюдения расщепления ядер a -винтовых дислокаций на частичные в полуизолирующем нитриде галлия и установление происхождения трех спектральных полос как люминесценции расщепленных участков дислокаций, расширенных узлов и совершенных дислокаций.

5) Механизм, объясняющий различие в структуре ядер дислокаций в полярных материалах с различающейся концентрацией свободных электронов, согласно которому устойчивая конфигурация ядра a -винтовых дислокаций определяется не только упругим, но и кулоновским взаимодействием между частичными дислокациями.

Степень достоверности и апробация работы.

Достоверность экспериментальных результатов проведенного исследования люминесценции и структуры введенных дислокаций подтверждается воспроизводимостью этих опытов на разных экспериментальных установках в разных типах кристаллов GaN при разных способах их деформации и последующей пробоподготовки для исследования. Достоверность интерпретации полученных результатов подтверждается использованием хорошо обоснованной теоретической базы по примененным методам, а также сравнению с научными работами по подобным явлениям как в нитриде галлия, так и в других материалах.

Результаты, представленные в диссертационной работе, докладывались на конференциях:

1. Конференция по микроскопии 2019 года (The Microscopy Conference 2019, MC 2019) в Берлине, Германия, 1-5 сентября 2019 года.
2. 22-ая Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике в Санкт-Петербурге, Россия, 23-27 ноября 2020 года (онлайн-конференция).
3. 31-ая международная конференция по дефектам в полупроводниках (ICDS 31) в Осло, Норвегия, 26-30 июля 2021 года (онлайн-конференция).
4. 3-ая Международная конференция и школа «Наноструктуры для фотоники» (NSP-2021) в Санкт-Петербурге, Россия, 15-17 ноября 2021 года (онлайн-конференция).
5. 29-ая Российская конференция по электронной микроскопии (РКЭМ-2022) в Черноголовке (Московская область), Россия, 29-31 августа 2022 года (онлайн-конференция).

В текст диссертации включены работы автора:

1. Магистерская диссертация автора «Структура ядра дислокаций и рекомбинационные свойства нитрида галлия», 2018 г. [20]

2. Medvedev O., Vyvenko O., Ubyivovk E., Shapenkov S., Bondarenko A., Saring P., Seibt M. Intrinsic luminescence and core structure of freshly introduced a-screw dislocations in n-GaN//Journal of Applied Physics, 2018, Vol. 123, No. 16, P. 161427 [12].
3. Medvedev O.S., Vyvenko O.F., Ubyivovk E.V., Shapenkov S.V., Seibt M. Correlation of structure and intrinsic luminescence of freshly introduced dislocations in GaN revealed by SEM and TEM//STATE-OF-THE-ART TRENDS OF SCIENTIFIC RESEARCH OF 7 ARTIFICIAL AND NATURAL NANOOBJECTS, STRANN-2018. – Moscow, Russia, 2019. – P. 040003 [13].
4. Shapenkov S.V., Vyvenko O.F., Schmidt G., Bertram F., Metzner S., Veit P., Christen J. Characteristic emission from quantum dot-like intersection nodes of dislocations in GaN//Journal of Physics: Conference Series, 2021, Vol. 1851, No. 1, P. 012013 [21].
5. Shapenkov S., Vyvenko O., Ubyivovk E., Mikhailovskii V. Fine core structure and spectral luminescence features of freshly introduced dislocations in Fe-doped GaN//Journal of Applied Physics, 2022, Vol. 131, No. 12, P. 125707. [22].
6. Аспирантская диссертация автора «Взаимосвязь атомной структуры и люминесцентных свойств протяженных дефектов в нитриде галлия», 2022 г. [23]

Другие работы автора по дислокациям и дислокационной люминесценции в GaN:

1. Medvedev O.S., Vyvenko O.F., Ubyivovk E.V., Shapenkov S.V., Seibt M. Extended core structure and luminescence of a-screw dislocations in GaN//Journal of Physics: Conference Series, 2019, Vol. 1190, P. 012006 [14].
2. Shapenkov S., Vyvenko O., Nikolaev V., Stepanov S., Pechnikov A., Scheglov M., Varygin G. Polymorphism and Faceting in Ga₂O₃ Layers Grown by HVPE at Various Gallium-to-Oxygen Ratios//physica status solidi (b), 2022, Vol. 259, No. 2, P. 2100331 [24].

Глава 1. Протяженные дефекты и их особенности в нитриде галлия

1.1 Основные понятия теории дислокаций

1.1.1 Дефекты в кристаллах

Строение кристаллов описывается идеализированной математической моделью – кристаллической решеткой, которая является набором операций симметрии. Эта решётка повторяется во всем объеме кристалла. Преобразование симметрии, в результате которого узел решётки совпадает с другим ближайшим идентичным узлом, называется трансляцией. Большая часть атомов в реальных кристаллах подчиняется законам этой модели. Отклонения от нее в кристалле называются дефектами.

В нитриде галлия, дислокации, введенные пластической деформацией после роста, и дефекты упаковки, полученные при специально ориентированном росте, проявляют люминесценцию в ультрафиолетовом диапазоне. Фундаментальной работой по основным свойствам и параметрам как дислокаций, так и дефектов упаковки является «Теория дислокаций» Дж. Хирта и И. Лоте [25], на которой и сейчас основываются исследования протяженных дефектов в новых материалах. Основные выводы этого труда в отношении дислокаций и дефектов упаковки, актуальные для данной работы, будут рассмотрены в разделе 1.1.

1.1.2 Определение дислокации и системы скольжения

Пластическая деформация в кристаллических твердых телах объясняется зарождением, движением и размножением дислокаций [25]. Дислокации – линейный дефект в кристаллической структуре, который является границей области неполного сдвига. Они характеризуются направлением линии (\vec{u}), а также вектором Бюргерса (\vec{b}), модуль которого равен полному сдвигу, а направление указывает смещение структуры. Вектор Бюргерса можно локально определить, как интеграл по замкнутому контуру dl от упругого смещения \vec{R} (вектор, который показывает изменение положения атомов относительно исходного) вокруг дислокации:

$$b = \oint_c \frac{\partial R}{\partial l} dl \quad (1.1)$$

Выделяют типы дислокаций по взаимной ориентировке векторов Бюргера и направлений дислокационной линии. Дислокации с сонаправленными \vec{u} и \vec{b} называются винтовыми (рис. 1.1 слева), с перпендикулярными $\vec{u} \perp \vec{b}$ – краевыми (которые можно представить как лишнюю полуплоскость, рис. 1.1 справа). Если же эти два вектора образуют непрямой угол, то дислокации относят к смешанному типу, и называют по размеру угла. При этом дислокации смешанного типа можно разделить по компонентам на краевую (лишняя полуплоскость) и винтовую (чистый сдвиг).

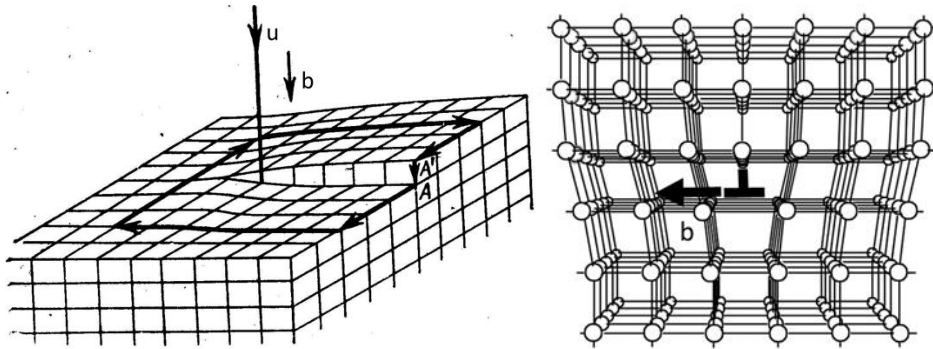


Рисунок 1.1 – Модели дислокаций в примитивной кубической решетке: слева – винтовая дислокация (чистый сдвиг); справа – краевая дислокация (лишняя полуплоскость) [25].

Векторное произведение \vec{b} и \vec{u} , поделенное на модуль получаемого вектора, дает единичный вектор, перпендикулярный плоскости скольжения, в которой происходит перемещение дислокации без переноса массы (консервативно). Совокупность плоскости и направления скольжения называется системой скольжения. Если движение дислокации происходит не в плоскости скольжения, то оно называется переползанием и сопровождается образованием вакансий или междоузельных атомов. Для винтовой дислокации угол между \vec{b} и \vec{u} равен 0, следовательно, и векторное произведение тоже равно 0, поэтому для винтовой дислокации любая плоскость, содержащая её, является плоскостью скольжения.

1.1.3 Свойства дислокаций

Основные свойства дислокаций выводятся интуитивно из определений, приведенных в предыдущем разделе (подробнее в [25]). Первое свойство дислокаций – то, что их линия непрерывна, и может закончиться только на другом дефекте, самой себе или на свободной поверхности кристалла. Можно грубо доказать этот факт, используя модели на рисунке 1.1: если к окончаниям этих дислокаций приставить идеальную атомную плоскость, то между

ними образуется либо полость без атомов (дефект), либо область с атомами, смещенными так, чтобы скомпенсировать деформации, связанные с изначальной дислокацией – то есть еще одна дислокация.

Также дислокации могут вступать в реакции между собой, заключающиеся во взаимодействии двух компланарных дислокаций с образованием третьей, имеющей суммарный вектор Бюргера. Точка, из которой выходят три дислокации, называется дислокационным узлом (рис. 1.2 слева) и для нее действует аналог правила Кирхгофа (считается аксиомой): алгебраическая сумма всех векторов Бюргера для N дислокаций, встретившихся в узле, равна нулю:

$$\sum_{i=1}^N b_i = 0 \quad (1.2)$$

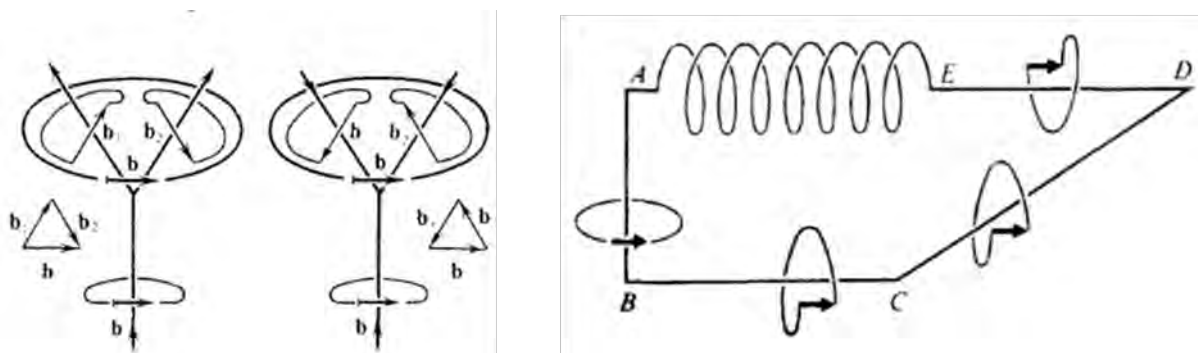


Рисунок 1.2 – Слева – схема узла дислокаций; справа – схема изменения типа дислокаций вдоль одной линии. [25]

Так как векторы Бюргера по модулю равны полному сдвигу, то они будут соответствовать трансляциям решетки, поэтому для каждого структурного типа можно аналитически определить набор ориентировок элементарных дислокаций и векторов Бюргера (раздел 1.2.2), и аналогично можно предположить реакции между дислокациями. Например, для изучаемых в этой работе введенных дислокаций в нитриде галлия в плоскости (0001) характерна реакция для векторов Бюргера типа:

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

Дислокационные линии не всегда прямые, они могут искривляться как в плоскости скольжения образуя перегиб (kink), так и вне плоскости скольжения- ступенька (jog). Они могут изгибаться вокруг точечных дефектов (примеси, собственные атомы в междоузлиях и вакансии атомов в структуре), при приближении друг к другу (или свободной поверхности, которая рассматривается как зеркальная плоскость для дислокации) из-за сил взаимного отталкивания или притяжения, в зависимости от векторов Бюргера или заряда дислокационной линии. Также часто криволинейными являются частичные дислокации (раздел 1.1.4), которые выступают в роли границ дефектов упаковки. [25]

Аналог правила Кирхгофа можно применить к изгибающейся одиночной дислокации, если точки изменения направления считать узлами (рис. 1.2 справа). Тогда очевидно, что вектор Бюргерса вдоль одной дислокационной линии всегда сохраняется, при этом в узлах меняется тип дислокации.

Для дальнейшего описания свойств дислокаций необходимо ввести понятие ядра дислокации - области непосредственно вблизи её линии с наибольшим искажением кристаллической структуры, в пределах которой не работает линейная теория упругости. Оно имеет размеры порядка нескольких векторов Бюргерса или меньше [25–27]. Далее можно определить энергию дислокаций. Она имеет две составляющие: одна E_{el} связана с упругой деформацией химических связей в кристаллической структуре вблизи дислокационной линии, а вторая E_{core} – определяется неупругими деформациями в ядре дислокации. Дж. Хирт и И. Лотте [25] приводят подробный вывод формул для расчета упругой энергии дислокаций и дислокационных петель, как криволинейных, так и прямолинейных, на основе обобщенной формулы энергии упругой деформации из теории упругости:

$$dE_{el} = 0.5 \sum_{i=x,y,z} \sum_{j=x,y,z} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} dV \quad (1.3)$$

где σ_{ij} – тензор механического напряжения, ε_{ij} – тензор деформации, V – рассматриваемый объем. Главным является зависимость, упругой составляющей дислокационной энергии от квадрата вектора Бюргерса \vec{b} вне зависимости от конфигурации дефектов. Его можно получить и из этой формулы, так как деформация ε_{ij} по определению пропорциональна упругому смещению \vec{R} , то есть вектору Бюргерса по его более общему определению (формула 1.1). Механическое напряжение σ_{ij} связано с деформацией ε_{ij} линейно в законе Гука через модули сдвига (для упругих деформаций), то есть также пропорционально вектору Бюргерса. В формуле 1.3 для упругой энергии присутствует произведение этих величин, что дает зависимость от квадрата вектора Бюргерса. Энергию E_{core} нельзя вывести напрямую из теории упругости, ее учитывают вводя параметрические множители в формулу для упругой энергии, считая полученное выражение формулой для полной энергии, а значение параметров устанавливают аналитически. Таким образом, полная энергия дислокации также пропорциональна квадрату вектора Бюргерса \vec{b} .

Из-за нарушения симметрии кристаллической структуры дислокации вносят изменения в электронную структуру твердого тела. В ранних теоретических исследованиях [28–31], основанных на модели полной краевой дислокации (рис.1 справа) в классических полупроводниках, считалось, что на оборванные или недокоординированные связи в ядре дислокации могут захватываться электроны из зоны проводимости, создавая глубокие акцепторные уровни (модель Рида). Следовательно, дислокация является линией, которая

может приобретать в полупроводнике n-типа отрицательный заряд, а вокруг нее при этом образуется цилиндрическая область положительного заряда. Тогда ядро дислокации стягивает неосновных носителей заряда и уменьшает время их жизни. Эта теория хорошо объясняла фотопроводимость дислокаций и темный контраст от них в методе EBIC (electron beam-induced currents; токи, наведенные электронным пучком).

Однако расхождения результатов расчета плотности дислокаций согласно модели Рида и другими методами, проблемы с описанием статистики заполнения уровней и обнаружение положительно заряженных дислокаций привели к консенсусу, что на образование и свойства дислокационных глубоких уровней оказывают влияние примеси или другие точечные дефекты, которые сегрегируют вблизи ядер дислокаций или создаются при их движении [32]. Так например, M. Kittler и W. Seifert в работе [33] показали, что рекомбинационный контраст от дислокаций в Si при комнатной температуре, сильно зависит от примесей переходных элементов. Также, при введении больших концентраций примесей переходных элементов, формируются их ограниченные комплексы в структуре (или преципитаты) преимущественно вблизи дислокаций, для которых в Si были зарегистрированы соответствующие глубокие уровни [34; 35]. При движении дислокаций могут оставаться «следы», для которых было продемонстрировано образование глубоких уровней в Si с высокой концентрацией кислорода, поэтому явление было объяснено взаимодействием дислокаций с примесью, при этом оно, вероятно, сопровождалось формированием междоузельных атомов кремния [36; 37].

Методом электронного парамагнитного резонанса в Si было установлено, что неспаренные электроны присутствуют в значительно меньших концентрациях, чем предсказывает модель Рида, что говорит о реконструировании ядра дислокации для уменьшения числа оборванных связей, что является более устойчивой конфигурацией и в других материалах [32]. С учетом ионизации доноров и акцепторов при комнатной температуре, приводящей к участию подвижных носителей заряда в экранировании линейного заряда, дополненная модель Рида связывает тип глубокого уровня дислокации с положением уровня Ферми относительно него: незаполненные уровни в дислокационной зоне являются акцепторами, когда уровень Ферми выше, и заполненные уровни являются донорами, когда уровень Ферми ниже [32].

Дислокации также характеризуются дальнедействующим полем упругих напряжений. Деформационный потенциал, связанный с этим полем вызывает изгиб валентной и зоны проводимости, создавая локальные одномерные мелкие электронные и дырочные состояния [26], где неравновесные носители заряда могут связываться в виде экситонов¹. Винтовая

¹ Экситоны - квазичастицы, соответствующие электронному возбуждению, мигрирующему по кристаллу, но не связанному с переносом заряда и массы. В полупроводниках, электроны и дырки, образующиеся в процессе

дислокация является чисто сдвиговой деформацией и в теории деформационного потенциала не должна влиять на положение края зоны проводимости с экстремумом в центре зоны Бриллюэна. Но последние исследования и теоретические расчеты [7] показали, что при участии следующих от края зоны проводимости орбиталей в условиях сильного поля деформации такой изгиб возможен и наблюдался в прямозонном GaN.

Обобщенная по написанному выше схема на рис. 1.3 возможных дислокационных состояний в электронной структуре твердого тела была составлена Kveder V.V. и Kittler M. в работе [40].

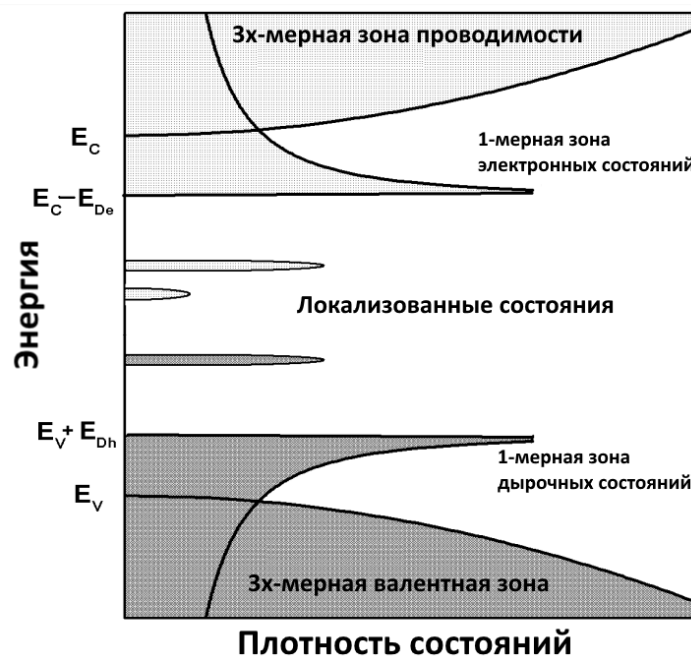


Рисунок 1.3 – Схема энергетической диаграммы с возможными электронными состояниями, создаваемыми дислокациями. [40]

Образование области пространственного заряда вблизи дислокационной линии (модель Рида) приводит к повышенным темпам рекомбинации на дислокациях из-за стягивания неосновных носителей заряда. Несмотря на большое количество работ в изучении рекомбинационных свойств дислокаций, трудно обобщить эти результаты в общую теорию, так как конкретный наблюдаемый механизм рекомбинации сильно зависит от свойств материала. Рекомбинацию на дислокациях принято делить на два типа: собственную, т.е. связанную непосредственно со структурными особенностями дислокации, и примесную,

генерации, испытывают кулоновское взаимодействие. Это взаимодействие приводит к тому, что неравновесные электроны и дырки следует рассматривать в координатном пространстве как связанную электронно-дырочную пару – экситон, то есть это квазичастица, возникающая при бестоковых возбуждениях в полупроводниках. В зависимости от характера связи существует два типа экситонов: свободные экситоны большого радиуса, характерные размеры которых достигают десятков межатомных расстояний, и связанные экситоны малого радиуса, размеры которых не превышают одного межатомного расстояния. [38; 39]

связанную с атомами примесей гетерированных дислокацией. При этом возможно, что примеси или точечные дефекты, собранные дислокацией, могут стать наоборот электрически неактивными. По моделям, описанным выше, рекомбинация на дислокациях должна происходить по механизму близкому к безызлучательной рекомбинации Шокли-Рида-Холла, то есть с захватом носителей заряда на глубокий уровень дислокации, связанный с примесями или оборванными связями [32]. Но в действительности – эта модель не является исчерпывающей (что является предметом исследования и этой работы), и излучательная рекомбинация (дислокационная люминесценция) наблюдается как в элементарных полупроводниках (Si [41], Ge [42]), так и в составных (CdS [43], CdTe [44], GaN [7] и др.). При этом для дислокационной люминесценции может наблюдаться явление поляризации, например, в Si [40] для некоторых линий (D3, D4) в спектре сигнал люминесценции был поляризован вдоль вектора Бюргерса дислокации, это явление имеет большое значение для полярных и двухатомных структур полупроводников, в том числе и исследуемого GaN (раздел 1.2.4).

1.1.4 Расщепление дислокаций на частичные

В плоскостях скольжения возможен процесс расщепления (диссоциации) дислокаций на частичные (рис. 1.4 слева) с суммарным вектором Бюргерса равным полному, но с меньшей упругой энергией [25]:

$$\vec{b}_{\text{полн}} = \vec{b}_{\text{част1}} + \vec{b}_{\text{част2}} \quad (1.4)$$

Энергия дислокаций пропорциональна квадрату вектора Бюргерса (раздел 1.1.3), и явление расщепления характеризуется критерием Франка: сумма квадратов векторов Бюргерса частичных дислокаций должна быть меньше квадрата полного, тогда расщепление возможно:

$$b_{\text{полн}}^2 > b_{\text{част1}}^2 + b_{\text{част2}}^2 \quad (1.5)$$

Частичные дислокации могут быть трех видов: Франка, или сидячие (неподвижные), ограничивающие замкнутый контур, внутри которого заключен дефект упаковки (раздел 1.1.5), и Шокли, скользящие, а также могут быть смешанного типа, Франка-Шокли.

Винтовая дислокация при расщеплении теряет возможность скользить в любой плоскости, содержащей ее, и ее плоскостью скольжения будет плоскость расщепления.

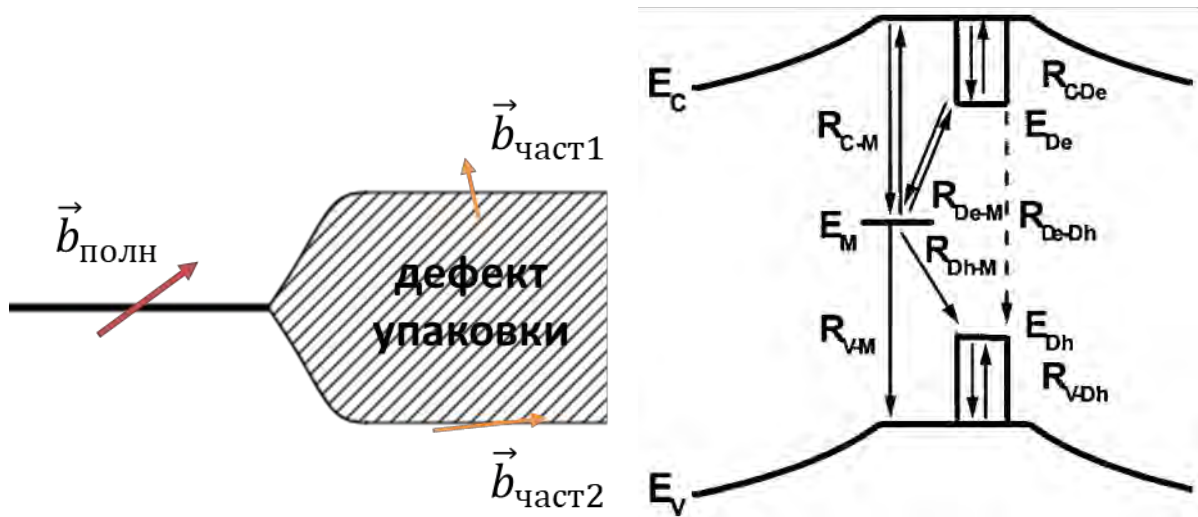


Рисунок 1.4 – Слева – схема расщепления дислокации на частичные, справа – модель рекомбинации на расщепленной 60° дислокации в Si [45].

В работе [45] приведена подробная модель для рекомбинации на расщепленной 60° дислокации в Si. В расщепленной дислокации происходит реконструкция ядра, и, следовательно, она не образует глубокие уровни, но с полем деформации расщепленной дислокации связаны мелкие одномерные прямоугольные уровни D_e и D_h (рис. 1.4 справа). Также необходимо учитывать примеси в ядре дислокации, которые могут образовывать глубокий уровень E_m (рис. 1.4 справа). Тогда существует три механизма рекомбинации: через одномерные уровни ($R_{C-De} - R_{De-Dh} - R_{V-Dh}$), через глубокий уровень ($R_{C-M} - R_{V-M}$) и комбинированный ($R_{De-M} - R_{Dh-M}$). Такая модель позволила качественно и количественно объяснить усиление контраста в EBIC от дислокаций с примесями в ядре по сравнению с чистыми расщепленными дислокациями (у которых только одномерные уровни, связанные с деформационным потенциалом).

1.1.5 Дефекты упаковки

В области между частичными дислокациями образуется дефект упаковки, или нарушение порядка плотнейшей упаковки для рассматриваемой структуры, энергия которого меньше энергии ядра полной дислокации. Плоскость дефекта упаковки разделяет образец на две области, сдвинутые на \vec{R} (вектор смещения) относительно друг друга [46].

Существуют различные механизмы образования дефектов упаковки, но по характеру их можно разделить на два типа: внедрения (extrinsic), когда возникает лишняя плоскость, и вычитания (intrinsic), с уходом одной из плоскостей. Их обозначают заглавными буквами E и

I соответственно с цифрой (или без) в индексе в зависимости от механизма образования (раздел 1.2.3).

Дефекты упаковки сами не имеют поля напряжений, так как их образование в плотноупакованных структурах не изменяет ни межатомные расстояния, ни число парных связей в первой и второй координационной сфере. Происходит нарушение симметрии размещения ионов, приводящее к избытку энергии в электронной структуре. Этот избыток принято характеризовать удельной энергией дефекта упаковки γ [47]. Существуют различные подходы [25–27] к определению γ из величины расщепления частичных дислокаций и параметров их узлов (раздел 1.1.6). При подобном расчете энергии дефекта упаковки возникает проблема выбора величины модуля сдвига μ (величина, характеризующая способность материала сопротивляться сдвиговой деформации и входящая в формулы для γ), так как она имеет различные значения при определении различными методами: математический расчет, рентгеновские, рассеяния Бриллюэна и др.

1.1.6 Узлы расщепленных дислокаций

Расщепленные дислокации, лежащие в одной плоскости, также, как и полные, реагируют между собой, но с образованием «расширенных» (и сжатых) дислокационных узлов. Подробно они изучены для гцк (гранецентрированных кубических) структур, где нашли широкое применение для расчета энергии дефекта упаковки γ [26; 27; 48–53], особенно в сплавах металлов, по конфигурации узла [54; 55].

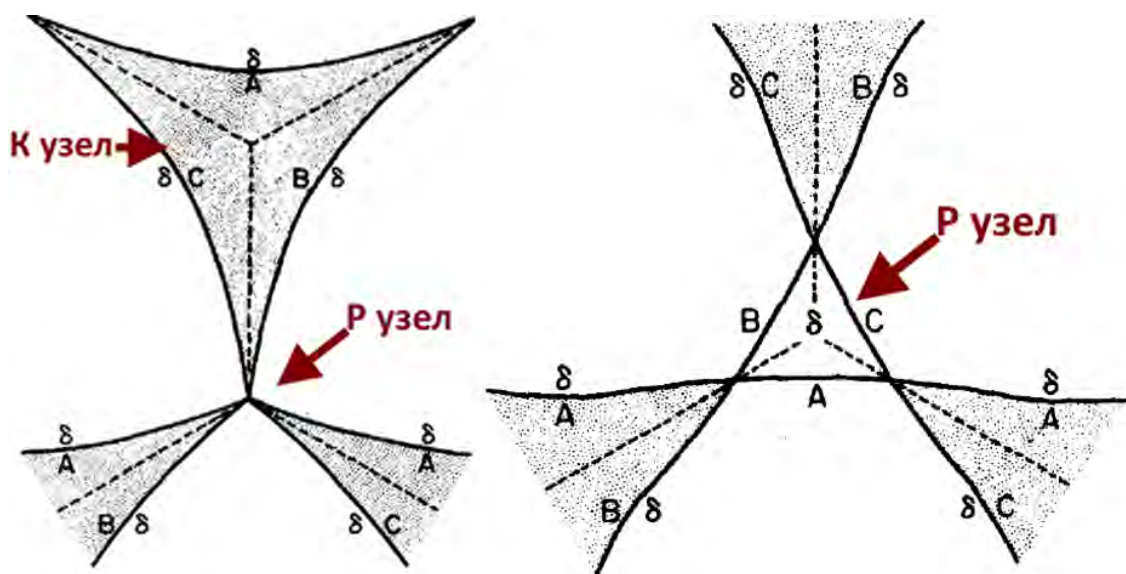


Рисунок 1.5 – Конфигурация K (слева) и P (справа) узлов [48; 55]. Можно заметить, что P узел, находится на пересечении трех узлов K -типа, только на рисунке слева он сжатый, а справа – расширенный. Затемнен дефект упаковки вычитания.

Для практически изотропных гцк структур выделено на основании исследований в просвечивающей электронной микроскопии два основных вида расширенных узлов: К и Р типа, а остальные разбиваются на их комбинации [48; 55]. Оба имеют треугольную (или близкую к треугольной) форму, но в К типе заключен дефект упаковки вычитания, а в Р типе - дефект упаковки внедрения, и он находится на пересечении трех узлов К-типа и может быть сжатым, как на рис. 1.5 слева, так и расширенным как на рис. 1.5 справа. Исследования расширенных узлов в других, анизотропных структурах [56; 57] показало сходство их конфигураций с таковыми у гцк, но с необходимостью введения поправок в расчеты энергии дефекта упаковки γ в структурах с большей анизотропией [25].

1.2. Протяженные дефекты в нитриде галлия

1.2.1 Кристаллохимия нитрида галлия

Кристаллы и пленки нитрида галлия при выращивании массивных образцов на подложках различными эпитаксиальными методами имеют преимущественно структурный тип вюрцита (гексагональная сингония) $P6_3mc$ [2]. Атомы галлия и азота плотно упакованы по гексагональному закону (гексагональная плотнейшая упаковка, ГПУ), то есть они образуют слои, в которых каждый атом окружен шестью одноименными (положение А), а следующий слой (также одноименных атомов) сдвинут в своей плоскости в позицию межатомных промежутков (положение В), образующихся в предыдущем (рис. 1.6 слева).

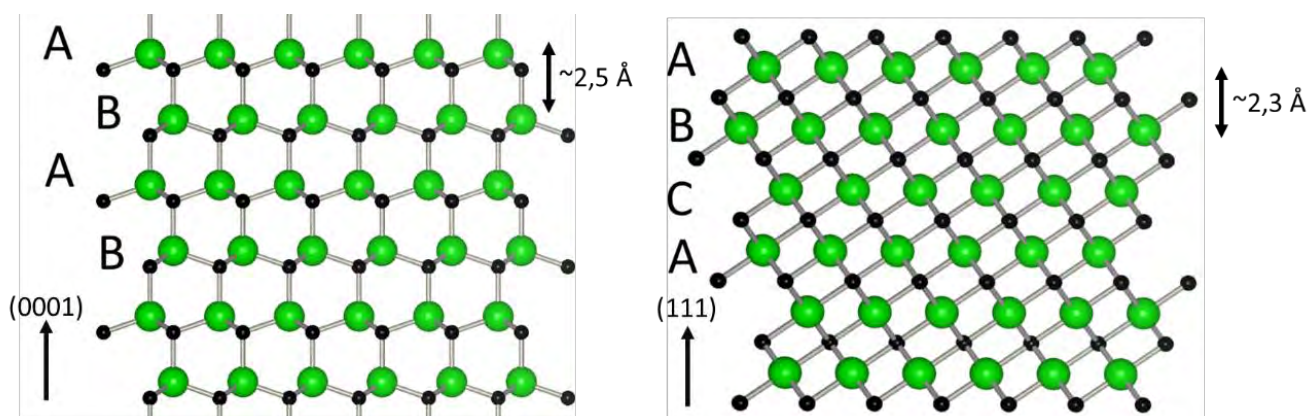


Рисунок 1.6 – Гексагональная плотнейшая упаковка (слева) и кубическая (справа) нитрида галлия. Зеленые шарики – атомы галлия, черные – азота. Двойной стрелкой показано межплоскостное расстояние. Стрелка в нижнем левом углу показывает кристаллографическое направление плотнейшей упаковки.

Таким образом, между двумя слоями возникают два типа пустот: тетраэдрические, когда атом из следующего слоя находится под межатомным промежутком предыдущего и октаэдрические, когда совпадают пустоты обоих слоев. При гексагональной упаковке положение атомов в плоскости каждого третьего слоя совпадает с первым, то есть чередование слоев можно записать как: ...АВАВА... . В структуре вюрцита разноименные атомы взаимно располагаются в тетраэдрических пустотах другого, то есть образуя две вложенные друг в друга плотнейшие упаковки.

Важным является возможность перехода фазы вюрцита в сфалеритовую (кубическая сингония). Структурный тип сфалерита отличается кубическим законом плотнейшей упаковки (рис. 1.6 справа), в котором каждый четвертый слой совпадает с первым по положению атомов в плоскости, то есть существует третье положение слоя С, и чередование можно представить: ...АВСАВСА... . Также, как и в структуре вюрцита, атомы одного типа располагаются в тетраэдрических пустотах другого, при этом расстояния между слоями в обоих типах структур нитрида галлия близки ($\sim 2,5$ и $\sim 2,3$ Å). Следовательно, для осуществления перехода в пределах нескольких монослоев между структурами достаточно смещения слоя в своей плоскости.

В отличие от классических одноатомных полупроводников, на основании исследований в которых преимущественно были описаны свойства дислокаций в разделе 1.1., при изучении и описании электронных свойств дефектов в структуре вюрцита необходимо учитывать явления поляризации. Во-первых, возникает спонтанная поляризация, связанная с наличием одиночной оси симметрии 6 порядка вдоль $[0001]$ и отклонением в структуре от идеальной тетраэдрической координации атомов, что приводит к различным длинам проекций на ось c связей в координационных тетраэдрах Ga и N [58]. Ее влияние на электронные свойства будет описано в разделе 1.2.4.

Во-вторых, поляризация может проявляться при расщеплении дислокаций: в ядрах частичных дислокаций могут находиться атомы разного вида, то есть эти дислокации будут заряжены противоположно. Так как позиции атомов галлия и азота можно считать эквивалентными (из-за того, что это две гексагональные плотнейшие упаковки с одинаковыми параметрами), то в ядрах с оборванными связями как полных, так и частичных дислокаций могут равновероятно находиться атомы обоих видов. Также при реконструкции ядра дислокации энергетически выгодным может быть нахождение как галлия, так и азота в ядре дислокации (примеры для GaN приведены в [59]). Присутствие противоположно-заряженных дислокаций в одном кристалле вне зависимости от его типа проводимости и без участия примесей сильно отличается от дополненной модели Рида в разделе 1.1.3.

1.2.2 Системы скольжения в структуре вюрцита

В структуре нитрида галлия можно выделить плотные двойные атомные слои² с тремя Ga-N связями длиной $\sim 1,95 \text{ \AA}$ [60; 61] под углом $\sim 20^\circ$ к базисной плоскости (0001), лежащими в призматических плоскостях $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$. Связи Ga-N между самими слоями $\sim 1,94 \text{ \AA}$ [60; 61] и перпендикулярны к базисной плоскости (0001), то есть лежат во всех призматических плоскостях. Элементарные дислокационные линии будут распространяться вдоль или поперек этих связей в призматических (a, m) и базисной плоскости (c) (рис. 7 а-с), а также в пирамидальных плоскостях скольжения r (рис. 7d).

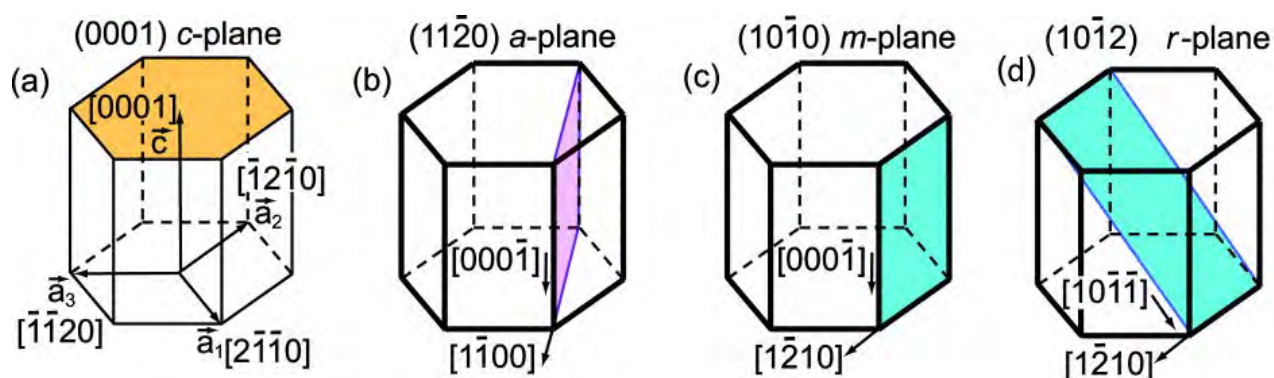


Рисунок 1.7 – Элементарные плоскости скольжения в структуре вюрцита: (а) – c -плоскость (0001); (b) – a -плоскости $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$; (c) – m -плоскости $\{1\bar{1}00\}$; (d) – r -плоскости $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ [62].

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

$$[1\bar{1}01] = \frac{1}{3}[1\bar{2}\bar{1}0] + \frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0] + [0001]$$

Таким образом, можно выделить среди элементарных дислокаций: две винтовые и две краевые вдоль направлений $\langle 0001 \rangle$ и $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$, а также смешанного типа - 60° -ую вдоль $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ с вектором Бюргера вдоль направления из той же серии, но составляющим угол 60° с дислокационной линией.

Подробное рассмотрение всех возможных дислокаций и их реакций для структуры вюрцита проведено в работах Осипьяна и Смирновой [63; 64]. В исследовательской части данной работы будут рассматриваться дислокации вдоль направлений $\langle 1-210 \rangle$ или

² Не путать со слоями в модели плотнейшей упаковки

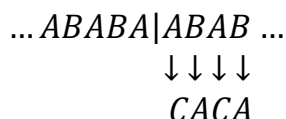
параллельные оси a , поэтому их называют дислокациями a -типа. Дислокации a -типа в III-нитридах являются наиболее важными, так как в деформированных гетероструктурах на основе III-нитридов, выращенных в a -ориентировке, удалось уменьшить влияние квантово-размерного эффекта Штарка и этим улучшить эффективность светодиодов [7; 65; 66]. Все теоретически возможные дислокации a -типа приведены в таблице 1.1 за исключением сидячих дислокаций Франка. Для анализа дислокаций методом ПЭМ важной характеристикой дислокаций кроме направления вектора Бюргерса, является также его угол с дислокационной линией и длина, которые указаны в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Скользящие дислокации a -типа.

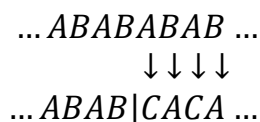
| Название | Тип | \vec{b} | $ \vec{b} $ | $\vec{b} \wedge \vec{u}$ | Плоскость скольжения |
|-------------------|-------------|------------------------------------|--------------------|---|----------------------------|
| a -винтовая | совершенная | $\frac{1}{3}\langle 1-210 \rangle$ | a | 0° | - |
| a -краевая | совершенная | $\langle 0001 \rangle$ | c | 90° | $\{01-10\}$ |
| 60° | совершенная | $\frac{1}{3}\langle 1-210 \rangle$ | a | 60° | $\{0001\}$ |
| смешанная | совершенная | $\frac{1}{3}\langle 1-213 \rangle$ | $\sqrt{a^2 + c^2}$ | $\sim 58.51^\circ$ or $\sim 78.46^\circ$ | $\{10-10\}$ or $\{03-32\}$ |
| Шокли- 30° | частичная | $\frac{1}{3}\langle 01-10 \rangle$ | $a/\sqrt{3}$ | 30° | $\{0001\}$ |
| Шокли-краевая | частичная | $\frac{1}{3}\langle 01-10 \rangle$ | $a/\sqrt{3}$ | 90° | $\{0001\}$ |

1.2.3 Дефекты упаковки в ГПУ-структуре

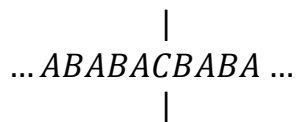
В структуре нитрида галлия (вюрцита), как и в обычной гексагональной плотнейшей упаковке возможны три типа дефектов упаковки. Если удалить плоскость В выше плоскости А и сдвинуть следующие на $\frac{1}{3}\langle 1\bar{1}00 \rangle$, то получится дефект I_1 :



При непосредственном сдвиге образуется дефект упаковки I_2 :



Наконец, при внедрении плоскости С образуется дефект упаковки E :



В более поздних исследованиях описанные дефекты упаковки относят к базисному типу и выделяют также тип I_3 и призматические дефекты упаковки, подтвержденные ПЭМ исследованиями [67–72]. В типе I_3 один из слоев А или В встает в положение С, и тогда нарушение последовательности плотнейшей упаковки имеет вид:



Призматические дефекты упаковки, вероятно, образуются при изгибе базисных дефектов упаковки. В указанных исследованиях [67–72] они всегда оканчиваются на базисных дефектах упаковки. Это может происходить с образованием ступенчатых, stair-rod, дислокаций (модель Drum et al. [70]). Эта структура состоит из двух полных дислокаций, расщепленных на частичные Шокли, лежащих в разных плоскостях, но пересекающихся. Линия пересечения называется сидячей дислокацией Ломера-Коттрелла, а совокупность всех дефектов – ступенчатой дислокацией. Существует другая модель, предложенная Blank et al. [68] и наблюдаемая для призматических дефектов упаковки, – границы несоответствия упаковки. Она имеет такой же вектор смещения, что и базисный дефект упаковки, поэтому отличить ее можно по отсутствию ступенчатых дислокаций, компенсирующих в модели Drum et al. различие в направлениях и величине смещения между дефектами.

Как указано в разделе 1.1.4 дефекты упаковки характеризуются вектором смещения \vec{R} . Векторы \vec{R} для дефектов упаковки ГПУ, а также определенные для III-нитридов удельные энергии γ приведены в Таблице 1.2 (взято из работы [73]), где $p = 1/3 \langle 1\bar{1}00 \rangle$.

Таблица 1.2 – Параметры дефектов упаковки в нитриде галлия.

| Тип дефекта упаковки | Плоскость | \vec{R} | γ , meV/Å ² | Энергия люминесценции, эВ |
|----------------------|------------------|------------|-------------------------------|---------------------------|
| I_1 | (0001) | $p + 0,5c$ | 1,1 | 3,40 - 3,42 |
| I_2 | (0001) | p | 2,5 | 3,32 - 3,36 |
| E | (0001) | $0,5c$ | 3,9 | 3,29 |
| призматический | (11 $\bar{2}$ 0) | $0,5p$ | 72 | 3,21; 3,30; 3,33 |

1.2.4 Расщепление дислокаций *a*-типа в структуре вюрцита.

Среди изучаемых дислокаций *a*-типа в структуре вюрцита (нитрида галлия) могут расщепляться только полные винтовые и 60°-дислокации на частичные Шокли (на две 30° в случае винтовой, и на краевую и 30° в случае полной 60°) по реакции для векторов Бюргерса:

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

Между частичными дислокациями образуется дефект упаковки I_2 , так как векторы Бюргерса имеют только призматические компоненты. При этом ядра частичных дислокаций будут разными: одна будет иметь металлическое (галлиевое) ядро, а вторая – неметаллическое (азотное).

1.2.5 Люминесценция дефектов упаковки в структуре нитрида галлия

Расстояния между слоями плотнейшей упаковки в гексагональной и кубической фазах GaN близки (рис. 1.6). Следовательно, дефекты упаковки в базисной плоскости (0001) являются сегментами кубической фазы (рис. 1.8а), имеющей в случае GaN ширину запрещенной зоны ~3,2 эВ, меньшую, чем окружающий этот дефект упаковки объём гексагональной фазы, ~3,4 эВ, - что приводит к анизотропии электронных свойств.

Типы дефектов упаковки отличаются числом кубических слоев (оранжевые треугольники на рис. 1.8а): типу I_1 соответствует один слой, типу I_2 – два, типу E – три. Удельная энергия γ этих дефектов упаковки в первом приближении также пропорциональна числу образующихся кубических слоев [73], и как видно из таблицы 1.2:

$$\gamma_{I_1} \approx \frac{1}{2}\gamma_{I_2} \approx \frac{1}{3}\gamma_E \quad (1.6)$$

По модели, предложенной Rebane et al. [74] и Rieger et al. [75], из-за меньшей ширины запрещенной зоны (~3,2 эВ) сегменты кубической фазы образуют прямоугольные квантовые ямы в электронной структуре, другими словами, создают мелкие уровни в запрещенной зоне вюрцита, в которых локализуются экситоны. Они дают вклад в эффективность излучательной рекомбинации кристалла.

Lähnemann et al. в недавнем обзоре [2] описали особенности люминесценции дефектов упаковки в кристаллах гексагонального GaN на основании свойств структуры вюрцита. Они отметили, что в связи с полярным направлением вдоль оси симметрии шестого порядка реализуется спонтанная поляризация, а из-за ее прерывания на границе дефекта упаковки возникает заряженный слой и приводит к электрическому полю в квантовой яме. В результате

энергия эмиссии экситонов испытывает красное смещение (рис. 1.8b), что называется квантово-размерным эффектом Штарка, и квантовая яма становится треугольной, что проявляется в тонкой структуре спектра люминесценции. Например, на спектрах на рис. 1.8c положения пиков катодолюминесценции от дефектов упаковки не совпадают как между самими спектрами, так и с литературными данными (для той статьи, показаны пунктирными линиями). Также авторы показали, что катодолюминесценция от дефектов упаковки отличается большей на порядок шириной полос (~ 20 мэВ) по сравнению с микрофотолюминесценцией (~ 2 мэВ), что, вероятно, связано с уменьшением разрешения метода из-за диффузионной длины - из-за чего вклад в люминесценцию всегда дают несколько лент дефектов упаковки. Собранные авторами сведения по изученной люминесценции при низких температурах (ростовых) дефектов упаковки в нитриде галлия приведены в таблице 1.2 в пятом столбце.

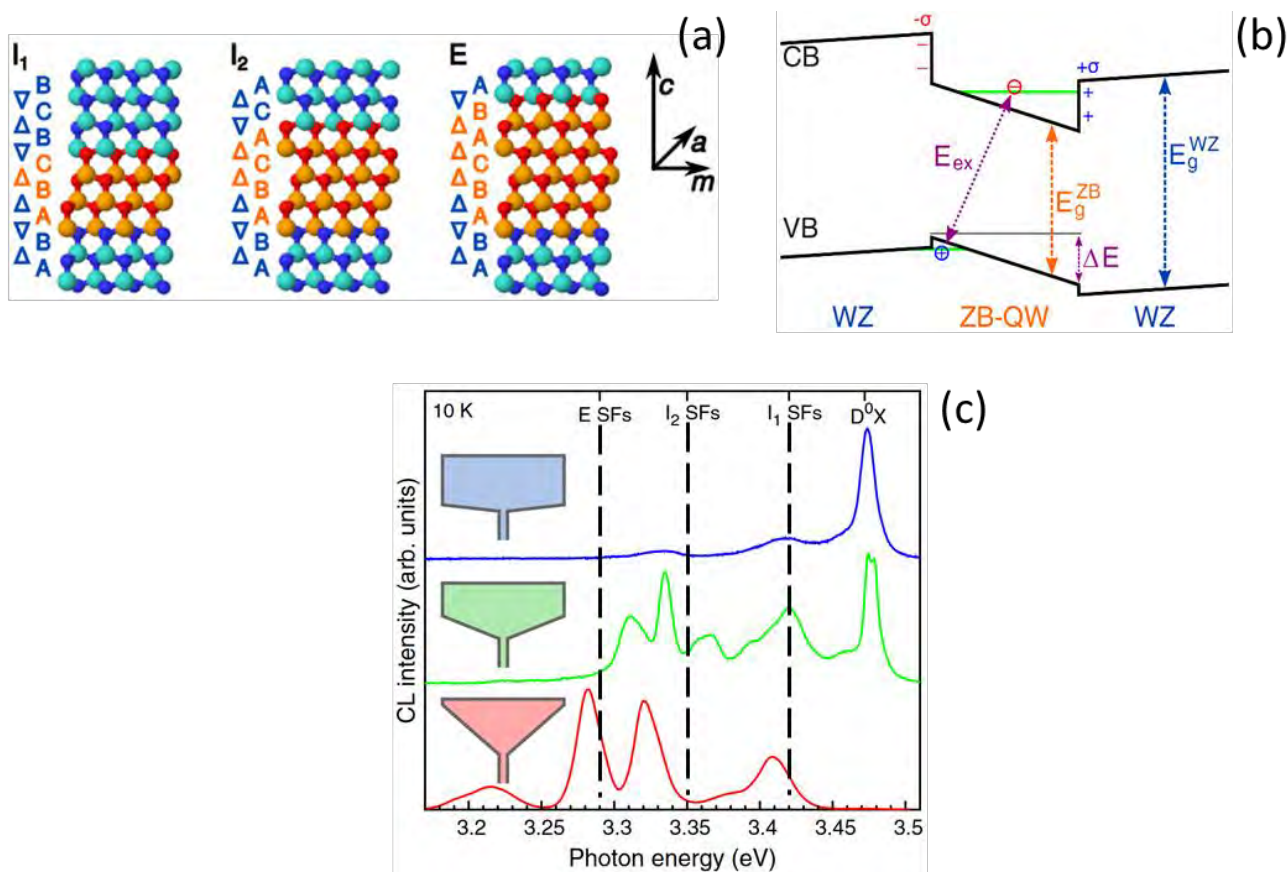


Рисунок 1.8 – (a) – структура дефектов упаковки в вюрцит; (b) – схема изменения структуры запрещенной зоны для дефектов упаковки в вюрцит с учетом влияния спонтанной поляризации (WZ – вюрцит; ZB – сфалерит, E_{ex} – энергия экситона, остальные обозначения общепринятые); (c) – спектры КЛ от трех микрокристаллов GaN сверху-вниз: слабо-, средне- и сильнодеформированных, сопоставленные со значениями энергии для дефектов упаковки (пунктирные линии).[2]

1.2.6 Обзор исследований протяженных дефектов в нитриде галлия методами просвечивающей электронной микроскопии и катодолюминесценции.

Главной проблемой в эксплуатации первых оптоэлектронных устройств, сделанных на основе GaN в середине 1990х, стала высокая плотность ростовых дислокаций, уменьшающая число циклов работы (рис. 1.9, слева). Внимание исследователей было заострено на механизмах их образования и структуре ядер, с целью охарактеризовать влияние дислокаций на полезные свойства материала. Основные результаты по исследованию ростовых дислокаций в образцах, выращенных на различных подложках и различными методами, приведены в [1; 5; 76; 77].

На границе между подложкой (сапфиром) и GaN для релаксации напряжений, возникающих из-за различия в структурных параметрах (~16%) при достижении определенной критической толщины образуются дислокации несоответствия («misfit dislocations»). Для выращенных образцов GaN на базисной плоскости сапфира установлено эпитаксиальное правило $(0001)_{\text{sap}} // (0001)_{\text{GaN}}$ и $[11-20]_{\text{sap}} // [10-10]_{\text{GaN}}$. Следовательно, возможны два типа дислокаций вблизи межфазной границы: винтовые и 60° вдоль $[11-20]$, которые в процессе роста скользят или переползают к поверхности GaN, создавая систему ростовых дислокаций различных типов [76; 77]. Распространение по образцу связывают с недостаточной релаксацией за счет дислокаций несоответствия вблизи межфазовой границы. Также неоднородность поверхности подложки компенсируется за счет формирования дефектов упаковки, ограниченных частичными дислокациями [76].

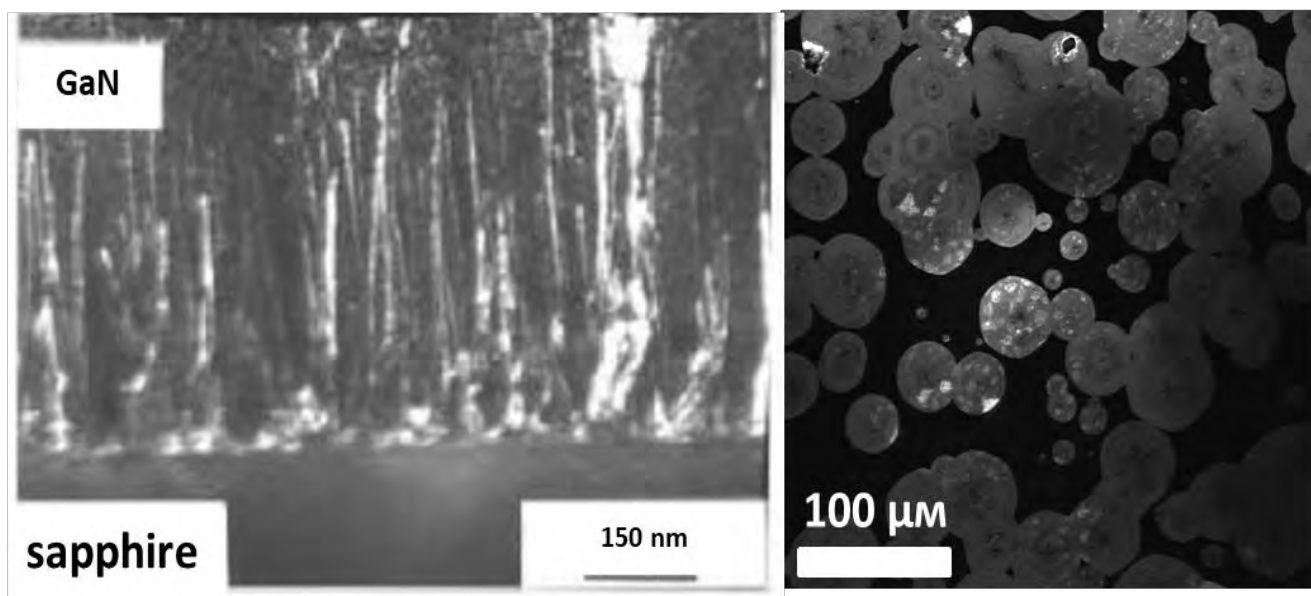


Рисунок 1.9 – Слева – контраст от прорастающих дислокаций в DF ПЭМ [1]; справа – питы в катодолюминесценции.

Как было указано ранее, дислокации несоответствия эволюционируют по ходу роста в сеть дислокаций, проходящих через весь кристалл вдоль направления роста, в англоязычной литературе эти дислокации называют *threading dislocations*, что означает прорастающие дислокации. В связке с ними образуются «трубки» шириной от нанометров до десятков микрон, называемые «*pinholes*» (или V-дефекты) или питы, они имеют форму кратеров на изображениях в электронном и световом микроскопах (рис. 1.9, справа). Они образуются в промежутках между первичными зародышами нитрида галлия на поверхности подложки при постепенной эпитаксии. Питы являются перевернутой гексагональной пирамидой, состоящей из плоскостей $\{10\bar{1}1\}$. Прорастающие дислокации электрически активны (глубокие акцепторные уровни) и вредны для транспортных, эмиссионных и детектирующих свойств приборов на основе нитрида галлия. С точки зрения оптических свойств эти уровни ведут себя как центры безызлучательной рекомбинации. При низких уровнях легирования эти глубокие уровни могут связать значительную часть свободных носителей заряда, делая материал полупрозрачным. При высоких уровнях легирования прорастающие дислокации становятся ловушками электронов и являются линейными заряженными центрами рассеяния. Также эти дислокации являются шунтами для токов утечки. Неоднозначным остается участие примесей в свойствах прорастающих дислокаций, некоторые исследования показывают сегрегацию на этих дефектах, другие демонстрируют независимость рекомбинационных свойств от них [5; 78; 79]. Также в [79] было показано, что рекомбинационно-активными являлись прорастающие дислокации, имеющие базисную компоненту (a) в векторе Бюргерса.

Ponce et al. [80] исследовали дислокации в гомоэпитаксиальном образце (тонкая фольга GaN выращенная на массивном кристалле GaN). Используя метод слабых пучков (WBDF) были определены дислокации базисного, призматического и пирамидального наборов, а также изучены частичные дислокации в петлях, ограничивающих дефекты упаковки I_1 . Стоит отметить, что были продемонстрированы на практике особенности основной методики анализа дислокаций в ПЭМ (подробнее в 2.1.2) - *invisibility criterion*, или критерия отсутствия контраста [46], к GaN с анизотропной структурой вюрцита: полностью теряли контраст только винтовые дислокации c -типа при перпендикулярности \vec{g} к \vec{b} (дислокационной линии) и краевые a -типа при соблюдении также $\vec{g} \cdot (\vec{b} \times \vec{u}) = 0$, остальные имели остаточный контраст в аналогичных дифракционных условиях.

Liu et al. [71] провели совместные исследования в ПЭМ и КЛ образцов GaN, выращенных на r -плоскости сапфира вдоль направления a (перпендикулярно призматической плоскости). В результате такого роста образовалось множество дефектов упаковки I_1 , для которых удалось установить спектральное положение КЛ, равное $\sim 3,41$ эВ. Также для частичных дислокаций, ограничивающих базисные дефекты упаковки, было определено

положение КЛ: $\sim 3,29$ эВ, и призматическим дефектам упаковки в a -плоскости было приписано гало вблизи $3,33$ эВ, но без точного определения вида дефекта. В последовавшей публикации этой же группы [72] была показана люминесценция от призматических дефектов упаковки с характерной энергией $3,30$ эВ.

Schmidt et al. [81] с помощью метода катодолюминесценции в просвечивающем электронном микроскопе изучали выращенный a -плоскостью нитрид галлия (легированный кремнием) на r -сапфире. Была зарегистрирована люминесценция от ростовых дефектов упаковки I_1 , I_2 и E на длинах волн 361 нм ($\sim 3,43$ эВ), 371 нм ($\sim 3,34$ эВ) и 375 нм ($\sim 3,31$ эВ) соответственно. В областях больших концентраций частичных дислокаций, ограничивающих дефекты упаковки, наблюдалось уменьшение интенсивности люминесценции в отличие от [71]. С другой стороны, в точках пересечения дислокаций наблюдался скачок интенсивности на длине волны $379,6$ нм ($\sim 3,27$ эВ), что, по мнению авторов, соответствует оптически-активной stair-rod дислокации, образующейся на пересечении базисного и призматического дефектов упаковки.

Дефекты упаковки, связанные с расщеплением ростовых дислокаций в базисной плоскости, были изучены методом ПЭМ высокого разрешения (HRTEM) в [67; 82]. В [82] частичные дислокации исследовались в поперечном сечении с использованием метода реконструкции волновых функций электронов, и полученная величина расщепления составила около 1 нм. Захаров и др. [67] анализировали распределение и особенности дислокаций в образцах, выращенных на карбиде кремния SiC через буферный слой нитрида алюминия AlN для создания параллельности кристаллографических направлений (в отличие от указанного выше эпитаксиального правила при непосредственном росте на сапфире). В полученных кристаллических пленках происходило образование в буферном слое с распространением в GaN базисных дефектов упаковки типов I_1 , I_2 , I_3 , вытянутых вдоль $[11\bar{2}0]$, при этом они прерывались на призматических дефектах упаковки (посредством ступенчатых, stair-rod, дислокаций) или частичных дислокациях. Ширина расщепления полной дислокации с вектором Бюргерса $\frac{1}{3}[11\bar{2}0]$ на соответствующие 30° Шокли в HRTEM составила $5,5$ нм.

Belabbas et al. в работах [59; 83] предложили устойчивые атомные конфигурации для частичных дислокаций 30° - и краевой Шокли, образующихся при расщеплении 60° -дислокаций. Было продемонстрировано различие между атомными структурами галлиевых и азотных частичных дислокаций одного вида. Полученные структуры ядра для 30° -Шокли были показаны в реальном кристалле с помощью симуляций, построенных с использованием изображений, полученных в ПЭМ высокого разрешения (так как фазовый контраст от атомов азота невозможно наблюдать этим методом напрямую). Для галлиевой и азотной конфигурации 30° -Шокли характерной особенностью является различие в углах между

связями атома в ядре дислокации и направлением дислокационной линии: у Ga – связи идут вдоль дислокационной линии, а у N – под углом к ней – что проявится в поляризации люминесценции этих дислокаций в [16]. Также Velabbas et al. зарегистрировали постепенное «схлопывание» дефекта упаковки I_2 между 30° -дислокациями Шокли при длительном облучении электронным пучком, при этом оно происходило сегментам.

В [84; 85] исследовались методом КЛ введенные индентированием дислокации, которые были центрами безызлучательной рекомбинации. По углам между дислокациями, известной системе скольжения и полученным контрастам на микрограммах был предложен механизм их распространения. От области индентирования (или царапания) начинают скользить вдоль призматических плоскостей a -винтовые дислокации. Они вблизи фронта своего распространения пересекают поверхность базисной плоскости через петли («quarter loop»), являющиеся участками краевых и смешанных дислокаций (рис. 1.10). Параллельно было продемонстрировано влияние электронного пучка на скольжение введенных дислокаций.

Исследование Albrecht et al. [86] методом катодолюминесценции в просвечивающем электронном микроскопе введенных индентированием дислокаций показали, что 60° дислокаций в плоскости (0001) проявляют излучение с энергией 2,9 эВ. При этом остальные типы дислокаций в базисной плоскости имели темный контраст различной интенсивности, свидетельствующий о безызлучательных переходах. Наблюдаемая отдельно от дислокаций желтая люминесценция была приписана точечным дефектам [3].

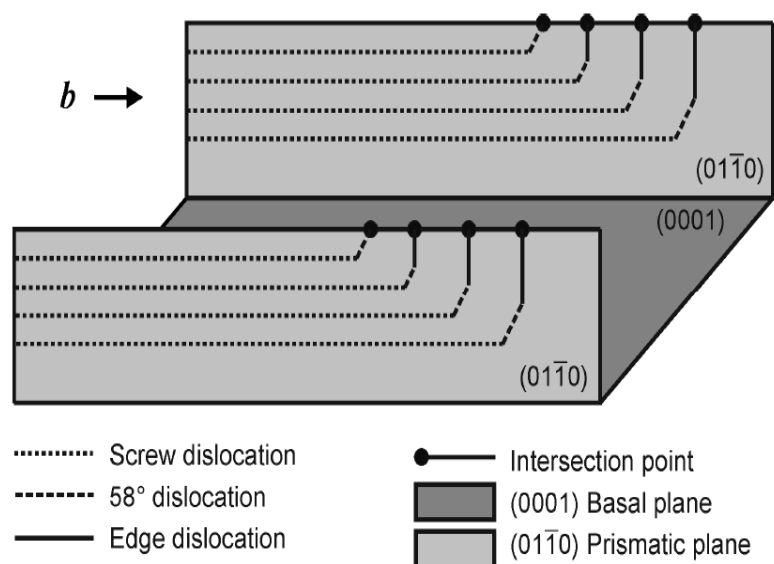


Рисунок 1.10 – Схема распространения введенных дислокаций в нитриде галлия, предложенная в [84].

Albrecht et al. в работе [7] отметили отсутствие оборванных связей в a -винтовых дислокациях в структуре вюрцита. Сдвиговые напряжения по общепринятой теории должны

привести к изгибу только максимума валентной зоны р-типа (имеется в виду тип орбитали в электронной структуре), создавая связанные состояния для дырок, а дно зоны проводимости s-типа не подвергнется воздействию. Ими была зарегистрирована люминесценция введенных царапанием а-винтовых дислокаций в полуизолирующем нитриде галлия с пиком 3,346 эВ (DBE, dislocation bound exciton, или экситон, связанный на дислокации), смещенное на $\sim 0,15$ эВ относительно свободного экситона (характеризует экситонную ширину запрещенной зоны), и доказана ее экситонная природа по зависимости интенсивности от температуры и силы возбуждения. По численным расчётам, выполненным Farvacque J. L., Francois Ph. [87], глубина залегания дырочных уровней не может объяснить столь сильного красного смещения дислокационной люминесценции относительно положения свободного экситона. Проведенные исследования в ПЭМ в поперечном сечении показали совершенные ядра дислокаций, что исключает возможность объяснение этого смещения люминесценции образованием дефектов упаковки. Для устранения несоответствия было предложено и подтверждено теоретическими расчетами, что в силу большего поля упругих напряжений на винтовых дислокациях относительно других в GaN происходит изгиб р-орбитали, лежащей выше дна зоны проводимости, сопровождающийся гибридизацией s и р уровней. Таким образом возникает изгиб дна зоны проводимости, в котором могут быть связаны электроны. В рамках модели допустим красный сдвиг на 0,2 эВ дислокационного пика относительно свободного экситона.

В группе Huang et al. [8] изучались дислокации, введенные наноиндентированием в GaN. Положение дислокационной люминесценции было приписано пику в 3,12 эВ, сдвинутому на $\sim 0,28$ эВ относительно свободного экситона. Для объяснения был предложен механизм образования вакансии галлия движением ступеньки дислокации, которые и являются источником перехода зона проводимости – акцептор, сопровождающегося люминесценцией. К аналогичным выводам пришли в своих исследованиях Vergeles et al. [17–19], указав на различие в спектральном положении люминесценции от скользящих под электронным пучком ростовых и введенных дислокаций, а также на потерю контраста в катодоллюминесценции только участками дислокаций при облучении электронным пучком, что, по мнению авторов, энергетически невыгодно, если считать, что двигаются сами дислокации, а не точечные дефекты, сегрегированные или порожденные дислокациями, и в дополнение они продемонстрировали изменение проводимости с собственного n-типа на высокоомный р-тип в регионах с высокой плотностью дислокаций, объяснив это образованием точечных дефектов при скольжении введенных дислокаций.

В исследованиях образцов специально низкоомного нелегированного нитрида галлия нашей группы [9–16] эффективными источниками люминесценции являлись не только

прямолинейные участки дислокаций (DRL в фонное повторение DRL-LO на рис. 1.11), но и точки их пересечения (IRL и IRL-LO на рис. 1.11). Они имели соответственно полосы 3,15-3,18 эВ и 3,31 эВ при 70К, при положении пика свободного экситона - 3,47 эВ при 70К (FE на рисунке 1.11).

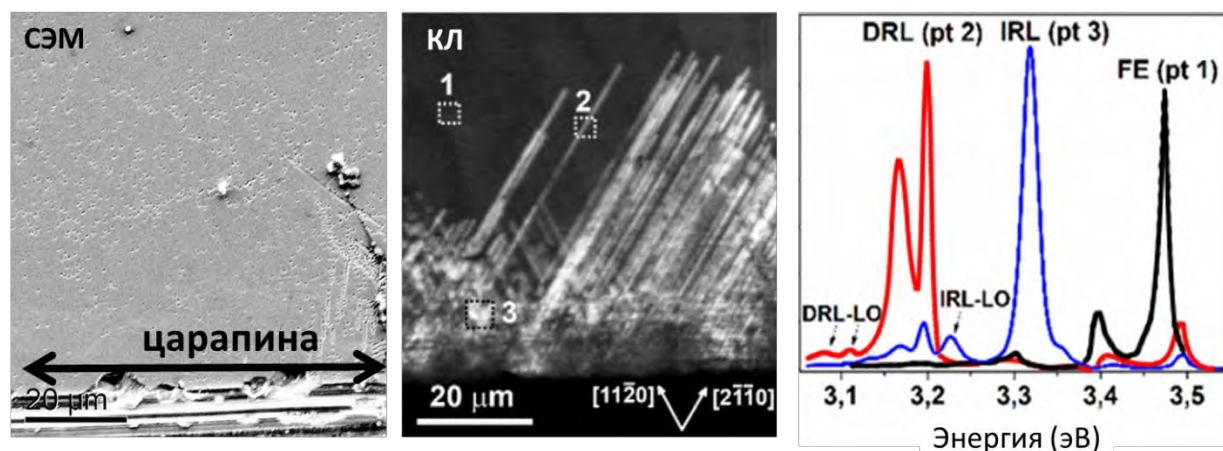


Рисунок 1.11 – Параллельно полученные микрограммы в СЭМ (слева) и катодоллюминесценции (в центре). Справа – спектры люминесценции, полученные в точках 1-3, отмеченных на микрограмме катодоллюминесценции в центре [11].

На рисунке 1.12 а-f приведены микрограммы двух областей, полученные в катодоллюминесценции в монохроматическом режиме при пропускании разных длин волн (а,d – NBE, near band edge emission; b,e - DRL и c,f - IRL). В первой (рис. 1.12 а-с) наборе введенных а-винтовых дислокаций пересекаются под острым углом, во второй (рис. 1.12 d-f) – под тупым. Можно увидеть, что при пропускании монохроматором длин волн, соответствующих энергии 3,18 эВ (DRL), видны прямолинейные светлые контрасты, а при 3,31 эВ (IRL) – видны светлые точки. Белые стрелки показывают направления распространения дислокаций – можно заметить, что при остром угле между этими направлениями образуется меньше пятен IRL, чем при тупом. Этому ставилось в соответствие в [11; 88] образование двух дислокационных узлов в точках пересечения с двумя возможными конфигурациями в зависимости от угла между дислокациями, отличающимися краевой (острый угол) или винтовой (тупой) дислокацией-перемычкой между ними (рис.1.12g). Кроме того, в [11; 88] также обсуждались две возможные структуры самих узлов (рис 1.12h), исходя из того, что пересекающиеся винтовые дислокации являются расщепленными: либо комбинация растянутого и сжатого узла (раздел 1.1.6), либо одиночный растянутый узел в случае, если одна из дислокаций оканчивается в нем [27].

Дислокационная полоса DRL имеет ярко выраженный дуплетный характер при температуре жидкого азота, сопровождаемый фонными повторениями (DRL-LO, рис. 1.11), при этом высокоэнергетическая компонента дуплета DRL_H хорошо аппроксимируется лоренцианом, что свойственно экситонным линиям. При комнатной температуре низкоэнергетическая компонента DRL_L сливается с DRL_H , становясь плечевым пиком (рис.

1.13а). Дислокационная люминесценция устойчива при отжиге в широком температурном диапазоне (до 420К, рис 1.13b,c), и полностью исчезает только при температурах более 1000 К (рис. 1.13d,e). Изменяется только положение дислокаций относительно точки введения (путь, который они проскользили), что указывает на собственную природу люминесценции. Относительное положение и ширина FE и DRL – полос сохранялась в диапазоне температур 70К – 300К, а также большая интенсивность DRL соответствует меньшей интенсивности FE при записи спектра в одной точке. В [12] более подробно показано, что оба пика имеют экситонную природу и процессы, которым они соответствуют, являются конкурирующими.

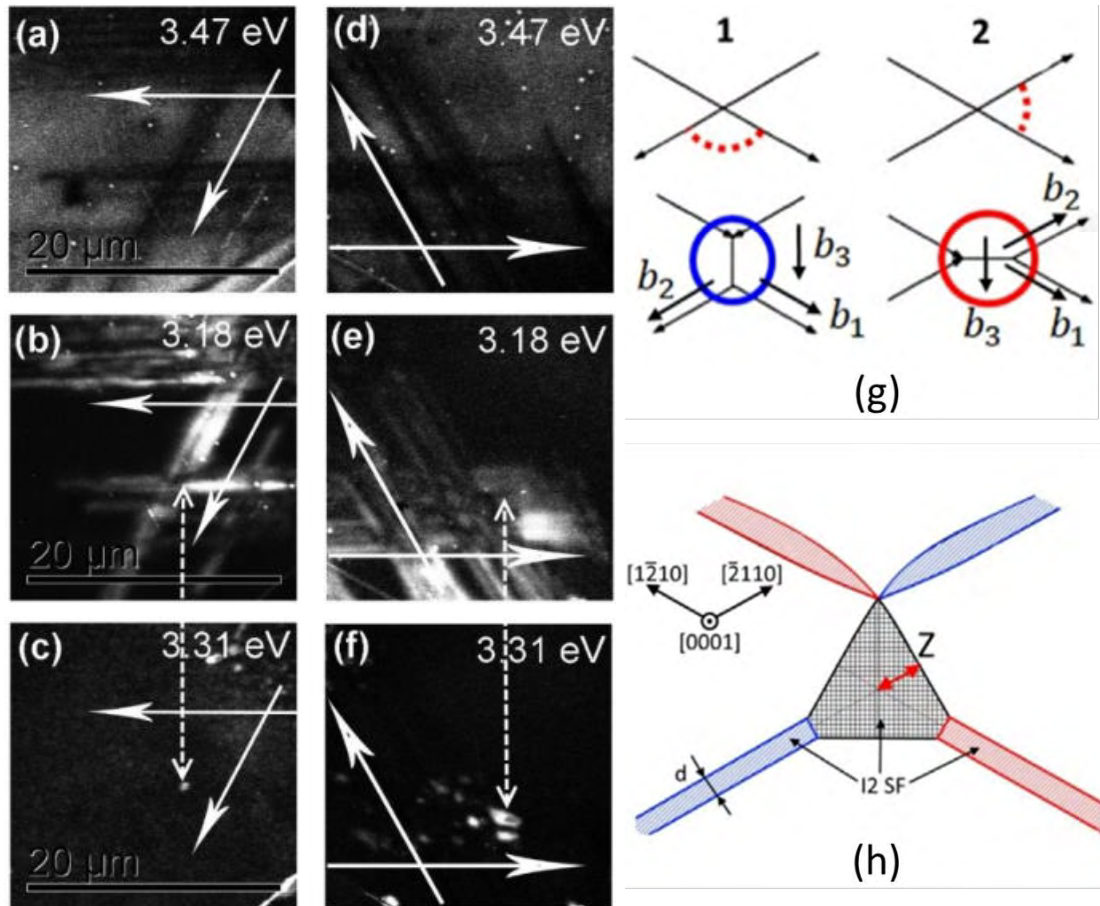


Рисунок 1.12 – Микрограммы, полученные в катодолуминесценции в монохроматическом режиме (a,d – NBE, b,e – DRL и c,f – IRL), двух областей, где введенные а-винтовые дислокации пересекаются под острым углом (a-c) и под тупым (d-f); (g) – конфигурации пересечения дислокаций, введенных в базисную плоскость GaN, под тупым (1) и под острым (2) углом; (h) – структура расширенного узла. [11]

Компоненты DRL_H и DRL_L имеют различную поляризацию: DRL_H был поляризован вдоль дислокационной линии, а DRL_L – под углом 40° к ней (рис. 1.14). Этот факт связан с чувствительностью непрямых оптических переходов к ориентировке химических связей в частичной дислокации с азотом в ядре (раздел 1.2.4), предсказанном теоретически [16]. Следовательно, DRL_H и DRL_L являются прямым и непрямым оптическим переходом соответственно.

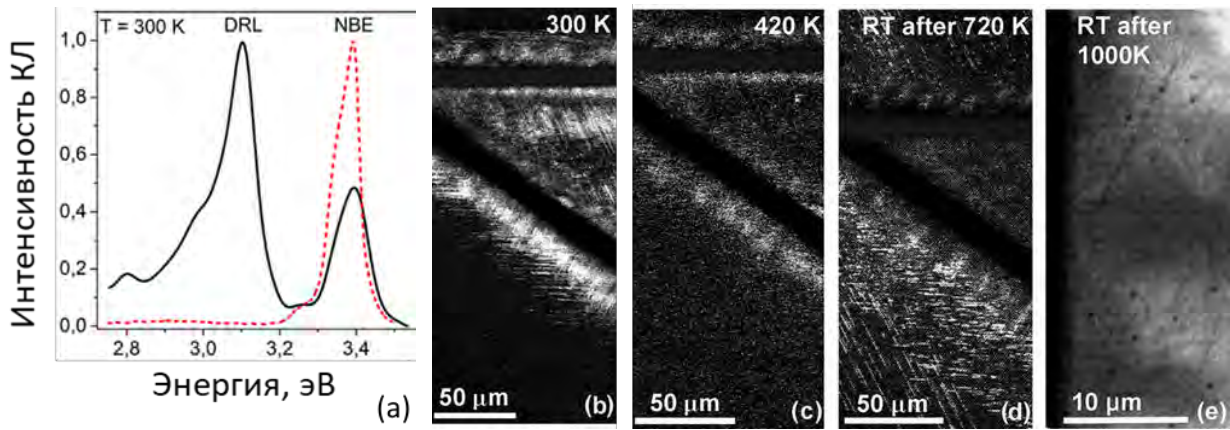


Рисунок 1.13 – (a) – спектр катодолуминесценции от введенных дислокаций при 300K; (b-e) – изменение характера катодолуминесценции вблизи двух пересекающихся царапин (черные жирные линии) при нагревании до 420K (b,c), затем при отжиге вплоть до 1000K (d,e). [12]

Изменение глубины проникновения электронов, представленное на рис 1.15a,b, показало, что кроме прямолинейных люминесцирующих участков а-винтовых дислокаций и точек их пересечения, также присутствуют рекомбинационно-активные, но не излучающие, криволинейные участки (тонкие темные изогнутые контрасты на рис. 1.15b) – это полупетли краевых и смешанных дислокаций, которые распространяются от царапины и сопровождаются винтовыми дислокациями. Выход винтовых дислокаций на поверхность – темные точки - можно наблюдать на вставке на рис. 1.15a. На основе полученных данных была построена схема, изображенная на рис. 1.15c, которая дополняет модель, предложенную в [84] и показанную на рис. 1.10, и по которой введенные а-винтовые дислокации могут кроме полупетель в призматической плоскости также образовывать петли и полупетли в базисной плоскости, причем в базисной плоскости петля может выходить на поверхность или замыкаться на другую дислокацию.

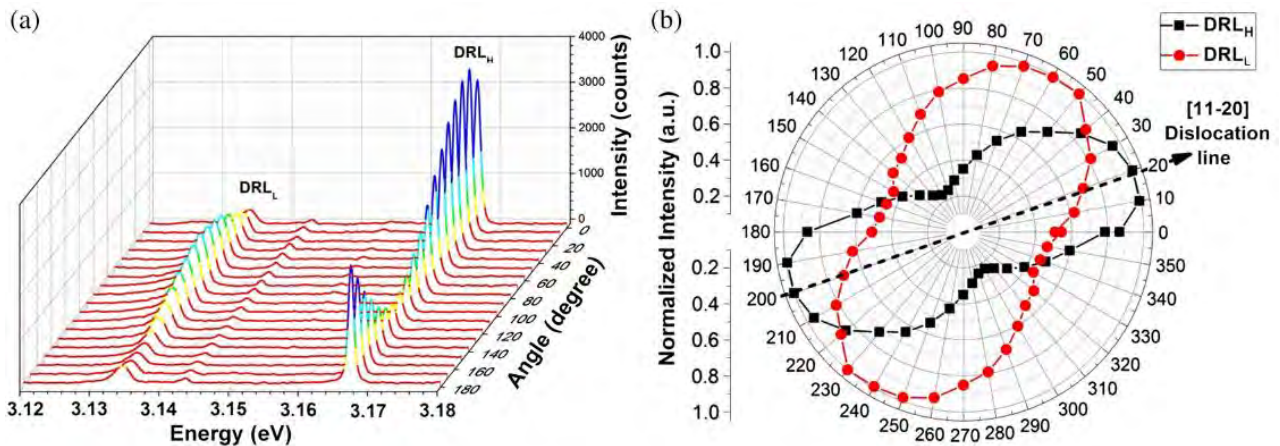


Рисунок 1.14 – Зависимость интенсивности компонент DRL от угла анализатора при исследовании методом μ -фотолюминесценции в линейных (a) и полярных (b) координатах [15].

Стоит отметить, что в недавней статье группы Ishikawa et al. [89] в эту схему были включены винтовые дислокации $\langle \bar{1}2\bar{1}3 \rangle$, скользящие в пирамидальных плоскостях $\{1\bar{2}12\}$. Они распространяются на большую глубину, чем дислокации призматического и базисного набора, но находятся непосредственно под отпечатком индентора (вблизи него). В работе они вместе с дислокациями других систем скольжения были продемонстрированы с помощью методов катодолюминесценции с разрешением по глубине за счет химико-механической полировки и СПЭМ. Кроме того, по предложенным механизмам скольжения Ishikawa et al. составили распределение наборов введенных дислокаций по увеличению глубины: призматический-базисный-пирамидальный (последний, как было отмечено, идет вдоль всего отпечатка).

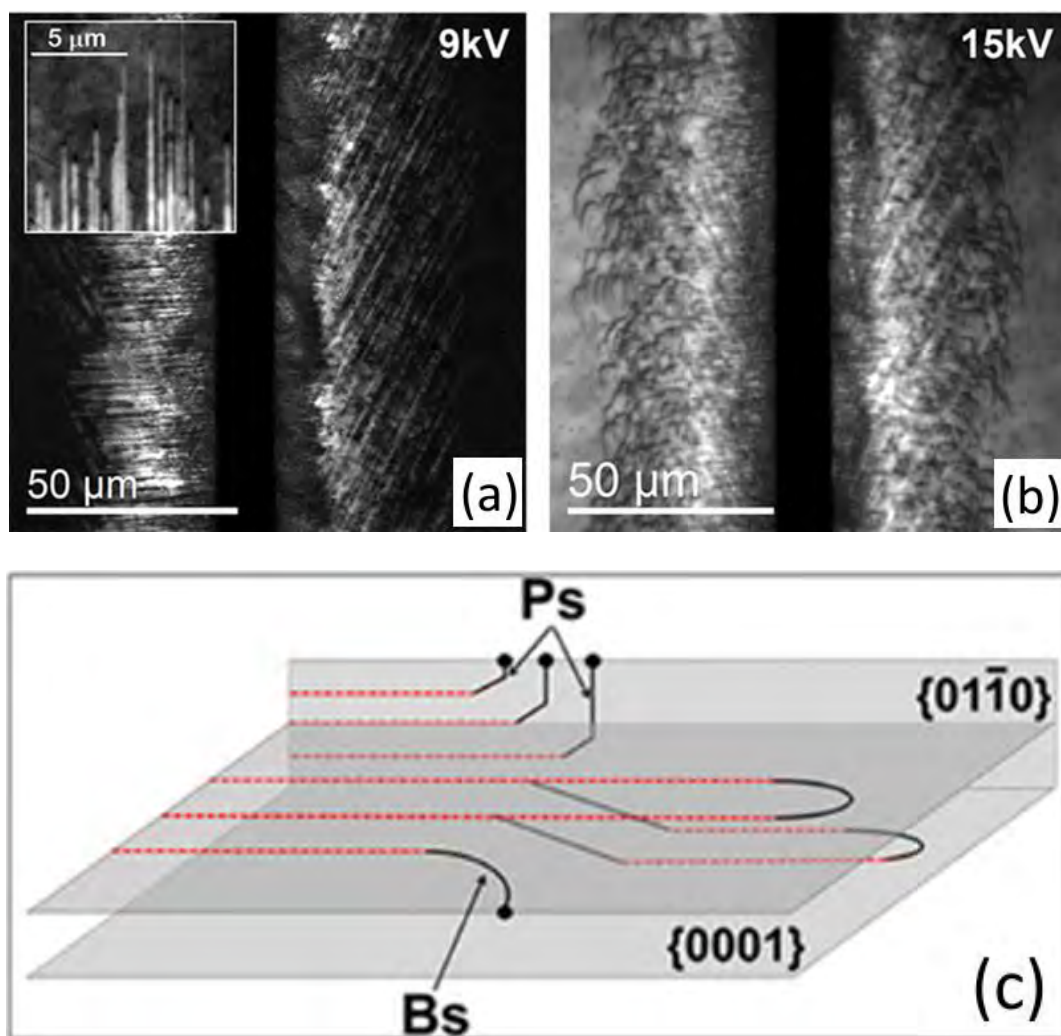


Рисунок 1.15 – (a,b) - катодолюминесценция дислокаций вблизи царапины при различных ускоряющих напряжениях (указаны в верхнем правом углу), регулирующих глубину проникновения электронов; (c) - схема распространения a -винтовых дислокаций в базисной и призматических плоскостях [12].

Обнаруженное в ПЭМ экспериментах [12–14] расщепление введенных a -винтовых дислокаций с заключенным дефектом упаковки I_2 между частичными и с образованием расширенных узлов хорошо объясняет наблюдаемую эмиссию от дислокаций DRL и их точек

пересечения IRL в катодолюминесценции. Для DRL дуплетная структура пика возникает из-за разных атомов в ядре частичных дислокаций (что, как было написано ранее, влияет на поляризацию). Более интенсивный и устойчивый DRL_H соответствует прямому переходу с квантоворазмерного уровня дефекта упаковки вблизи зоны проводимости на мелкий дырочный уровень галлиевой дислокации, а менее интенсивный и ослабляющийся при отжиге DRL_L – переход с того же уровня дефекта упаковки на мелкий дырочный уровень азотной дислокации. Сами дырочные уровни возникают в изгибе валентной зоны под влиянием упругих деформаций. Ширина дефекта упаковки в расщепленных дислокациях (5 нм) близка к размеру экситона в нитриде галлия (6 нм), поэтому дислокации являются 1D системой (или квантовыми проводами), а расширенные узлы, вероятно, ведут себя как 2D системы, так как значительно превышают размеры экситона.

1.3 Выводы к главе 1 и постановка задачи исследования.

В главе 1 разобраны основные понятия «Теории дислокаций» и особенности дислокаций и дефектов упаковки в GaN, как по общим исследованиям структуры вюрцита, так и по конкретным данным по самому нитриду галлия. Были даны классические и современные примеры влияния свойств дислокаций и дефектов упаковки на электронную структуру твердых тел. По совокупности фундаментальных понятий о дислокациях и дефектах упаковки и проведенному обзору их особенностей в GaN можно сформулировать устоявшийся консенсус по люминесценции протяженных дефектов в GaN:

- 1) структуры и протяженные дефекты кубической и гексагональной фаз GaN рассматриваются в понятиях плотнейшей упаковки;
- 2) отличие между фазами GaN заключается в геометрическом положении каждого третьего слоя плотнейшей упаковки при близких межслоевых расстояниях в обоих типах упаковки;
- 3) дефекты упаковки в гексагональной фазе создают треугольные (из-за спонтанной поляризации) квантовые ямы кубической фазы, характеризующиеся соответствующими полосами люминесценции;
- 4) прорастающие дислокации в нитриде галлия являются рекомбинационно-активными, но не проявляют люминесценцию;
- 5) свежевведенные в гексагональный GaN *a*-винтовые дислокации проявляют люминесценцию в диапазоне $\sim 3,10 - \sim 3,36$ эВ.

Наблюдаемая дислокационная люминесценция введенных a -винтовых дислокаций имеет не только различное спектральное положение в экспериментах [7–19], но и разные свойства, что привело к появлению различных моделей объяснения этой люминесценции (рис. 1.16). В нашей группе было продемонстрировано расщепление дислокаций в областях генерации полос дислокационной люминесценции, подтверждающее ее собственную природу, которое также подкреплено поляризационными и экситонными свойствами полосы DRL. Гипотеза про генерацию или сегрегирование точечных дефектов дислокациями не может объяснить поляризацию и устойчивость к высоким температурам люминесценции, и, скорее всего, имеет вторичную роль. Возможно, примеси участвуют в формировании сплошного сигнала люминесценции в районе 2,9 – 3,1 эВ, который иногда наблюдался нами на спектрах.

С другой стороны, влияние сильного деформационного потенциала нерасщепленных a -винтовых дислокаций в полу-изолирующем нитриде галлия, предложенное в [7], хорошо объясняет наблюдаемый в этих экспериментах пик DBE и соотносится со структурой изученных дислокаций, но стоит отметить, что модель базируется только на рассчитанных изгибах зон, а не локализованных состояниях деформационного потенциала, положение которых не определялось и осталось неизвестным.

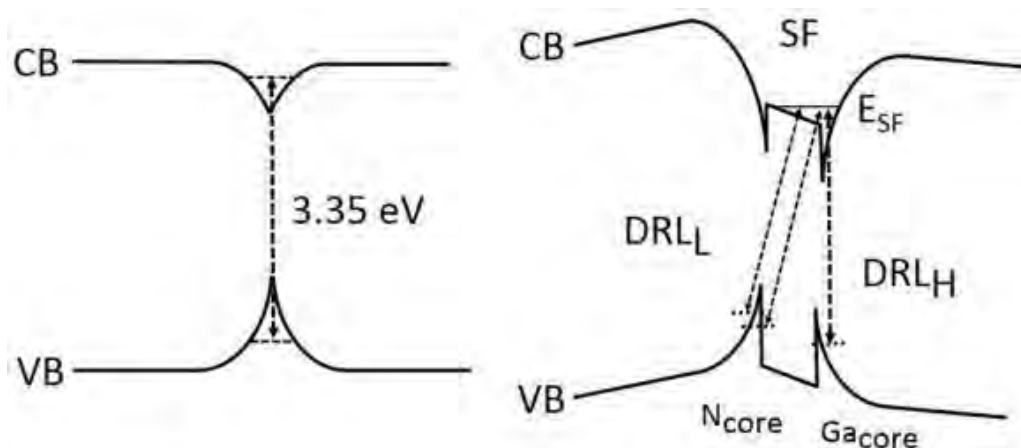


Рисунок 1.16 – Слева – модель излучательной рекомбинации на совершенной a -винтовой дислокации, предложенная группой Albrecht et al. [7]; справа – модель излучательной рекомбинации на расщепленной дислокации с учетом эффектов поляризации, предложенная нашей группой [12].

Таким образом, оставалось открытым вопросом, является ли наблюдение различных пиков дислокационной люминесценции особенностью материала или зависит от способа и параметров введения дислокаций, а также какие взаимоотношения между дислокационными полосами. Изучение этой проблемы и стало одной из задач исследовательской части этой работы. Для этого было решено провести исследование методами катодолуминесценции в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ-КЛ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) введенных индентированием дислокаций в полуизолирующий кристалл

нитрида галлия, выращенный a -плоскостью и, легированный железом, то есть подобный изученному группой Albrecht et al. [7].

Другой задачей исследования стало более подробное изучение спектральных характеристик полос дислокационной люминесценции с помощью ранее не применявшихся для их анализа альтернативных методик катодолюминесценции. Основной мотивацией стало недостаточная исследованность полосы IRL для однозначной интерпретации. Если в случае DRL есть корреляция между линейными контрастами в катодолюминесценции и расщепленными дислокациями на микрограммах ПЭМ, то в случае контрастов в диапазоне IRL – это пятна круглой формы в катодолюминесценции, которые не несут подробной информации о деталях геометрии источника. Также данные о свойствах полосы IRL нужны для того, чтобы отличать ее от близкой полосы DBE. Изучение спектральных характеристик полосы IRL было проведено методом гиперспектрального картирования в СЭМ-КЛ на дислокациях, введенных уколами наноиндентора – что создает длинные дислокационные ветви с хорошо разделенными источниками IRL. Также эти же образцы были исследованы методом СПЭМ-КЛ, разрешения которого хватает для изучения люминесценции от отдельных узлов и дислокаций при сопоставлении с их структурой, и поэтому дал новые данные о дислокационной люминесценции. Первый подход позволил описать дислокационные полосы люминесценции как целое, а второй – как излучение от отдельных объектов.

Глава 2. Описание методов исследования

2.1. Просвечивающая электронная микроскопия³

2.1.1 Основные принципы ПЭМ и виды контраста

Изображение в ПЭМ формируется проходящим через тонкий (<200 нм при ускоряющих напряжениях до 200 кВ) образец электронным пучком на люминесцентном экране или ПЗС-камере. Разрешение в ПЭМ определяется дефектами линз (сферическая, хроматическая аберрации и астигматизм), вызывающими «размытие» изображения, а также качеством приготовленного образца. В ПЭМ два набора линз: один - над образцом (рис. 2.1а), проецирующий параллельный пучок электронов на образец, второй – за образцом (рис. 2.1б), строящий изображение образца на экране.

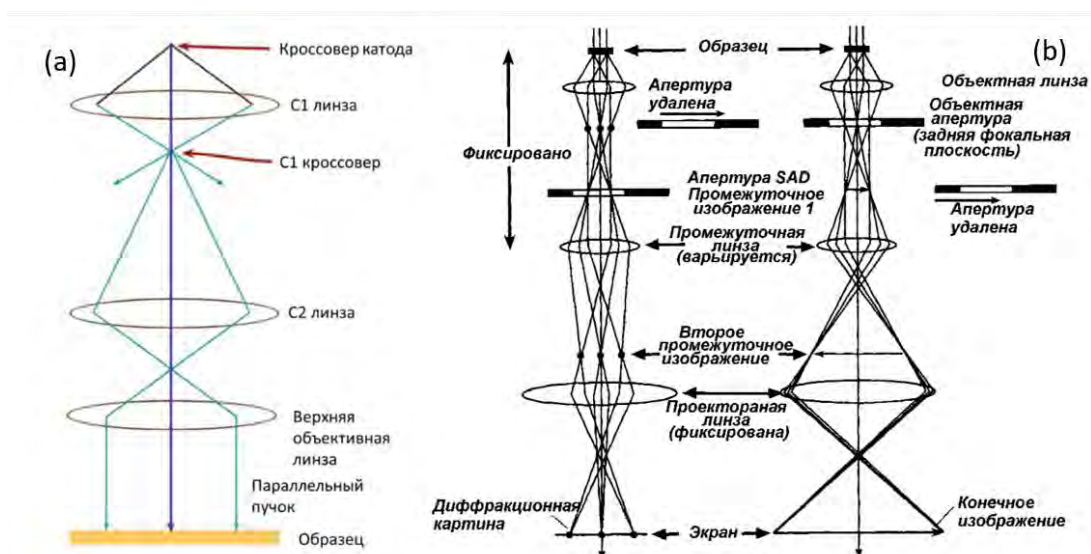


Рисунок 2.1 – Схемы хода лучей в ПЭМ: (а) - над образцом[91]; (б) – за образцом, слева – дифракционный режим, справа – режим изображения.

Аналогично световому микроскопу, в ПЭМ реализуются светлопольный режим, bright field – BF, изображение строится лучами, мало отклонившимися от первоначального направления при прохождении через материал, и темнопольный, dark field – DF, сильно отклонившиеся (рис. 2.2). Особенностью является режим дифракции (рис. 2.1), в котором

³ Раздел 2.1. составлена на основе [46; 90; 91], материалов лекций СПбГУ Ю.В. Петрова по электронной микроскопии, лекций МГУ по ПЭМ Н.Г. Чеченина (http://danp.sinp.msu.ru/dist_obraz.htm) и материалов сайтов <http://ism-data.misis.ru/index.php/lections/pem>, <https://www.jeol.co.jp> и <https://www.gatan.com>. Раздел 2.1. взят из магистерской ВКР автора [20].

визуализируется ход лучей электронов после прохождения через образец, позволяющий с точностью до градусов ориентировать структуру изучаемого кристалла относительно электронного пучка (или оси микроскопа), а также сканирующий режим (СПЭМ, раздел 2.1.4), в котором падающий пучок фокусируется в одной точке и строится растровое изображение. СПЭМ также позволяет регистрировать сильно отклонившиеся пучки электронов благодаря HAADF детектору (high angle annular dark field, высокоугловой кольцевой темнопольный).



Рисунок 2.2 – Слева – ход лучей в BF и DF соответственно, справа – сфера Эвальда для ПЭМ.

В ПЭМ принято выделять два типа контраста: амплитудный, к которому относят масс-толщинный и дифракционный, и фазовый [91]. Деление является условным и необходимо для описания методик, используемых в ПЭМ, потому что оба типа контраста взаимосвязаны и присутствуют вместе на получаемых изображениях. Фазовый контраст используется в методе ПЭМ ВР (высокого разрешения, порядка нескольких ангстрем), или HRTEM, и имеет свою специфику. Так как в результативной части работы не приводятся результаты ПЭМ ВР - то подробному описанию метода не будет уделено внимание.

Амплитудный контраст связан с различием в количестве электронов, достигнувших плоскости построения изображения по разным траекториям и определяется некогерентным резерфордским рассеянием. В конкретном сечении рассеяния можно выделить малоугловой диапазон (менее 5°), где основной вклад в амплитудный контраст вносят различия в плотности и толщине материала, при увеличении которых контраст темнее в BF и светлее в DF. Интенсивность падает в области больших углов и контраст определяется только атомным номером, Z , элементов, составляющих образец, что используют в СПЭМ для получения массового контраста высокого разрешения (до отдельных атомов тяжелых элементов) на HAADF детекторе.

Важной разновидностью амплитудного контраста является дифракционный. Дифракция электронов в ПЭМ описывается сходно с дифракцией рентгеновских лучей, так как электроны можно считать волнами. Но рассеяние электронов происходит как на ядерной, так и на электронной подсистемах, так как они заряженные частицы в отличие от квантов

рентгеновского излучения, которые взаимодействуют преимущественно с электронной подсистемой. Аналогично, вводятся понятия волнового вектора падающего \vec{k}_i и дифрагированного \vec{k}_d пучков, вектора дифракции (обратной решетки) \vec{g} , а в обратном пространстве строится сфера Эвальда с радиусом, равным обратной длине волны электронов (рис. 2.2).

Для рентгеновских лучей для конструктивной интерференции требуется близкое совпадение сферы с точкой или, точнее, шаром малого (пренебрегаемого) радиуса, который называют вектором отклонения \vec{s} , точка соответствует серии кристаллографических плоскостей в отражающем положении (условие Брэгга). А для электронов сфера Эвальда имеет заметно больший радиус, и в принципе может рассматриваться локально как плоскость, а шары становятся стержнями с большими значениями \vec{s} относительно дифракции рентгеновских лучей в силу размерных эффектов, связанных с малой толщиной образца. Тогда вектор отклонения \vec{s} играет более значительную роль [55]: в определенном его интервале возникает конструктивная интерференция, и поэтому при расчете структурного фактора рассеяния F_{cell} в отличие от рентгеновских лучей в формулу входит не вектор дифракции \vec{g} , а вектор $\vec{K} = \vec{g} + \vec{s}$:

$$F_{cell} = \sum_{i=1}^N f_i(\theta_B) e^{2\pi i \vec{K} \vec{r}_i} \quad (2.1)$$

где f_i – амплитуда рассеяния на i -ом атоме, \vec{r}_i – радиус-вектор i -го атома, θ_B – брэгговский угол; суммирование производится по всем атомам в элементарной ячейке.

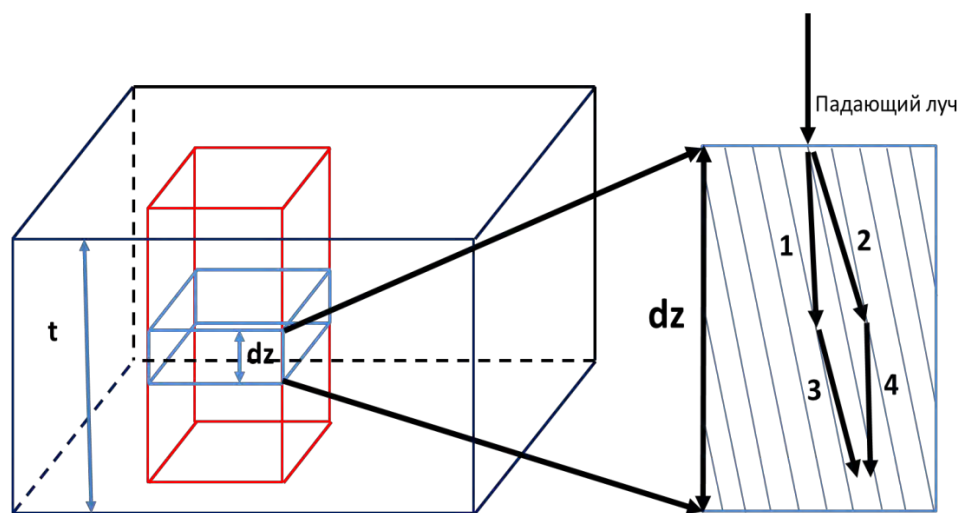


Рисунок 2.3 – Схема колонкового приближения. [46]

Интенсивность дифрагированного пучка пропорциональна квадрату F_{cell} . Уравнение 2.1 является частью кинематического описания дифракции, предполагающее единичное рассеяние, слабый дифрагированный пучок, не взаимодействующий с прямым пучком, и справедливое для очень тонких образцов ($\leq 100 \text{ \AA}$). Но оно позволяет предсказать

«запрещенные рефлексы» и аналитически вывести дифракционные картины для кристаллов различных структурных типов. Для этого пренебрегают \vec{s} , тогда произведение $\vec{K}\vec{r}_i = hx_i + ky_i + lz_i$, где hkl – координаты плоскости, а $x_i y_i z_i$ – координаты i -го атома. Если структурный фактор равен 0, то рефлекс – «запрещенный», и будет отсутствовать на дифрактограмме.

Для дальнейшего описания дифракции в динамической теории используется «колонковое» приближение (рис. 2.3), которое учитывает эффекты многократного отражения и взаимодействие прямого и дифрагированного пучка [46]. Приближение описывается в двухлучевой геометрии: образец ориентируется так, чтобы яркими были два рефлекса в режиме дифракции в определенном направлении, один из которых будет прямым пучком, второй – дифрагированным.

Кристалл разбивается на колонки малого поперечного сечения, ориентированные вдоль направления первичного пучка (принимаемого за ось z), при этом дифракция в каждой колонке идет независимо от остальных, что уместно в силу небольших брэгговских углов для электронов (10^{-2} рад). Падающий луч (рис. 2.3) дифрагирует на поверхности и часть его интенсивности переходит в пучок 1 и дифрагированный пучок 2. Пучки 1 и 2 также дифрагируют внутри образца и создают лучи 3 и 4 соответственно. Изменение амплитуд пучков в колонке dz выражается уравнениями Хови-Уэлана:

$$\frac{d\varphi_0}{dz} = -\pi \frac{\xi_g}{\xi'_0} \varphi_0 + \pi \left(i - \frac{\xi_g}{\xi'_g} \right) \varphi_g \quad (2.2)$$

$$\frac{d\varphi_g}{dz} = \pi \left(i - \frac{\xi_g}{\xi'_g} \right) \varphi_0 + \left(-\pi \frac{\xi_g}{\xi'_0} + 2\pi i \omega \right) \varphi_g \quad (2.3)$$

где φ_0 и φ_g – амплитуды первичной и дифрагированной волн, ξ_g – экстинкционная⁴ длина, соответствующая отражению \vec{g} , $\omega = \xi_g s$ – параметр отклонения от отражающего положения (\vec{s} параллельно направлению первичного пучка, и в формуле для ω можно записать в скалярной форме), ξ'_g и ξ'_0 – параметры аномальной абсорбции, имеющие смысл экстинкционных длин для волн, распространяющихся соответственно в отражённом и прямом направлении. Первое уравнение описывает интерференцию 1 и 4 пучков, второе – 2 и 3. Линейные координаты в уравнениях – безразмерные и нормированы на ξ_g . Полученные выражения можно упростить, взяв образец конкретной толщины t (в единицах ξ_g) и приняв абсорбцию равной 0:

$$\frac{d\varphi_0}{dz} = \pi i \varphi_g \quad (2.4)$$

$$\frac{d\varphi_g}{dz} = \pi i \varphi_0 + 2\pi i \omega \varphi_g \quad (2.5)$$

Аналитическим решением системы будет:

⁴ Экстинкция – длина за которую амплитуда падающей волны один раз обнуляется, а дифрагированной – достигает максимума, или наоборот при дальнейшем проникновении в образец [91].

$$|\varphi_g(t)|^2 = 1 - |\varphi_0(t)|^2 = \frac{1}{1 + \omega^2} \sin^2 \left(\pi t \sqrt{1 + \omega^2} \right) \quad (2.6)$$

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

На практике (включая это исследование) при анализе дифракционных контрастов вместо двухлучевой геометрии используется несколько другой подход к получению конкретных векторов \vec{g} : он называется дифракция в выбранной области (selected area diffraction, SAD). Выбирается анализируемая область, которая выставляется в ось зоны – состояние, когда вектор кристаллографической плоскости изучаемой поверхности образца параллелен оси оптической системы ПЭМ. Затем интенсивность электронного пучка равномерно распределяется по рефлексам первого порядка в дифракционной картине. Тогда при выборе селективной апертурой конкретного рефлекса для построения изображения, получается вектор \vec{g} направленный от оси зоны к этому рефлексу. Несмотря на потерю в интенсивности изображения, так можно изучать изменение контраста в выбранной области от вектора \vec{g} , изменяя только рефлекс выбранный селективной апертурой, без необходимости наклонять образец каждый раз при смене вектора \vec{g} , как в случае двухлучевой геометрии.

2.1.2 Контраст от дислокаций в ПЭМ

Контраст от дефектов упаковки и дислокаций также является дифракционным (рис. 2.4, слева): их учет в формулах 2.2-2.3 производят с помощью введения вектора смещений \vec{R} , который учитывает неравновесное положение атомов в ячейке [46]. Тогда, уравнения Хови-Уэлана приобретают вид:

$$\frac{d\varphi_0}{dz} = -\pi \frac{\xi_g}{\xi'_0} \varphi_0 + \pi \left(i - \frac{\xi_g}{\xi'_g} \right) \exp(2\pi i g R) \varphi_g \quad (2.7)$$

$$\frac{d\varphi_g}{dz} = \pi \left(i - \frac{\xi_g}{\xi'_g} \right) \exp(-2\pi i g R) \varphi_0 + \left(-\pi \frac{\xi_g}{\xi'_0} + 2\pi i \omega \right) \varphi_g \quad (2.8)$$

Смещение, вызываемое дислокациями, определяется вектором Бюргера \vec{b} . Для расчета \vec{R} через \vec{b} можно ввести две системы координат: xuz - относительно пучка электронов и $x'y'z'$ - относительно дислокации. Тогда в штрих-координатах компоненты \vec{R} смешанной дислокации при разделении \vec{b} на краевую \vec{b}_e (нормальную) и винтовую \vec{b}_s (тангенциальную) компоненты запишутся как:

$$\vec{R}_{x'} = -\frac{\vec{b}_e}{2\pi} \left[\arctg \frac{z'}{x'} + \frac{1}{2(1-\vartheta)} \frac{x'z'}{(x')^2 + (z')^2} \right] \quad (2.9)$$

$$\vec{R}_{y'} = \frac{\vec{b}_s}{2\pi} \arctg \frac{z'}{x'} \quad (2.10)$$

$$\vec{R}_{z'} = -\frac{\vec{b}_e}{2\pi} \left[\frac{1-2\vartheta}{2(1-\vartheta)} \ln \sqrt{(x')^2 + (z')^2} + \frac{1}{4(1-\vartheta)} \frac{(x')^2 - (z')^2}{(x')^2 + (z')^2} \right] \quad (2.11)$$

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

Как видно из уравнений Хови-Уэлана, контраст от дислокаций определяется векторным произведением $\vec{R}\vec{g}$. Используя полученные выражения для компонент \vec{R} , можно заменить это произведение параметром $g \cdot b = n$, называемым порядком изображения, являющийся вещественным числом и равный количеству контрастов от одной дислокации (интегральная интенсивность остается постоянной). Также важным фактором для описания контрастов дислокации является их положение относительно свободной поверхности. Дислокация может быть параллельна поверхности кристалла, пересекать ее или быть перпендикулярной ей. С учетом положения дислокации в образце и на основе выше изложенных параметров (t , ξ_g , ω , n) можно выделить основные особенности контраста дислокаций в ПЭМ [46].

Как можно видеть на рис. 2.4, слева, на графике дислокации в ВФ имеют темный контраст. В ДФ контраст для дислокаций, параллельных изучаемой поверхности, определяется отклонением от точного брэгговского положения (ω). При малых отклонениях ($\omega \leq 1$) наблюдается «динамическое» ДФ изображение, практически совпадающее с ВФ. При больших отклонениях ($\omega > 1$) - «кинематическое» ДФ изображение, имеющее светлый контраст и дополняющее ВФ. При значительных отклонениях в ДФ ($\omega \approx 10$) дислокации имеют очень тонкий контраст, используемый в методе слабых пучков, weak-beam dark-field – WBDF, для разрешения дислокационных структур.

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

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

Наблюдаемый контраст дислокаций, как можно заметить на графике под дислокацией на рис. 2.4, слева, смещен относительно реального положения дислокации на величину равную $\omega(\vec{g} \cdot \vec{b})$ с учетом знака. Также контраст может быть двойным (тогда реальное положение - посередине). Двойные изображения возникают при $n=2$, $\omega=0$; при многолучевом рассеянии, когда в отражающем положении не одна система плоскостей; в сильно анизотропных кристаллах при $n=1$; для краевой дислокации, когда $n=0$ и $\vec{g}(\vec{b} \times \vec{u}) \neq 0$, где \vec{u} – вектор дислокационной линии, а также при $n=1$ в дислокациях, декорированных примесями.

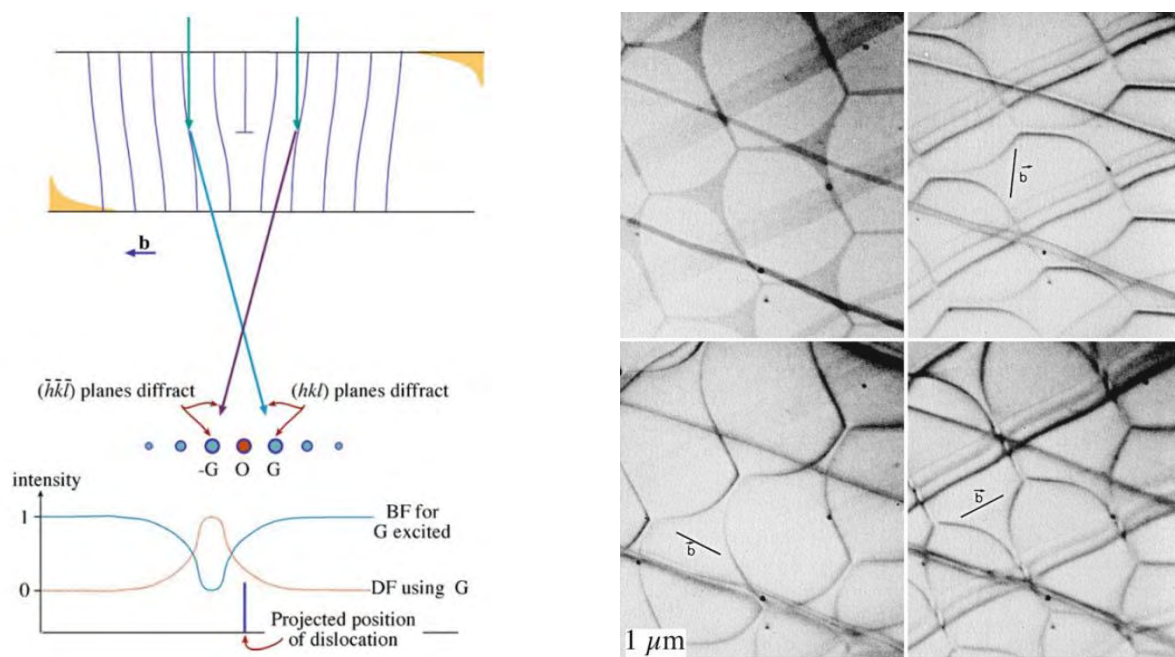


Рисунок 2.4 – Слева – схема образования дифракционного контраста от дислокаций; справа – применение критерия невидимости к сеткам винтовых дислокаций в графите. [91]

Также контраст от дислокаций имеет ширину p , которая определяется формулой:

$$p = \frac{\vec{g} \cdot \vec{b}_e}{\vec{g} \cdot \vec{b}} \quad (2.12)$$

Главным инструментом анализа дислокаций в ПЭМ является параметр $g \cdot b$ (рис. 2.4, справа) [46; 91]. Он может использоваться в изотропных кристаллах и анизотропных, если дислокационная линия перпендикулярна плоскости симметрии кристалла (чему удовлетворяют дислокации a -типа в базисной плоскости гексагонального GaN). В других случаях требуется предварительный расчет. Для винтовых дислокаций достаточным для исчезновения контраста является перпендикулярность \vec{g} и \vec{b} ; для краевых также требуется $\vec{g} \cdot (\vec{b} \times \vec{u}) = 0$ (вместе они называются критерии или условия невидимости). В случае смешанных дислокаций при соблюдении данных условий наблюдается наименьший (или остаточный) контраст. Следовательно, можно практически однозначно определить направление вектора Бюргера дислокации и её тип. Объяснением является то, что контраст от дислокаций формируется за счет смещений, перпендикулярных отражающим плоскостям, используемым для построения изображения. Смещение атомов в самих плоскостях не дает контраста. В ПЭМ существует возможность поставить в дифракционном режиме конкретные плоскости в отражающее положение и выбрать различные $g \cdot b$ условия для анализа дислокаций.

2.1.3 Контраст от дефектов упаковки в ПЭМ

Как показано в разделе 1.1.5, в объеме кристалла дефект упаковки ограничен частичными дислокациями и характеризуется вектором смещения \vec{R} , который характеризует величину и направление смещения частей образца, граничащих через дефект упаковки. Прямая и дифрагированные волны при проходе через дефект упаковки претерпевают сдвиг фазы $\alpha_{SF} = 2\pi|\vec{R}||\vec{g}|$ [46]. Изменение амплитуды можно описать схемой на рис. 2.5. Тогда расчет контраста представляют в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} \varphi_0(t) \\ \varphi_g(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp(-i\alpha) \end{pmatrix} A(t_2) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp(i\alpha) \end{pmatrix} A(t_1) \begin{pmatrix} \varphi_0(0) \\ \varphi_g(0) \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

$$A(z) = C \begin{pmatrix} \exp 2\pi i \gamma_1 z & 0 \\ 0 & \exp 2\pi i \gamma_2 z \end{pmatrix} C^{-1} \quad (2.14)$$

$$C = \begin{pmatrix} \cos(0,5 \arctg \omega) & \sin(0,5 \arctg \omega) \\ -\sin(0,5 \arctg \omega) & \cos(0,5 \arctg \omega) \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

$$\gamma_{1,2} = -\pi \frac{\xi_g}{\xi'_g} + i\pi \left[\omega \pm \sqrt{1 + \omega^2 - \left(\frac{\xi_g}{\xi'_g}\right)^2} + 2i \frac{\xi_g}{\xi'_g} \right] \quad (2.16)$$

Для горизонтального дефекта упаковки, так как \vec{R} – постоянная, то он будет иметь однородный контраст, темнее или светлее общего фона в зависимости от \vec{R} . Для наклоненного дефекта упаковки контраст состоит из системы полос, вдоль которых сохраняется глубина залегания. Для каждой линии контраст соответствует горизонтальному дефекту упаковки, залегающему на той же глубине, что и линия.

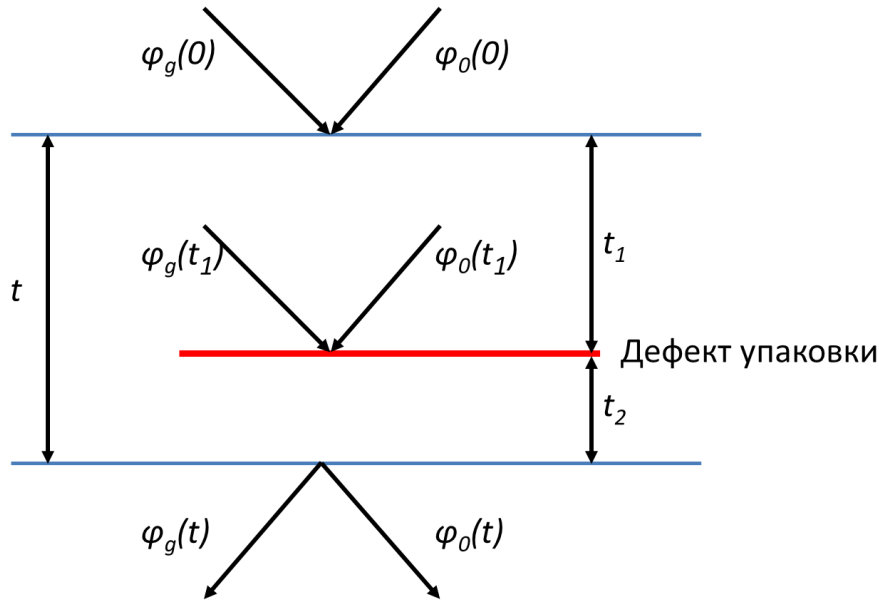


Рисунок 2.5 – Схема прохождения пучка через дефект упаковки [46].

2.1.4 Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия

Изображение в сканирующем режиме формируется с помощью детекторов, находящихся непосредственно за образцом. С точки зрения ПЭМ микроскоп находится в дифракционном режиме, что позволяет также тонко ориентировать образец [91].

СПЭМ имеет ряд преимуществ перед классической ПЭМ, позволяющих улучшить качество изображения. Во-первых, для построения изображения не используются линзы, находящиеся за образцом, и их дефекты не влияют на качество изображения. Разрешение изображения ограничивается только размерами пучка, полученного в системе линз над образцом. В результате увеличивается просвечиваемая толщина и общая резкость получаемой картинки при правильной фокусировке. Во-вторых, можно выбрать меньший объем для выставления в необходимые дифракционные условия (что было использовано, например, при исследовании узлов дислокаций в этой работе), так как она задается только размерами области сканирования.

Дифракционные контрасты в СПЭМ ослаблены и часть из них может отсутствовать по сравнению с изображениями, полученными в классической ПЭМ (рис. 2.6, слева) [91]. С

одной стороны, уменьшается интенсивность изгибных и толщинных контуров, что полезно при изучении других видов контрастов. Но, как видно на рис. 2.6, слева, возможно исчезновение части дефектов на микрограмме (в области, выделенной красным овалом, например), в частности дислокаций. Поэтому возникает проблема однозначности интерпретации дифракции и контрастов в СПЭМ и ПЭМ. Для ее решения предложено использовать «принцип взаимности»: угол сходимости в классической ПЭМ α_T должен быть равен или близок к углу сбора в СПЭМ β_S , а угол сбора в классической ПЭМ α_S – углу сходимости в СПЭМ β_T (рис. 2.6, справа).

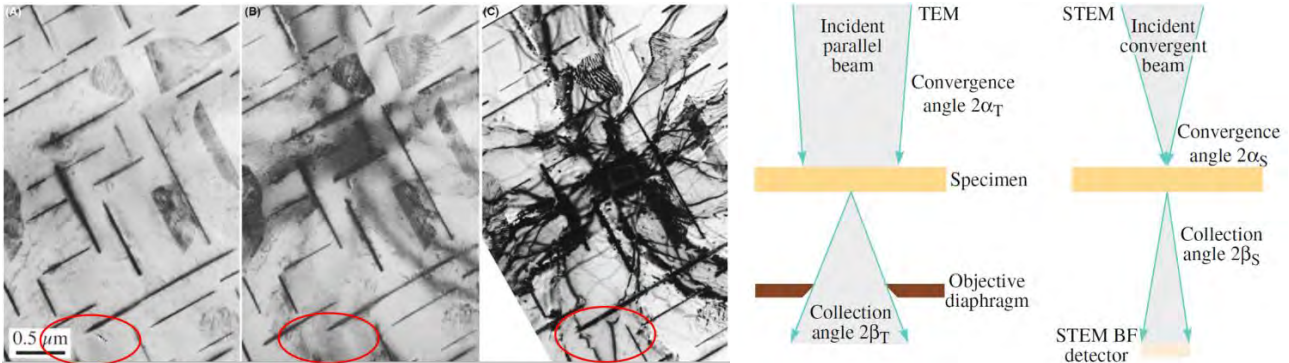


Рисунок 2.6 – Слева - сравнение дифракционного контраста в СПЭМ и ПЭМ: (А) - микрограмма в СПЭМ без соблюдения «принципа взаимности»; (В) - микрограмма в СПЭМ при соблюдении «принципа взаимности»; (С) - микрограмма, полученная в ПЭМ; справа - принцип взаимности СПЭМ и ПЭМ. [91]

Угол схождения падающего пучка α_T в наших экспериментах близок к 90° и реализация принципа взаимности не является возможной, поэтому проводилось сравнение контрастов, получаемых в ПЭМ и СПЭМ.

2.2. Катодолюминесценция как метод исследования⁵

2.2.1 Основные принципы метода катодолюминесценции в СЭМ

В сканирующем электронном микроскопе (рис. 2.7) образец облучается пучком электронов, который заметно превышает по энергии запрещенную зону исследуемого полупроводника (энергия пучка электронов в СЭМ от 1 до 40 кВ), тогда в результате каскадных процессов энергия первичных электронов передается электронной подсистеме полупроводника и образуется множество электронно-дырочных пар, рекомбинация которых

⁵ Раздел 2.2 составлен на основе [90; 92], материалов лекций СПбГУ Ю.В. Петрова по электронной микроскопии. Часть раздела 2.2 взята из магистерской ВКР автора [20].

может носить излучательный характер. и если энергия такого излучения (зон-зонные переходы, переходы через уровни дефектов и т.д.) лежит в области видимого света, ультрафиолетовой или инфракрасной области спектра (катодоллюминесценция), тогда его можно зарегистрировать, используя параболическое зеркало для сбора фотонов. Оно вставляется перпендикулярно падающему пучку и имеет отверстие в центральной части для прохождения электронов. Собранные фотоны через систему зеркал попадают на дифракционную решетку, которую можно использовать в качестве монохроматора. Затем фотоны направляются либо в ФЭУ или ПЗС-камеру. Изображение строится с помощью синхронизации координат сканируемой точки и получаемой в детекторе интенсивности. Параллельно изображение образца можно получить с помощью детекторов электронов (например, Эверхарта-Торнли как на рисунке 2.7) и соотносить информацию о катодоллюминесценции с получаемым типом контраста от электронов.



Рисунок 2.7 – Схема установки, используемой в методе катодоллюминесценции, без указания подробностей электронной оптики СЭМ.

2.2.2 Разрешение метода катодоллюминесценции в СЭМ

Пространственное разрешение катодоллюминесценции в СЭМ зависит от диаметра зонда сканирования и размеров области взаимодействия пучка с образцом (рис. 2.8). Диаметр зонда сканирования – это величина в принципе характеризующая разрешение в СЭМ, другим словами это диаметр пятна, в которое сфокусирован пучок электронов на образце. Размер зонда определяется исходя из того, что плотность тока в сфокусированном пучке распределена

по закону Гаусса, и тогда размер зонда — это диаметр d_0 внутри которого содержится ~85% тока пучка I_b . С учетом хроматической (d_c) и сферической (d_s) aberrаций, вносимых электронной оптикой, и дифракционной ошибки (d_d), связанной с волновой природой электронов, эффективный размер зонда (d_{ef}) рассчитывается как квадратный корень суммы диаметров этих ошибок и диаметра получаемого из распределения Гаусса:

$$d_{ef} = \sqrt{d_0^2 + d_c^2 + d_s^2 + d_d^2} \quad (2.17)$$

При этом d_0 , получаемое из распределения плотности тока по Гауссу, логично является прямо пропорциональным силе тока пучка I_b , а хроматическая aberrация d_c в электронном микроскопе возникает в результате колебаний энергии пучка и имеет обратную зависимость от начальной энергии пучка E_b . Это приводит к таким же зависимостям и для эффективного значения.

Энергия пучка прямо влияет на размеры области взаимодействия (рис. 2.8) пучка с материалом, где формируется сигнал катодolumинесценции. Этот размер определяется максимумом электронных потерь, который примерно соответствует половине проекционной длины электронов (радиуса Бете) R_e , для которой существует несколько аналитических приближений, например, эмпирическая формула Канайе-Окаямы:

$$R_e = \left(\frac{0.0276\bar{A}}{\rho\bar{Z}^{0.889}} \right) E_b^{1.67} (\mu\text{m}) \quad (2.18)$$

где \bar{A} — средний атомный вес, \bar{Z} — средний атомный номер, ρ — плотность в г/см³. Это уравнение хорошо показывает, что в СЭМ существует возможность изменения изучаемой глубины (от сотен нм до 2,5 микрон в нитриде галлия, например) за счет варьирования энергии падающих электронов, при этом необязательно только для метода катодolumинесценции.

Другим важным фактором для катодolumинесценции является генерация электронно-дырочных пар падающим пучком электронов. Энергия пучка электронов влияет на количество G электронно-дырочных пар, сгенерированных на один падающий электрон, по формуле:

$$G = E_b (1 - \gamma) / E_i \quad (2.19)$$

где γ — параметр, характеризующий долю отраженных электронов, E_i — энергия ионизации. Сила тока пучка влияет на величину скорости локальной генерации g по формуле:

$$g = \langle g \rangle G I_b / e \quad (2.20)$$

где $\langle g \rangle$ — нормированное распределение энергии ионизации в области генерации, e — заряд электрона.

Таким образом, возникает двойственность в определении идеальных параметров электронного пучка для проведения исследования протяженных дефектов методом катодolumинесценции в СЭМ. С одной стороны, нужно достигнуть максимального разрешения, так как изучаемые дефекты имеют продольные размеры в единицы и десятки нм

– что соответствует минимальному току и максимальной энергии пучка. С другой стороны, необходимо сгенерировать достаточное количество электронно-дырочных пар для конструктивного контраста (хорошего соотношения сигнал-шум), что соответствует большим токам пучка, а также необходимо иметь размеры области взаимодействия несильно превышающие по ширине диаметр зонда, для лучшей локализации сигнала, что соответствует меньшим значениям энергии пучка.

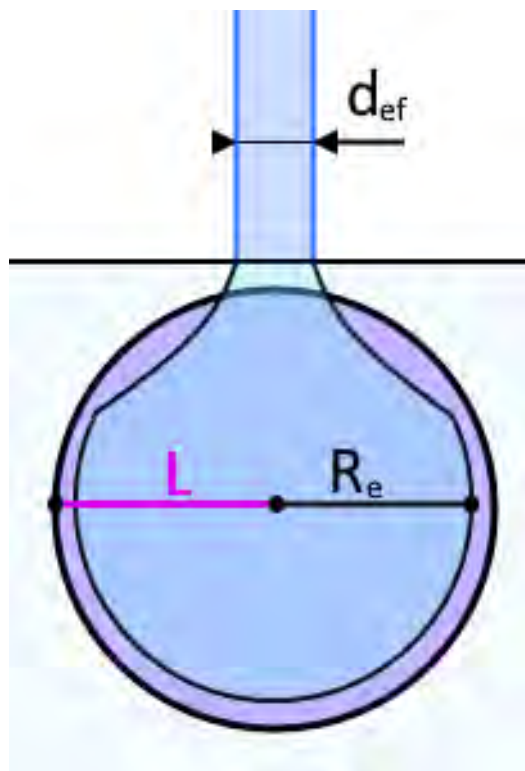


Рисунок 2.8 – Визуальное представление параметров, влияющих на разрешение катодолуминесценции в СЭМ.

Также на пространственное разрешение катодолуминесценции может влиять диффузия неосновных носителей заряда (рис. 2.8). Длина диффузии неосновных носителей заряда L фактически расширяет размер области генерации. Для элементарных полупроводников, где длина диффузии достигает нескольких микрометров этот эффект значителен, в то время как для нитрида галлия с длиной диффузии не более 200 нм [93] размытие КЛ изображения становится существенным при довольно малых ускоряющих напряжениях.

Спектральное разрешение катодолуминесценции кроме зависимости от экспериментальной установки (чувствительность детектора, период дифракционной решетки) и типа исследуемого материала также определяется температурой съемки. При низких температурах (от жидкого азота до жидкого гелия) уменьшается электрон-фононное взаимодействие в образце, что в большинстве случаев приводит к сужению линий КЛ и, тем самым, увеличивает спектральное разрешение.

2.2.3 Контраст от дислокаций и дефектов упаковки в катодолюминесценции

Интенсивность сигнала в катодолюминесценции L_{CL} – это число фотонов, выпущенных в единицу времени сканирования. Она определяется эффективностью излучательной рекомбинации $\eta = \tau/\tau_{rr}$ (отношение времени жизни неосновных носителей заряда к времени жизни излучательной рекомбинации) и в первом приближении может быть выражена в линейной зависимости от скорости рекомбинации $\Delta n/\tau$ (отношение концентрации неосновных носителей заряда к времени их жизни) в координатах расстояния от центра области генерации (r):

$$L_{CL}(r) = \int_V f \frac{\Delta n(r)}{\tau_{rr}} d^3r \quad (2.21)$$

где f - параметр, характеризующий неидеальность аналитической установки и тот факт, что не все фотоны, сгенерированные в материале, испускаются из-за абсорбции или отражений. Тогда контраст C_{CL} от дефекта, вносящего изменения в электронную структуру кристалла, можно в общем виде определить по формуле:

$$C_{CL} = \frac{(L_{CL} - L_{CLD})}{L_{CL}} \quad (2.22)$$

где L_{CLD} – интенсивность катодолюминесценции вблизи дефекта.

Дислокации, как было указано в разделе 1.1.2 могут создавать мелкие и глубокие уровни, и, следовательно, влияют на концентрацию неосновных носителей заряда и время их жизни, тем самым влияя на значение L_{CL} . В работе [94] было показано, что время жизни неосновных носителей заряда τ зависит от концентрации дислокаций N_d в классических полупроводниках (Ge, Si) по формуле:

$$\sigma_R = \frac{1}{N_d \tau} \quad (2.23)$$

где σ_R – эффективность рекомбинации на единицу длины дислокации. Таким образом, присутствие дислокаций уменьшает концентрацию неосновных носителей заряда, и они должны давать темный контраст в катодолюминесценции, вызванной оптическими переходами зона-зона. Примером такого явления является рекомбинация вблизи прорастающих дислокаций в нитриде галлия.

С другой стороны, дислокации могут быть источниками собственного сигнала катодолюминесценции в примесной области спектра. Несмотря на то, что не существует обобщенной теории для дислокационной люминесценции, исследователи (описано в [6; 92]) пришли к выводу, что ее основными причинами могут быть расщепление дислокаций на частичные с образованием дефекта упаковки (собственная люминесценция) или

сегрегирование точечных дефектов на дислокациях (примесная люминесценция). Кроме описанного в разделе 1.2.4 механизма люминесценции, также излучательные переходы на дефектах упаковки могут быть связаны с состояниями, возникающими из-за притяжения между частичными дислокациями. Точечные дефекты могут также являться люминесцентными центрами, их оптические свойства и взаимодействие с дислокациями подробно описаны в [95], здесь это описание опускается, так как для интерпретации результатов оно не потребуется.

2.2.4 Метод катодолюминесценции в просвечивающем электронном микроскопе

В просвечивающем электронном микроскопе метод катодолюминесценции обычно реализуется в сканирующем режиме, СПЭМ. В отличие от метода в СЭМ, где основной сигнал КЛ формируется за счет излучательной рекомбинации сгенерированных электронным пучком электронно-дырочных пар, в СПЭМ образование фотонов нужно рассматривать более детально в первую очередь из-за релятивистских эффектов. Как видно на графике на рис. 2.9 для диапазона ускоряющих напряжений электронов, соответствующих методу СЭМ КЛ влияние релятивистских эффектов незначительно, и скорость падающего пучка электронов не превышает скорость света в случае GaN. В СПЭМ КЛ как правило [96] используется ускоряющее напряжение в 80 кВ, чтобы уменьшить повреждение образца электронным пучком, сохраняя возможность изучать наноструктуры в хорошем разрешении при больших увеличениях, но есть ряд исследований [96–98], где используются и большие ускоряющие напряжения вплоть до 200 кВ, например, при исследовании поверхностных плазмонов в металлах. Как видно из графика на рис. 2.9, при таких ускоряющих напряжениях влияние релятивистских эффектов становится значительным, а в случае GaN скорость электронов превышает скорость света в GaN, что может приводить к излучению Черенкова.

Для описания катодолюминесценции в СПЭМ образование фотонов делят на когерентные и некогерентные процессы с участием плазмонов или направленных мод в нанобъектах [99]. Отличие между этими процессами заключается в том, что параметры когерентного излучения определяются параметрами падающего пучка, то есть оно несет информацию о возбудителе, а некогерентное излучение определяется свойствами материала. Некогерентные процессы – это образование объемных плазмонов в тонкой пленке, которые быстро распадаются, передавая энергию нескольким электронно-дырочным парам, эти пары затем могут рекомбинировать излучательно. Примером механизма когерентного процесса является образование поверхностного плазмона на металлическом наностержне:

пролетающий электрон поляризует стержень своим электромагнитным полем, частица испытывает свободные колебания, что может привести к образованию фотона [99]. Образование поверхностных плазмонов характерно для границ между проводником и диэлектриком (полупроводником) или наночастиц, то есть не существенно в случае изучения протяженных дефектов в GaN. С другой стороны, есть другие виды когерентного излучения, которые могут быть зарегистрированы в диапазоне метода катодолюминесценции: излучение Черенкова, переходное излучение, эффект Парселла и другие, подробно описанные в обзоре F. J. García de Abajo [100]. Большая часть из них учитывается на инструментальном уровне с помощью калибровок на область без образца. Переходное излучение является фоновым и вычитается из записываемых спектров, оно заметно только в случае слабой интенсивности катодолюминесценции от самого материала. С другой стороны, излучение Черенкова может быть достаточно сильным [97], искажая информацию о катодолюминесценции, связанной с дефектами. Оно обычно представляет собой на спектрах плато с заметной интенсивностью, идущей от пиков некогерентного излучения. В диапазоне 2,9 – 3,7 эВ, исследуемом в этой работе, подобные расхождения между спектрами СПЭМ КЛ и СЭМ КЛ не были обнаружены (разделы 3.1, 3.4).

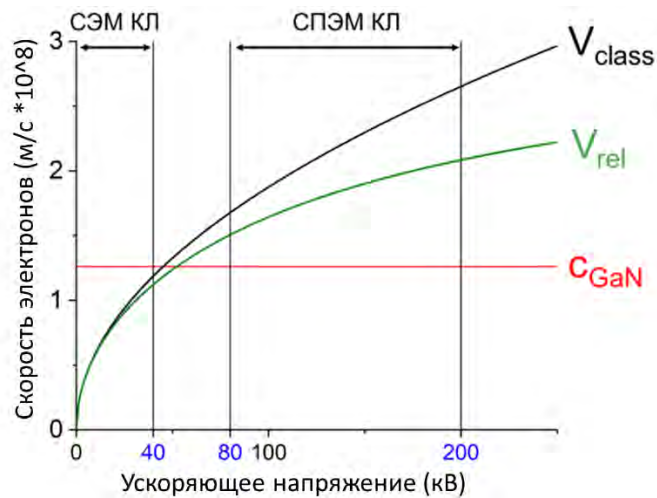


Рисунок 2.9 – Скорости электронов без (чёрный график) и с (зелёный график) релятивистской поправкой в электронном микроскопе, рассчитанные по формулам соответственно $v_{class} = (2eV_a/m)^{0.5}$ и $v_{rel} = (c^2 - c^2/(1+eV_a/mc^2)^2)^{0.5}$; красная линия – скорость света в GaN (коэффициент преломления – 2,37966).

Другим важным отличием от изучения катодолюминесценции в СЭМ являются параметры области генерации. В СЭМ КЛ она имеет грушевидную форму, как показано на рис. 2.8. В СПЭМ КЛ в GaN при маленьких толщинах обобщенная траектория электронов даже при ускоряющем напряжении в 60 кВ [99] – практически прямая полоса, что значительно увеличивает разрешение метода по сравнению с СЭМ КЛ. На рис. 2.10а приведены профили потерь энергии (в поперечном сечении в общем масштабе) падающими электронами в

толстом образце в СЭМ (5 мкм GaN на сапфировой подложке, синяя пунктирная линия – поверхность образца) и тонком образце в СПЭМ (300 нм GaN, красные пунктирные линии – границы фольги), которые соответствуют области генерации вторичных частиц, включая фотоны. Они были рассчитаны с помощью программы CASINO [101] для 50000 электронов, плотность GaN взята $6,15 \text{ г/см}^3$ [99], для симуляции брались ускоряющие напряжения 5, 10 (СЭМ) и 80 кВ (СПЭМ), использованные в экспериментальной части работы.

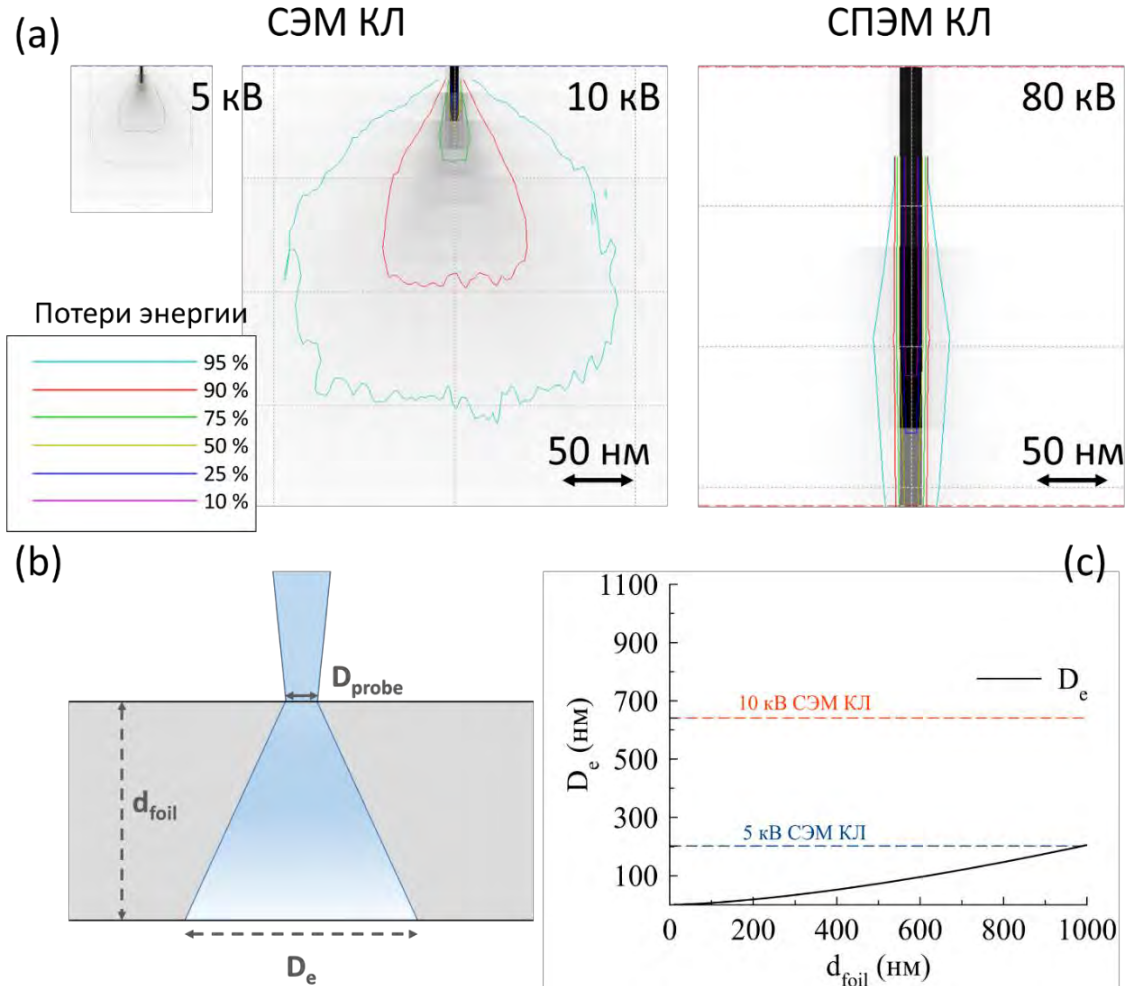


Рисунок 2.10 – (a) – симуляции потерь энергии электронами в GaN в СЭМ и СПЭМ с помощью CASINO [101]; (b) – область взаимодействия электронного пучка с веществом в СПЭМ КЛ; (c) – зависимость диаметра области генерации в СПЭМ КЛ D_e от толщины образца d_{foil} в GaN; для сравнения синей и красной пунктирными линиями показаны радиус Бете, R_e для GaN при ускоряющем напряжении 5 и 10 кВ в СЭМ КЛ.

Область генерации в СПЭМ КЛ представляет собой усеченный конус (рис. 2.10b), диаметр нижнего основания D_e которого можно рассчитать, как квадратный корень из суммы квадратов диаметра расхождения электронного пучка в материале и диаметра электронного зонда D_{probe} ($\sim 0,56 \times 10^{-7}$ см в проведенных экспериментах) [102; 103]:

$$D_e = \sqrt{(1,05 \times 10^5 \left(\frac{\rho}{\text{Å}}\right)^{0,5} \frac{\bar{z} \left(1 + \frac{E_e}{E_0}\right)}{E_e \left(1 + \frac{E_e}{2E_0}\right)} d_{foil}^{1,5})^2 + D_{probe}^2} \text{ (см)} \quad (2.24)$$

, где d_{foil} – толщина пленки в см, E_0 – энергия покоя электрона, 511000 эВ, E_e – энергия падающего пучка в эВ. Верхнее основание конуса соответствует размеру зонда электронного пучка.

Как видно из формулы 2.24, на размеры области генерации в СПЭМ КЛ достаточно большое влияние оказывает толщина образца d_{foil} , и, так как ускоряющее напряжение в СПЭМ КЛ постоянное, 80 кВ, то d_{foil} становится определяющим параметром для величины D_e . На рисунке 2.10с показана зависимость D_e от d_{foil} для GaN построенная с помощью формулы 2.24, и для сравнения приведены радиусы Бете R_e , рассчитанные по формуле 2.18 для толстого образца GaN в СЭМ. Для тонких образцов разница между параметрами области генерации в СПЭМ и СЭМ может достигать 200 раз, то есть в СЭМ КЛ спектр всегда характеризует группу введённых дислокаций и их расширенных узлов, а в СПЭМ КЛ можно получить разрешение, соответствующее даже одной расщепленной дислокации (~5-6 нм). С другой стороны, нижним пределом (без учета диффузии неосновных носителей заряда) разрешения в СПЭМ КЛ будет боровский радиус свободных экситонов в GaN ~ 3 нм [3].

Глава 3. Структура и люминесцентные свойства протяженных дефектов, образующихся при наноиндентировании n-GaN

В прошлых работах нашей группы по изучению люминесценции, связанной с введением *a*-винтовых дислокаций царапанием или микроиндентированием, в базисную плоскость низкоомного n-GaN, специально нелегированного, основное внимание было уделено свойствам полосы DRL, связанной с прямолинейными участками этих дислокаций, так как ее было возможно изучить подробно доступными методиками СЭМ-КЛ, фотолюминесценции и ПЭМ. Для нее были определены основные спектральные характеристики и показана корреляция с линиями расщепленных *a*-винтовых дислокаций в структурных исследованиях.

Параллельно обнаруженная полоса люминесценции, связанная с точками пересечения этих дислокаций, IRL, не была так детально изучена. Для этого требовалось создание более длинных, регулярно пересекающихся дислокационных розеток, а также надежный способ отделения IRL от близко расположенной полосы совершенных дислокаций DBE, что в рамках классических подходов описанных методов не так просто реализуемо. В представленных результатах указанные проблемы разрешаются с помощью альтернативных подходов. Длинные пересекающиеся ветви дислокаций были созданы при помощи наноиндентирования базисной поверхности GaN с достаточно большой нагрузкой, а подробное описание свойств полосы IRL с отделением от DBE (по структуре дефекта и интенсивности фоновое повторения) и однозначным установлением источника – расширенных узлов введенных дислокаций – было выполнено с помощью гиперспектрального картирования в СЭМ-КЛ и СПЭМ-КЛ, при этом второй метод позволяет напрямую изучать параметры люминесценции от отдельных дефектов.

3.1 Изготовление образцов и использованное оборудование

Выращенные на сапфировой *c*-подложке (толщиной 450 мкм) эпитаксиальным методом HVPE (hydride vapour phase epitaxy, хлорид-гидридная газофазная эпитаксия), специально не легированные, низкоомные кристаллические пленки n-GaN, толщиной ~ 10 мкм с плотностью дислокаций $\sim 10^8$ - 10^9 см⁻², были использованы для изучения методом СЭМ-КЛ и изготовления фольг для экспериментов в СПЭМ и СПЭМ КЛ. Они имели собственный пик близ зон-зонного

излучения (NBE, near band edge emission) в недеформированной области около 3,46 эВ. Пробоподготовка для ПЭМ предполагает создание области, тонкой настолько, чтобы падающие электроны при заданном ускоряющем напряжении проходили насквозь.

На первом этапе образец утонялся грубой механической шлифовкой со стороны сапфира до общей толщины образца порядка 100 мкм, затем с помощью тонкой алмазной струны вырезались квадраты со стороной ~3 мм под держатель образцов ПЭМ. Далее для изготовления образцов применялся принцип схематично изображённый на рис. 3.1.

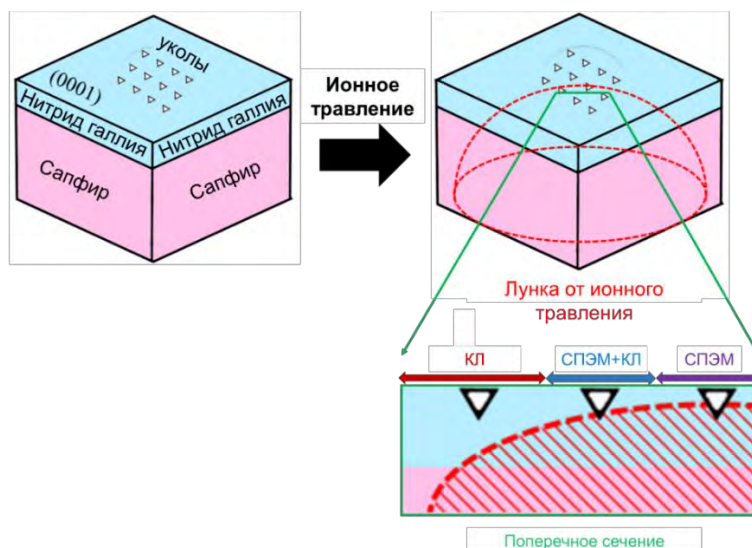


Рисунок 3.1 – Нанесение сетки уколов и получение тонкой области.

На втором этапе, на ростовую поверхность, соответствующую базисной плоскости (0001), нитрида галлия наносилась сетка уколов 6×6 в центральную часть квадратов с шагом ~70 мкм и нагрузкой ~600 мН индентором Берковича (треугольная пирамида) в наноинденторе „Nanoindenter G200“; грани индентора ориентировались перпендикулярно направлениям распространения a -дислокаций $\langle 1\bar{2}10 \rangle$. Размеры и положение сетки обусловлены необходимостью увеличить вероятность попадания укола в тонкую область. Нагрузка выбиралась на основе исследований Ratschinski et al. [84] для минимизации образования трещин, так как нитрид галлия достаточно хрупкий материал и маленькой толщины в исследуемых образцах.

После этого этапа образцы изучались методом СЭМ-КЛ: гиперспектральные карты КЛ были записаны при температуре 6 К на ускоряющем напряжении 5 кВ и токе пучка 300 пА в СЭМ JEOL JSM 6400 с самодельной приставкой для регистрации сигнала КЛ.

Третий этап предполагал утонение образца до толщин, при которых он просвечивается электронами. Образец с нанесенной сеткой уколов не выдерживал нагрузки и ломался при традиционном механическом создании лунки (dimpling), поэтому этот этап выполнялся с помощью ионов аргона в Gatan PIPS при углах падения $6-8^\circ$ и ускоряющем напряжении 5-6 кВ, как и последующее утонение до получения тонкого участка. После производилась

полировка также ионами аргона, но с постепенным уменьшением ускоряющего напряжения от 3 до 0,5 кВ при угле в 3° . Улучшая процесс пробоподготовки, удалось получить тонкие области достаточно большой площади, в которых с одной стороны были тонкие участки, на которых были проведены детальные структурные исследования введенных дислокаций в ПЭМ на установках Zeiss Libra 200FE и Philips CM200 при комнатной температуре с ускоряющим напряжением 200 кВ, а с другой – участки достаточной толщины для сбора сигнала в КЛ, и получения структурной картины в режиме СПЭМ, для которого просвечиваемая насквозь электронами толщина больше и может достигать нескольких микронов при ускоряющем напряжении в 80 кВ, что соответствует стандартному режиму метода СПЭМ КЛ в использованной установке ПЭМ FEI Tecnai F20 с приставкой Gatan MonoCL4 при температуре 16 К [105; 106].

3.2 Виды и структура протяженных дефектов, введенных наноиндентированием в p-GaN: исследование методами ПЭМ

Структура введенных дислокаций исследовалась методами ПЭМ и СПЭМ при комнатной температуре и ускоряющем напряжении в 200 кВ. На рисунке 3.2 показана при разных увеличениях область с дислокациями, введенными наноиндентированием базисной поверхности (0001). На крупномасштабном изображении 3.2а видно, что дислокации распространяются от укола в 6 кристаллографических направлениях.

Для установления типа и направления распространения введенных дислокаций, использовался параметр $g \cdot b$, определенный в двухлучевых условиях в ПЭМ (раздел 2.1.2), что продемонстрировано на рисунке 3.3 а-с. В выбранной для анализа области вблизи укола присутствуют два набора введенных дислокаций по направлению. По сопоставлению изображений в ПЭМ и соответствующих им дифрактограмм было установлено, что дислокации скользят в направлениях $\langle 1\bar{2}10 \rangle$, то есть они a -типа, и теряют контраст практически полностью, когда вектор \vec{g} перпендикулярен их линии. Так как дислокационные линии наблюдаются при других ориентировках \vec{g} , лежащих в базисной плоскости, то вектор \vec{b} этих дислокаций также лежит в базисной плоскости (иначе контраст бы не наблюдался, подробнее в разделе 4.2) и параллелен их линиям, что делает эти дислокации a -винтовыми.

Если рассмотреть введенные дислокации относительно конкретной грани индентора (стороны треугольника), то они скользят либо перпендикулярно к ней (одно направление),

либо под углом в 30° (два направления), то есть можно выделить три набора дислокаций⁶. Перпендикулярный набор распространяется в виде петель (белая полая стрелка на рис 3.2d) в базисной плоскости. Дислокации 30° -наборов распространяются либо в виде петель в базисной плоскости (белая полая стрелка на рисунке 3.5), либо в виде полупетель в призматической плоскости (черная полая стрелка на рис. 3.2d). Во втором случае интенсивность их контраста больше, чем у других дислокаций в СПЭМ, что связано с их приповерхностным залеганием (раздел 1.2.6), а также они закручивают (собирают) вокруг себя другие дислокации от чего их контраст становится шире. Вероятно, это связано с тем, что они выступают в качестве барьера для скольжения дислокаций набора перпендикулярного грани индентора. Это также объясняет то, что они образуют более плотные ветви с меньшим расстоянием между отдельными дислокациями.

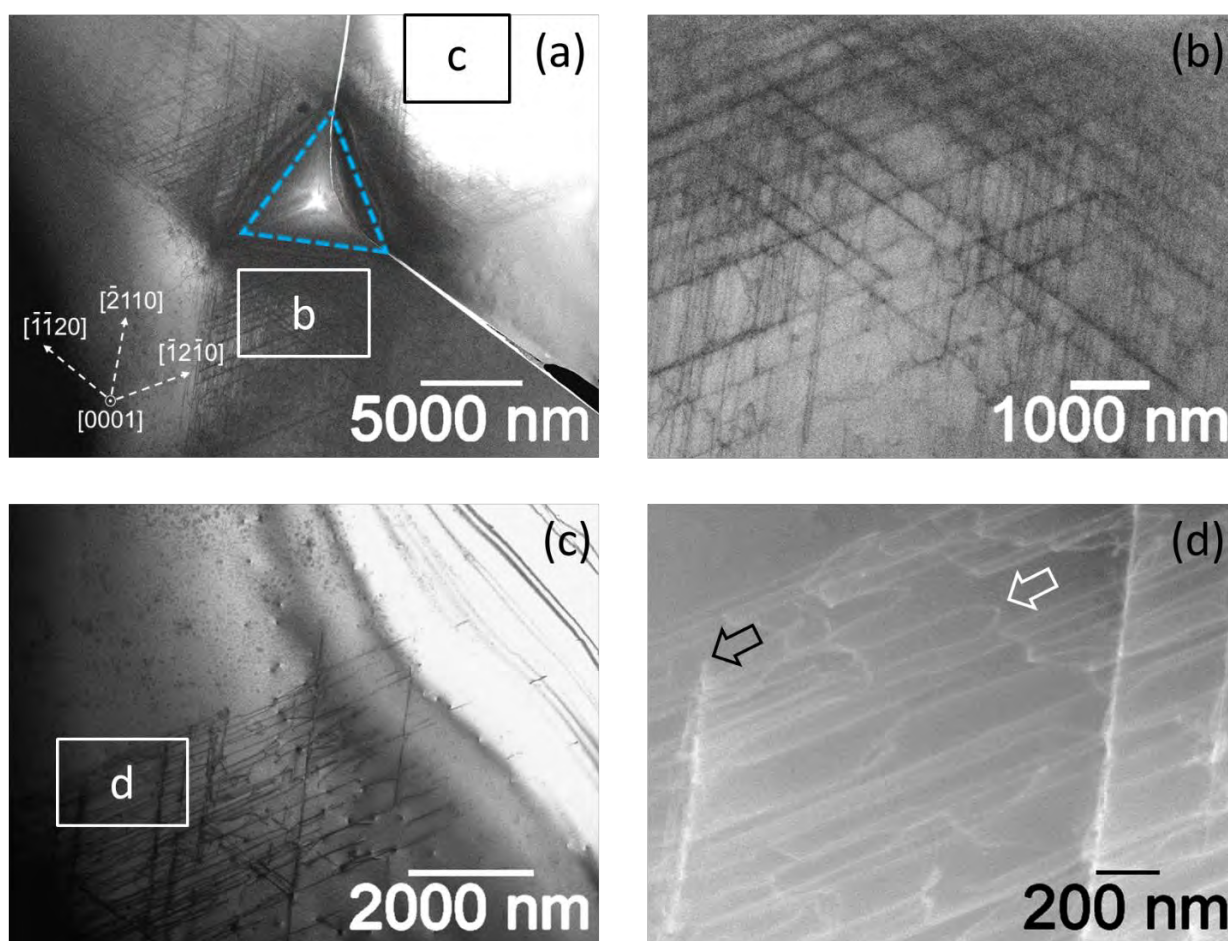


Рисунок 3.2 – (a) – СПЭМ микрограммы области вблизи укола индентора (пунктирный треугольник) в плоскости (0001) GaN; белые стрелки показывают кристаллографические направления; (b-d) – указанные на (a) и (c) области, записанные с большим увеличением и разрешением в СПЭМ; белой и черной полыми стрелками показаны дислокации, скользящие в призматической и базисной плоскости соответственно. (300 K, 200 кВ)

⁶ Не путать с призматическим, базисным и пирамидальным наборами, описанных в разделе 1.2.6, здесь описание касается конкретно групп дислокаций, распространяющихся в разных направлениях от одной грани индентора, при этом скользить они могут в любой из приведенных плоскостей.

В разделе 1.2.6. (рис 1.14) обсуждались конфигурации образования дислокационных узлов при разных углах между направлениями скольжения дислокаций на основе исследований в КЛ. Исходя из описанных по рис 3.2 направлений распространения введенных дислокаций, вблизи одиночного укола наноиндентора возможно три вида их пересечения: между перпендикулярным и 30° наборами (острый угол), между двумя 30° наборами (тупой угол) и между всеми тремя направлениями одновременно. При больших увеличениях в СПЭМ в действительности было обнаружено три конфигурации таких пересечений, что продемонстрировано на рисунке 3.4. Но они не коррелируют с описанной в главе 1 схемой (рис. 1.14) относительно угла между направлениями скольжения. Расширенные дислокационные узлы образуются только при остром угле между направлениями распространения дислокаций, скользящих в базисной плоскости, при этом предположенная в [11] дислокационная перемычка не возникает. Образование расширенных узлов является достаточно регулярным, и, несмотря на девиации в форме, можно выделить среди них два основных типа: наиболее распространенный двойной узел, состоящий из двух треугольников (рис. 3.4a) и одиночный треугольный узел (рис. 3.4b). Эти узлы имеют линейные размеры порядка нескольких десятков нанометров. Если же пересекаются дислокации из всех трех наборов, то образуется сложная структура, показанная на рис. 3.4c в СПЭМ HAADF, где маленькие темные треугольники соответствуют участкам дефекта упаковки.

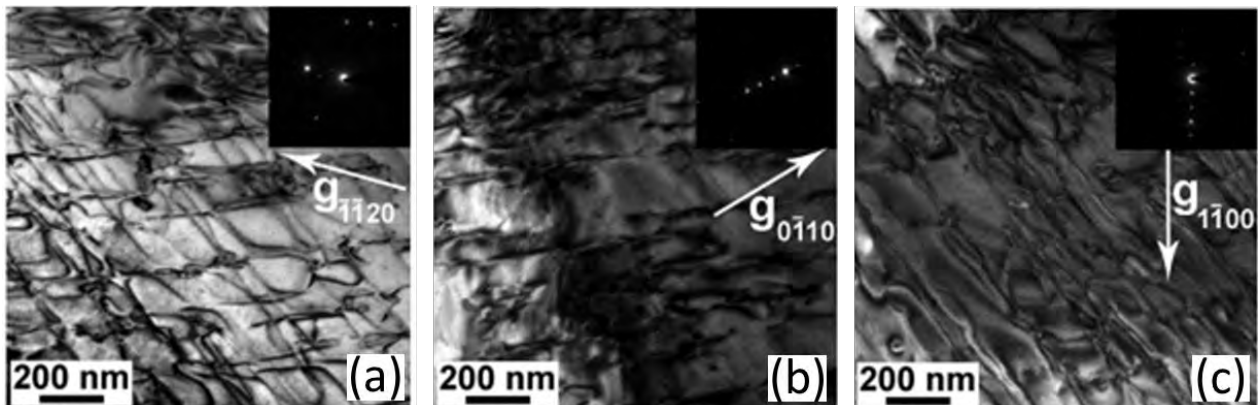


Рисунок 3.3 – (a-c) – ПЭМ микрограммы одного участка введенных дислокаций, записанного при разных дифракционных условиях (\vec{g}), в двухлучевой геометрии; в верхнем правом углу приведены дифрактограммы. (300 К, 200 кВ)

Другим важным установленным экспериментальным фактом, кроме образования расширенных узлов, является то, что вблизи них (рис. 3.4) видно расщепление введенных a -винтовых дислокаций на частичные 30° -Шокли (согласно реакции, описанной в разделе 1.2.4) с измеренной шириной расщепления ~ 4 -6 нм. Они являются протяженными участками дефекта упаковки I_2 , которые не локализованы только вблизи узлов, как, например, в работе [104].

На рис. 3.5 белым пунктирным прямоугольником выделена область, где должны бы были пересекаться под тупым углом дислокации из двух 30° -наборов, но дислокационная плотность на этом участке сильно падает. Некоторые расширенные узлы различимы вблизи границы отпечатка укола индентора, но они также либо двойные, либо одиночные без идентифицируемой привязки к направлению распространения. Только вдали от грани индентора есть точка пересечения (показана широкой белой стрелкой) дислокаций под тупым углом, но находящихся, вероятно, в разных плоскостях скольжения. Как видно, количество и разнообразие точек пересечения (и расширенных узлов) в двух дислокационных розетках сверху и снизу от выделенной области достаточно велико.

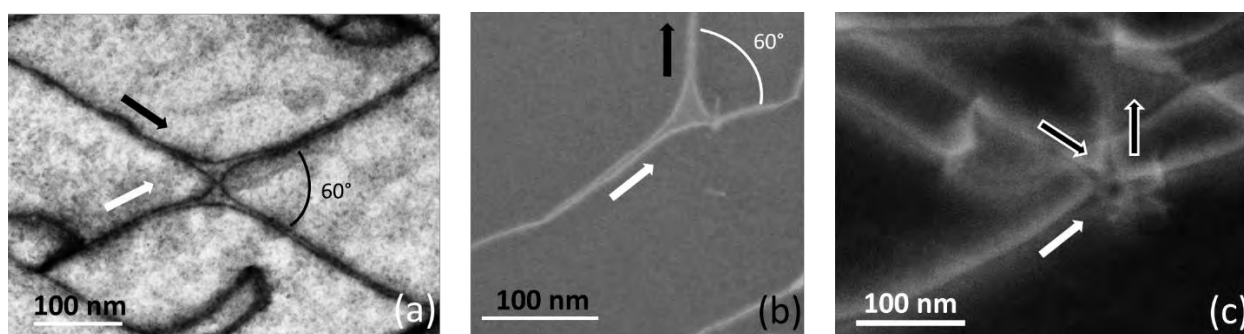


Рисунок 3.4 – Два вида расширенных узлов, образующихся при пересечении введенных дислокаций: двойной (a) и одиночный (b); (c) - структура, образующаяся при пересечении всех трех наборов дислокаций. (СПЭМ BF (a), DF (b) и HAADF (c), 300 K, 200 кВ)

Наблюденные расширенные узлы отличаются от классических моделей, представленных в разделе 1.1.6, в первую очередь, тем что у них отсутствует выраженная комбинация К- и Р-узлов, то есть дефектов упаковки вычитания и внедрения. Присутствует только один дефект упаковки вычитания I_2 , иначе бы наблюдалось инвертирование цвета контраста дефекта упаковки на микрограммах СПЭМ на рис. 3.4 (и 3.6), связанное с изменением направления вектора \vec{R} для разных типов дефектов упаковки (раздел 2.1.3).

При варьировании вектора дифракции \vec{g} при изучении этих двух видов расширенных узлов, показанном на рис. 3.6, видно, что в центре двойного узла и на границе одиночного (показано стрелкой) есть перемычка округлой формы, вблизи которых искривляются линии частичных дислокаций. Подобная конфигурация узлов была ранее продемонстрирована Ives et al. [105] в ГПУ сплавах серебра и олова, для которой они также составили схемы образования и структуры, показанные на рисунке 3.7а. По их модели такой двойной узел образуется при пересечении лент дефектов упаковки с противоположно-направленными векторами \vec{R} и скользящих в плоскостях на расстоянии, кратном половине параметра решетки c . Несоответствие векторов Бюргерса компенсируется в перемычках в центре узла и на выходе лент дефектов упаковки из узла.

Несмотря на то, что приведенные схемы достаточно логичны с точки зрения векторов Бюргера, на рисунках в статье Ives et al. [105] не представлены ПЭМ микрограммы, однозначно доказывающие существование перемычек, а только показаны погасания частичных дислокаций образующих двойной узел. Дополнительно проанализировав сделанные микрограммы для введенных дислокаций в GaN, нами были найдены СПЭМ изображения, подтверждающие структуру, предложенную Ives et al. Они показаны с пояснениями на рис. 3.7 b-d, где противопоставлены схеме Ives et al. на рис. 3.7a. С другой стороны, при изменении вектора дифракции на рис. 3.6 не наблюдаются осцилляции или локальные уширения контрастов (раздел 2.1.2) от частичных дислокаций образующих узел, что свидетельствует о том, расщепленные дислокации либо находятся на одной глубине относительно оси c , либо это расстояние минимально, то есть половина параметра c . Также, исходя из контрастов на рис. 3.6 a-f, перемычка в центре узла не является только точкой их пересечения как в предложенной модели Ives et al, а имеет более сложную округлую форму.

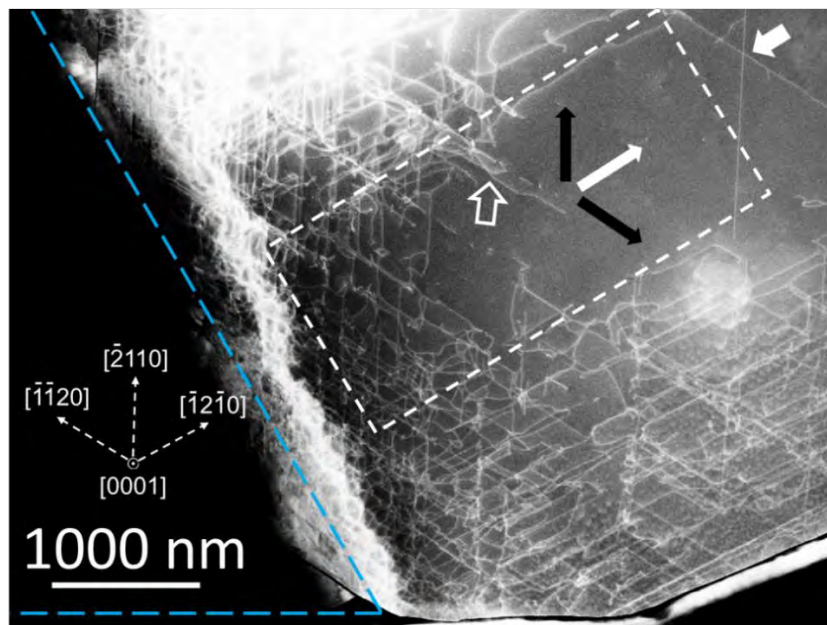


Рисунок 3.5 – СПЭМ микрограмма области вблизи одной из сторон укола наноиндентора; синяя пунктирная линия показывает границы отпечатка укола; белый пунктирный прямоугольник – область наиболее вероятного пересечения дислокаций из двух 30° -наборов (под тупым углом); широкая белая стрелка указывает на место пересечения двух дислокаций из этих наборов; одна белая и две черных стрелки указывают направления скольжения дислокаций из перпендикулярного и 30° - наборов соответственно; полая белая стрелка – указывает на петлю в базисной плоскости дислокаций 30° - набора; пунктирные белые стрелки – кристаллографические направления. (300 K, 200 кВ)

Таким образом, более корректной моделью для двойных узлов в гексагональном GaN является представленная на рис. 3.7e, где синими пунктирными стрелками показаны (абстрактно) направления векторов Бюргера частичных дислокаций (30° Шокли), исходя из

погасаний на рис. 3.6 a-f, которые принадлежат набору направлений $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Изменение вектора Бюргера в центральной перемычке не предоставляется возможным проанализировать. Гипотетически можно предположить по аналогии с классической моделью узлов, показанной в разделе 1.1.6, что эта перемычка - сжатый P-узел с дефектом упаковки внедрения E , образующимися по механизму, близкому к описанному в [54]. Тогда она обеспечивает границу различных дефектов с одной стороны (является точкой закрепления), а с другой делает структуру расширенного узла стабильной [55]. что приводит к его большой устойчивости к физическим воздействиям по сравнению с линейными участками DRL, что будет продемонстрировано в разделе 3.4. Но однозначно подтвердить или опровергнуть это предположение не представляется возможным на основе полученных результатов, при этом, так как узел сжатый (иными словами, его площадь стремится к нулю), вряд ли, можно в рамках методов люминесценции отделить на спектре оптический переход, связанный с квантовой ямой, создаваемой этим дефектом упаковки, от дефекта упаковки I_2 .

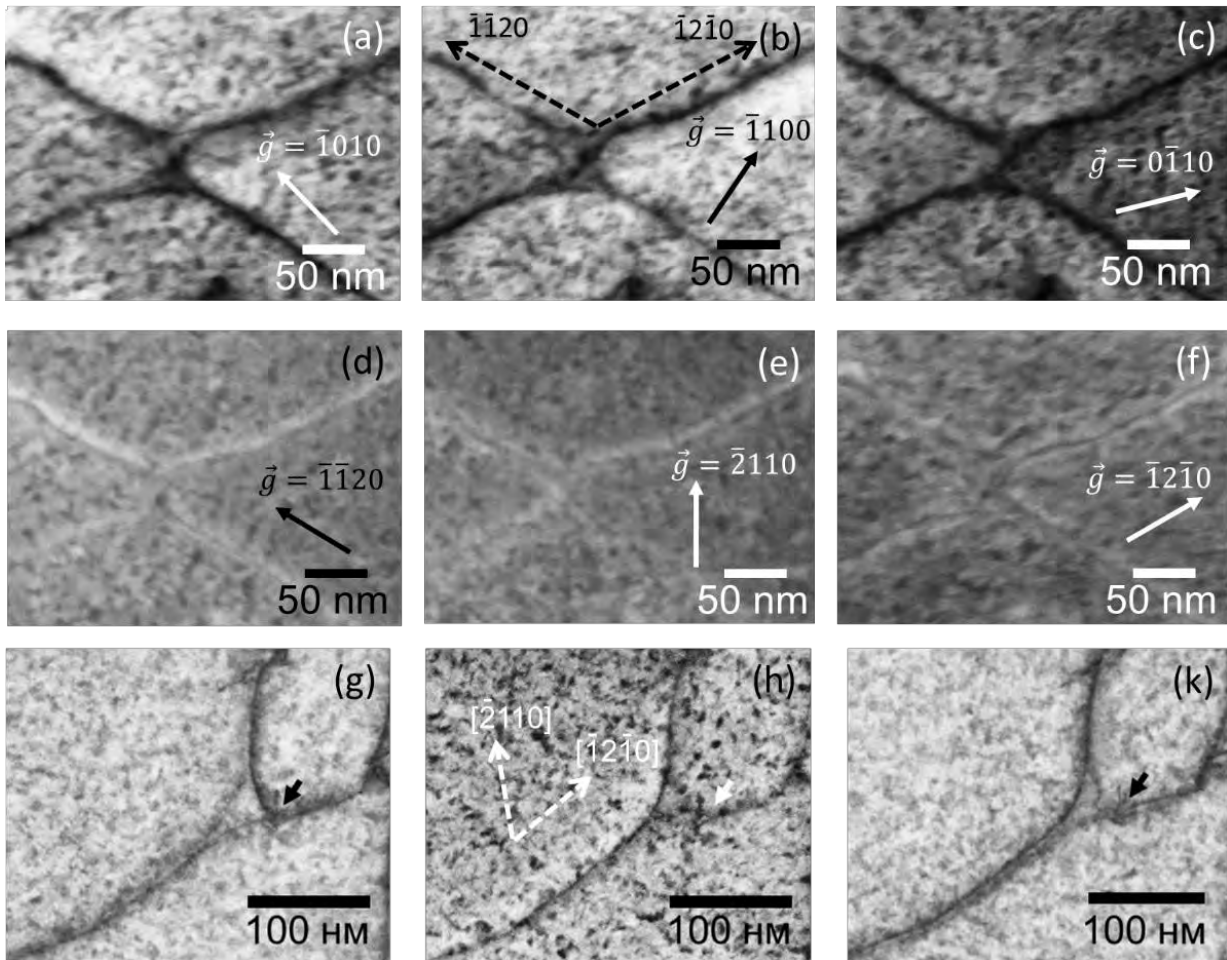


Рисунок 3.6 – СПЭМ микрограммы двойного (a-f) и одиночного узлов (g-k), записанные при разных \vec{g} (для g-k точно не определялся); пунктирные стрелки указывают кристаллографические направления; маленькая стрелка в (g-k) указывает на перемычку. (300 К, 200 кВ)

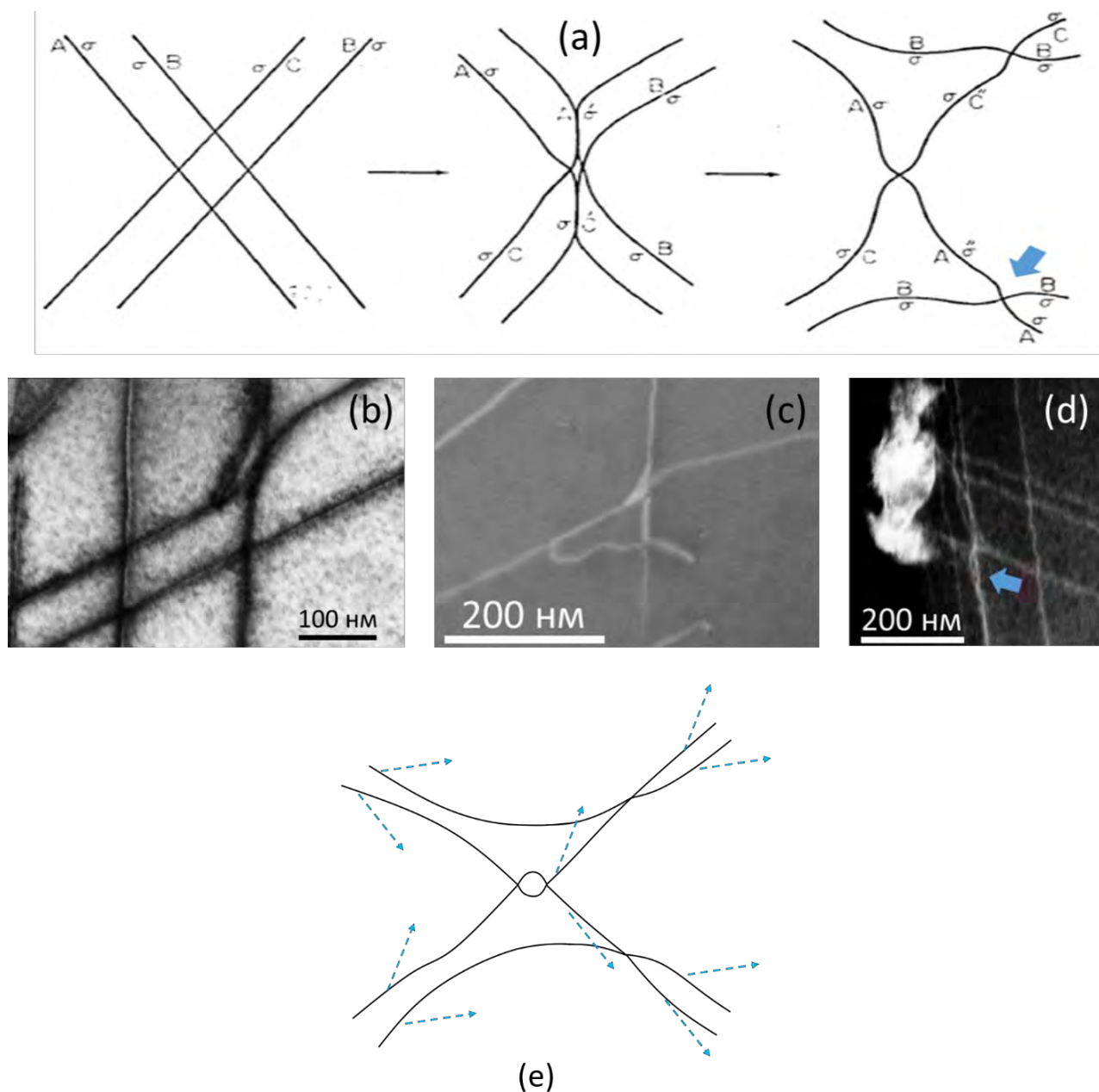


Рисунок 3.7 – (a) – схема образования двойного узла, предложенная Ives et al. [105], (b-d) – СПЭМ (300 К, 200 кВ) микрограммы введенных дислокаций в GaN, коррелирующие с предложенной моделью в (a): (b) – пересечение двух лент дефектов упаковки; (c) – начало их искривления; (d) – дополнительная перемычка на выходе ленты из узла, необходимая для уравнивания векторов Бюргера частичных дислокаций разных лент (показана синей стрелкой на (a) и (d)); (e) – схема для двойного узла в гексагональном GaN.

На рисунке 3.8 показан участок с введенными дислокациями из того же образца, что и на рис. 3.2-3.7, но после дополнительной полировки ионами аргона, что немного уменьшило плотность дислокаций, а также улучшило качество получаемого изображения. Благодаря этому, на рис. 3.8 хорошо различимы особенности расширенных узлов разного типа, часть из которых выделены белыми кругами и подписаны. В первую очередь, видно, что размеры узлов отличаются, например, одиночный узел 4 сопоставим по размерам с двойным узлом 3 и

больше треугольных контрастов в 5. Для двойных узлов 1,2,3 и 6 есть вариация в соотношении площадей треугольных сегментов и длине центральной перемычки, при этом они по-разному ориентированы относительно направления дислокационных линий: узел 2 образовался между двумя параллельными дислокациями, а узел 6 развернут относительно узлов 1 и 3, хотя они образованы на пересечении одних и тех же наборов дислокаций.

Наиболее важной информацией является то, что плотность узлов неоднородна вдоль распространения введенных дислокаций и можно выделить три возможных ситуации:

- 1) узлы 4 и 6 находятся на расстоянии, однозначно большим диффузионной длины неосновных носителей заряда в 150-200 нм, от других узлов;
- 2) узлы 1-3, которые близки к друг другу, так как образуются в области регулярных пересечений между двумя наборами дислокаций;
- 3) в круге 5 узлы практически перекрывают друг друга.

Таким образом, существует возможность анализировать методами катодоллюминесценции отдельные узлы, но также стоит учитывать и вероятность их очень близкого взаимного расположения. То, как это отражается на спектральных характеристиках будет продемонстрировано в разделах 3.3 и 3.5.

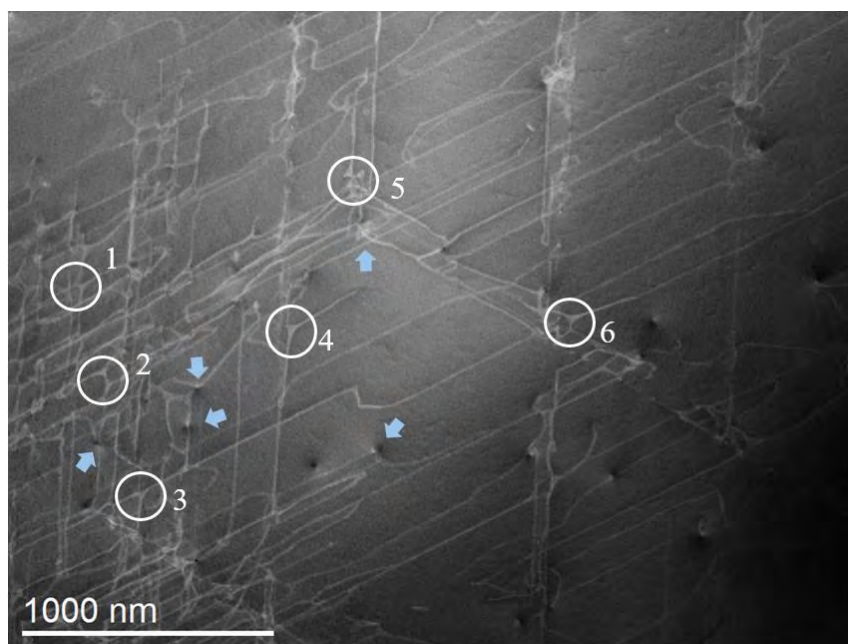


Рисунок 3.8 – СЭМ (300 К, 200 кВ) микрограмма области, где видны особенности взаимного расположения узлов (белые круги) и взаимодействие между прорастающими и введенными дислокациями (голубые стрелки), записанная после дополнительной ионной полировки образца.

Также для составления полной картины структуры введенных дислокаций важно оценить влияние ростовых дислокаций. На рисунке 3.8 видны выходы в виде фигур искажения («twist figures») [91] ростовых прорастающих дислокаций (раздел 1.2.6, рис. 1.9), хорошо

различимые на этом изображении, вероятно, из-за уменьшения плотности введенных дислокаций в результате дополнительной ионной полировки. Голубыми стрелками помечены места, где они явно взаимодействуют с введенными дислокациями, некоторые из них выступают барьерами при скольжении введенных дислокаций. В продольном сечении трудно оценить реакцию между прорастающими дислокациями, которые, бывают c -винтовые, c -краевые и смешанные-пирамидальные [1], и введенными a -винтовыми, но в случае дислокаций с ненулевой c -компонентой у результирующей дислокации получится вектор Бюргерса, перпендикулярный к пирамидальной плоскости. Таким образом, взаимодействие с прорастающими дислокациями может локально приводить также и к скольжению в пирамидальной плоскости.

В настоящем разделе были представлены данные детального исследования видов и структуры протяженных дефектов вблизи отпечатка наноиндентора. Установлено, что в дислокационных лучах розетки присутствуют участки прямолинейных винтовых дислокаций, пучки близко расположенных дислокаций такого вида и узлы пересечений дислокаций. Плотность последних велика настолько, что в некоторых частях розетки среднее расстояние между ними намного меньше диффузионной длины неравновесных носителей заряда, что при регистрации катодолюминесценции может приводить к их одновременному возбуждению.

Существенно новым среди этих результатов являлся подробный анализ видов узлов пересекающихся дислокаций. Установлено, что среди большого числа видимых мест пересечений дислокаций наблюдается большое число протяженных узлов, состоящих из треугольных сегментов дефектов упаковки типа I_2 , ограниченных частичными дислокациями. При этом большая часть протяженных узлов образует пары узлов, близко сопряженных по одной из вершин треугольных сегментов, и линейный параметр размера узлов может варьироваться в пределах ~ 10 -30 нм.

3.3 СЭМ-КЛ исследование пространственного распределения и спектральных характеристик IRL вблизи укола индентора в массивном образце n-GaN

В настоящем разделе приводятся новые данные по спектральным свойствам люминесцентной полосы IRL, которая ранее была отнесена к протяженным узлам. В отличие от предыдущих исследований этой полосы был использован метод гиперспектрального картирования. Гиперспектральные карты КЛ представляют собой совокупность спектров КЛ, измеренных в каждой пространственной точке в области записи (256x200 пикселей) со спектральным разрешением 0,156 нм в диапазоне 340 нм - 430 нм ($\sim 2,9$ – $\sim 3,7$ эВ), который

включает в себя все известные полосы люминесценции, связанные с введенными дислокациями и дефектами упаковки в GaN (описанные в разделах 1.2.3 и 1.2.6). Каждая полная карта состояла из 256x200 точек (пикселей), расстояние между которыми зависело от реального размера области сканирования. Монохроматические или гиперспектрально-полосовые карты («linescan») строились путем выборки из гиперспектральных данных. Такой подход позволил получить новые сведения о характере изменения среднего спектрального положения полосы IRL при удалении от центра индентирования по отношению к положению пика межзонного излучения, а также обнаружить некоторые особенности ее тонкой спектральной структуры.

На рисунке 3.9а показано изображение поверхности образца вблизи укола индентора Берковича во вторичных электронах СЭМ, а на рис. 3.9б - гиперспектральная карта КЛ, на которой цвет в каждой точке отражает длину волны максимального сигнала в КЛ в этой точке.

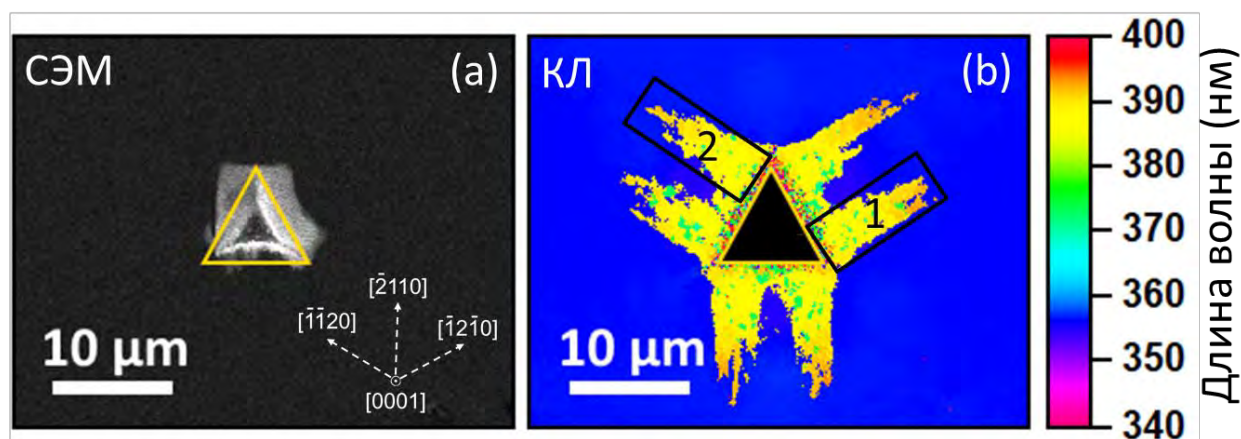


Рисунок 3.9 – (а) – изображение во вторичных электронах СЭМ области вблизи укола, нанесенного индентором Берковича (выделено желтым треугольником); белые стрелки показывают кристаллографические направления; (б) – изображение той же области, что и в (а), в КЛ в виде карты длин волн, укол помечен черным треугольником с желтыми границами; прямоугольники с цифрами 1 и 2 показывают области, рассмотренные на рис. 3.11 и 3.12 соответственно. (6 К, 5 кВ, 300 нА).

Как видно из карты КЛ рис. 3.9б укол наноиндентора создает люминесцирующие дислокационные ветви длиной около 10 мкм, преимущественно излучающих в спектральной области DRL (желтый цвет), которые распространяются в трех кристаллографических направлениях $\langle 1\bar{2}10 \rangle$. На каждой из ветвей отчетливо различимы зеленые пятна, которые по спектральному положению соответствуют люминесценции точек пересечения дислокаций IRL. Как можно видеть, их достаточно много и они разделены практически по всей длине ветвей, что позволяет их проанализировать более детально в отличие от предыдущих экспериментов, где дислокации вводились царапанием [11]. По рис. 3.9б может создаться ложное впечатление, что люминесцирующие дислокации распространяются только в направлении от граней индентора и не пересекаются. Распространение линий дислокаций

также продемонстрировано на картах КЛ в диапазоне DRL на рисунке 3.10d, где видно, что люминесцирующие дислокационные ветви, как и линии введенных дислокаций в СПЭМ в разделе 3.2, распространяются от граней индентора как перпендикулярно, так и под углом к ним, создавая серии точек пересечения.

На рисунке 3.10a показан спектр, полученный сложением спектров по всем точкам гиперспектральной карты, представленной на рис 3.9b. Наибольшую интенсивность имеет относительно узкий пик на длине волны 356 нм (~3,49 эВ) близ зон-зонного излучения, обозначенный как NBE. Положение пика несколько смещено по отношению к литературному значению для ненапряженного нитрида галлия (3,47 эВ) [106], что связано с наличием остаточных механических напряжений вблизи индентора, а его высокая интенсивность обусловлена большей долей бездислокационной площади на карте 3.8b. Карта КЛ в диапазоне NBE показана на рис 3.10b. Главный пик NBE сопровождается малоинтенсивным пиком, который отмечен как NBE-LO, отстоящим от главного на энергию продольного оптического фона (90 мэВ), то есть являющегося фонным повторением пика NBE.

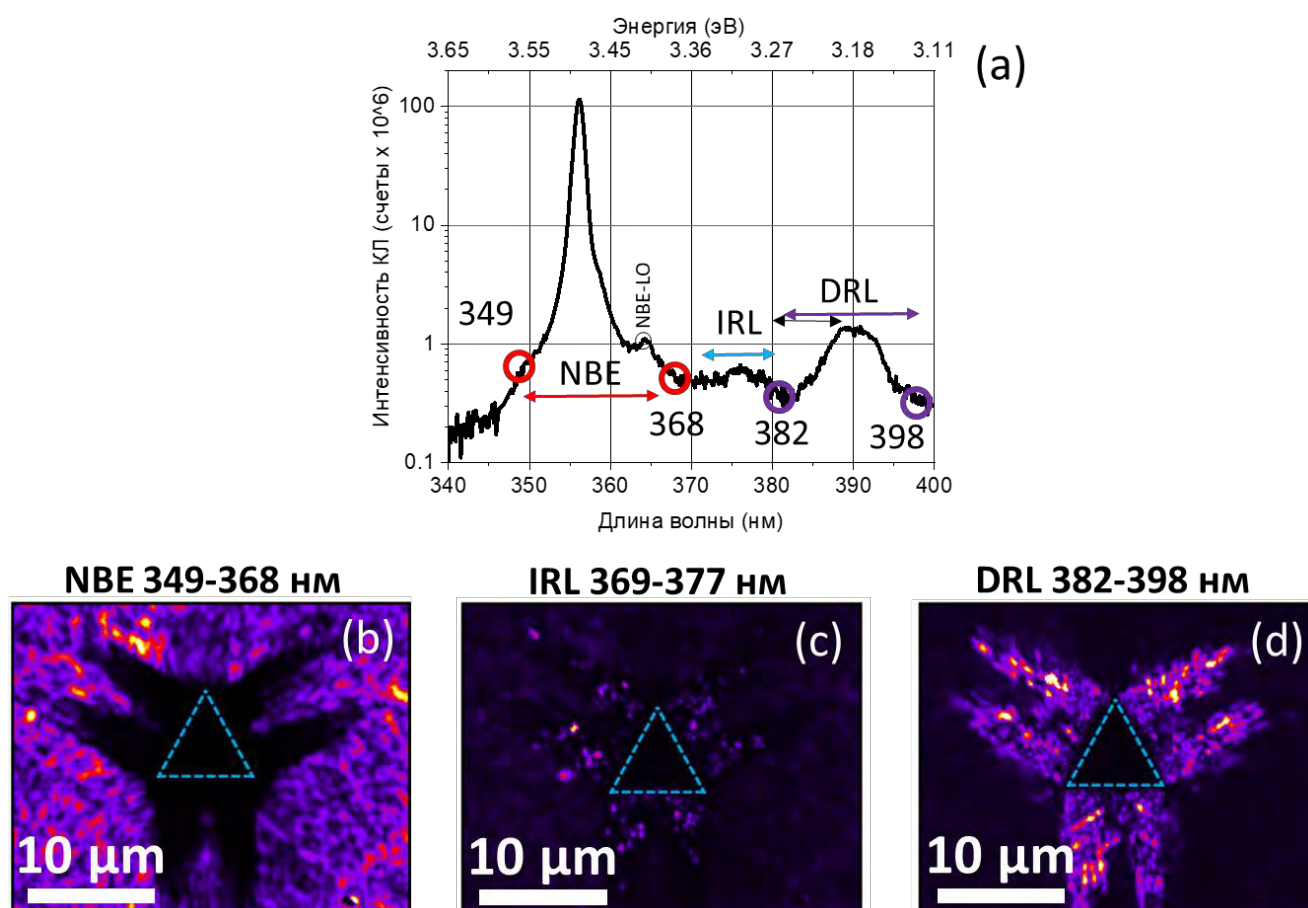


Рисунок 3.10 – (a) – спектр КЛ, просуммированный от всех точек на гиперспектральной карте на рис. 3.9b; (b-d) – монохроматические карты КЛ на длинах волн, указанных на рисунках: NBE (b), IRL(c) и DRL(d); голубые пунктирные линии показывают границы укола индентора. (6 К, 5 кВ, 300 нА)

Широкая полоса между 382 нм и 398 нм (3,12 – 3,25 эВ) соответствует линейным контрастам на карте КЛ в диапазоне DRL (рис. 3.10d) и согласно [12] обусловлена люминесценцией расщепленных *a*-винтовых дислокаций. В интегральном сигнале менее заметно выделяется полоса IRL между 370 нм и 380 нм (~ 3,27- ~3,36 эВ). Это связано с тем, что сигнал КЛ происходит от светящихся точек, суммарная площадь составляет лишь малую долю от общей, как это видно из карты КЛ в диапазоне IRL на рис. 3.10с.

Указанные люминесцирующие точки довольно нерегулярно распределены вокруг укола индентора. Поэтому для оценки изменения положения пиков их полос люминесценции при удалении от укола индентора, то есть с уменьшением механического напряжения, была получена зависимость интенсивности КЛ сигнала, усредненного по ширине данных гиперспектральной карты КЛ вблизи дислокационного луча розетки, которая показана черным прямоугольником на рис. 3.9b (где он также отмечен цифрой 1) и 3.11 (слева). Таким образом, спектр на конкретном расстоянии от грани индентора получался из сложения спектров в точках, находящихся на горизонтальном отрезке внутри прямоугольника, пример показан красной пунктирной линией на рис. 3.11. Результат такого построения для этой ветви дислокации показан на диаграмме на рис. 3.11 справа. На ней по вертикальной оси отложено расстояние от соответствующей грани укола индентора, по горизонтальной оси указана длина волны, а градация уровня серого показывает интенсивность люминесценции (в данном случае, белый – максимальное излучение, а черный – минимальное).

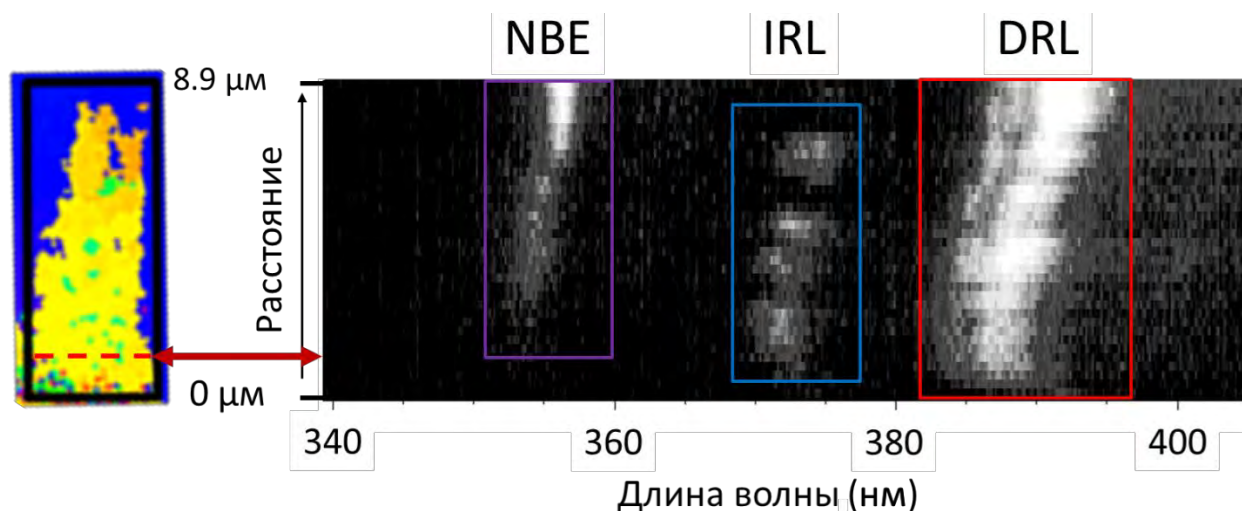


Рисунок 3.11 – Зависимость КЛ сигнала, полученного усреднением по ширине данных гиперспектральной карты КЛ, показанной слева. (6 К, 5 кВ, 300 нА)

Как видно из рис. 3.11, в радиальном направлении полоса DRL испытывает красное смещение примерно на 40 мэВ так, что ее центр постепенно переходит из значения 387 нм (~3,21 эВ) вблизи укола в 392 нм (~3,17 эВ) на конце дислокационной ветви. Положение центра полосы NBE изменяется в первом приближении подобно DRL, что указывает на их сходную зависимость от изменения механического напряжения, уменьшающегося при

удалении от укола индентора. Это свойство соответствует данным предыдущих исследований дислокаций, введенных царапанием [12; 88], которое и послужило одним из подтверждений экситонной природы DRL.

В случае IRL также наблюдается ее красное смещение как целое подобно DRL и NBE, при этом центр полосы IRL меняет положение на 20 мэВ с 372.5 нм ($\sim 3,33$ эВ) до 374.5 нм ($\sim 3,31$ эВ), что несколько меньше, чем для DRL. Это, по-видимому, связано с неоднородным распределением остаточных механических напряжений в поперечном по отношению к дислокационной ветви направлении, так как остаточные механические напряжения в средней части дислокационной ветви, расположенной между двумя дислокационными лучами и в которой сосредоточено большинство центров IRL, отличаются от таковых на границах ветви.

Более детальное изучение спектральных характеристик IRL было произведено в области, отмеченной на рис. 3.9b прямоугольником с цифрой 2. В ней была записана гиперспектральная карта при большем увеличении, из которой были отобраны спектры в отдельных люминесцирующих пятнах, а также построены гиперспектральные карты КЛ в более узком, чем представленные выше, спектральном диапазоне.

На рисунке 3.12a показана карта КЛ в диапазоне 369-377 нм, в который попадают КЛ контрасты в диапазоне IRL по всей площади дислокационной розетки. Все яркие пятна между точками (b) и (c) имеют вид спектра, подобный изображенному на рис. 3.12b, с одиночным острым пиком между 371 нм и 372 нм ($\sim 3,34 - \sim 3,35$ эВ). Ближе к концу дислокационной ветви, удаленному от грани индентора, характеристическим для пятен IRL является спектр, представленный на рис. 3.12d, с основным пиком между 374 нм и 375 нм ($\sim 3,31 - \sim 3,32$ эВ) и плечевым пиком между 372,5 нм и 373,5 нм ($\sim 3,25 - \sim 3,33$ эВ). В спектре пятна, отмеченного как (c), наблюдается хорошо выраженная тонкая дуплетная структура IRL с компонентами с центрами между 372 нм и 373 нм ($\sim 3,33 - \sim 3,34$ эВ) и между 374 нм и 375 нм ($\sim 3,31 - \sim 3,32$ эВ).

Гиперспектральные карты КЛ для двух узких спектральных диапазонов, соответствующих каждому из двух компонентов дуплета продемонстрированы на рис. 3.12 e, f. Отметим, что эти две карты были получены выборкой данных из гиперспектральной карты на рис. 3.12a, что гарантирует отсутствие всякого смещения по координатам. Концы горизонтальной стрелки, проведенной между этими картами, соответствуют одной и той же координатной точке. Как легко видеть, выбранная точка на левом рисунке 3.12e является источником излучения одной из компонент дуплета на спектре 3.12c с длиной волны около 372 нм, а излучение другой компоненты дуплета на длине волны 374 нм локализовано на $\sim 300-400$ нм выше (рис. 3.12f), чем первая. Таким образом, происхождение дуплета связано с наличием двух различных близко расположенных узлов.

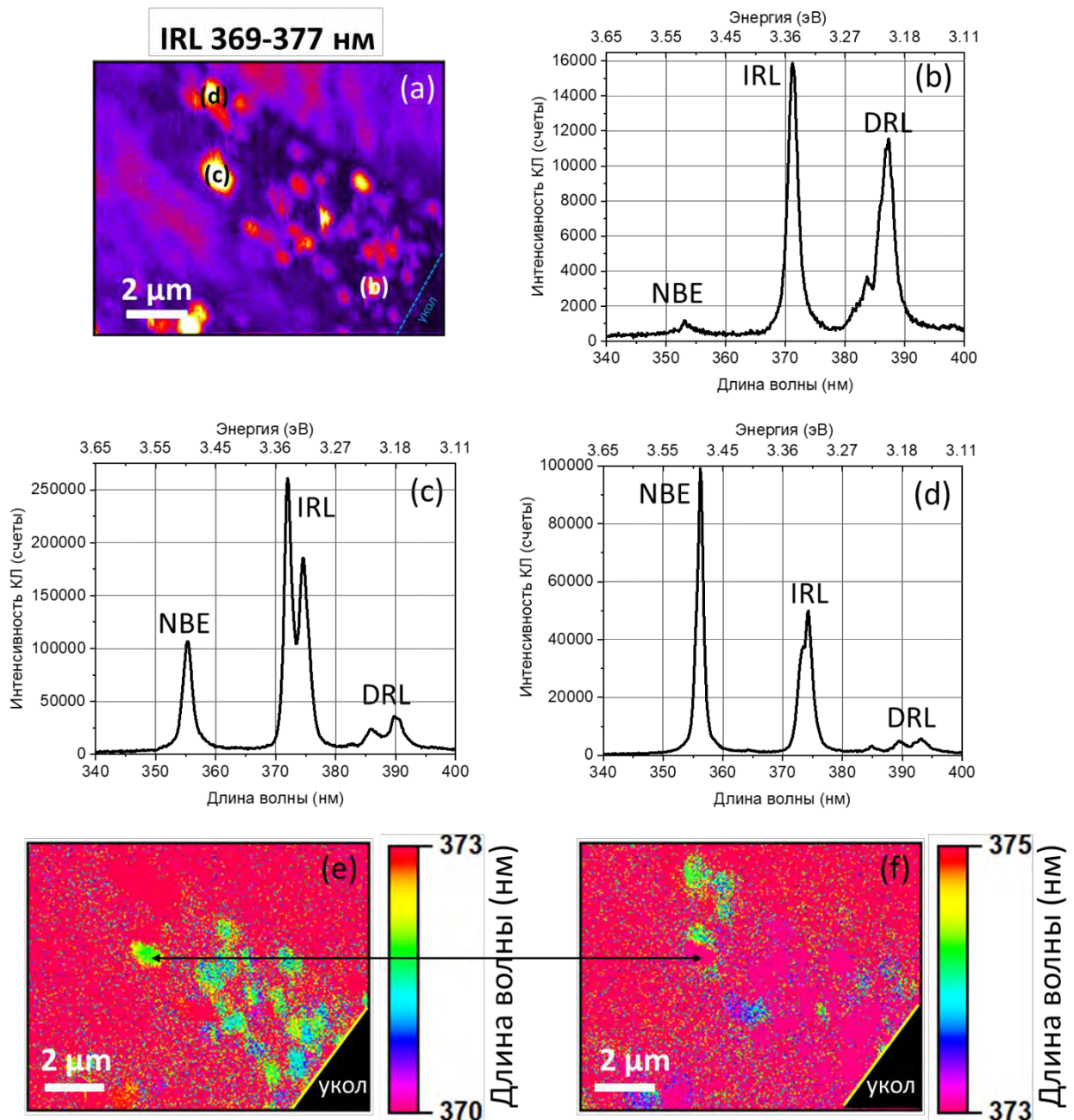


Рисунок 3.12 – (a) – карта КЛ в диапазоне IRL, записанная в области, выделенной черным прямоугольником с цифрой 2 на рис. 3.9b; (b-d) – спектры, записанные в соответствующих пятнах, отмеченных в (a); (e, f) – карты длин волн в области (a) в диапазонах, соответствующих пикам IRL на спектрах (b-d). (6 К, 5 кВ, 300 пА)

На спектрах на рис. 3.12 b-d прослеживаются первые заметные отличия между IRL и DRL. DRL имеет постоянную ширину расщепления пиков в дуплете (~ 30 мэВ) вне зависимости от их абсолютного спектрального положения, при этом ширина на полувысоте (FWHM) высокоэнергетической компоненты DRL_H изменяется в соответствии с шириной NBE [12]. Расщепление IRL на компоненты не является постоянным, при этом ширина расщепления варьирует относительно NBE (рис. 3.13 и таблица 3.1), также FWHM компонент IRL меняется нерегулярно от 13 до 20 мэВ и может быть как меньше, так и больше FWHM NBE (12-25 мэВ). Размеры пятен IRL тоже носят нерегулярный характер и в некоторых

случаях превышают диффузионную длину неосновных носителей заряда (~150 нм [107]). Эти факты не могут быть объяснены только вариацией механического напряжения вблизи укола индентора. Следовательно, предложенная ранее модель происхождения IRL как люминесценции макроучастков дефекта упаковки I_2 [11] не позволяет объяснить наблюдаемую вариацию ее спектрального положения, и поэтому требуется ее уточнение.

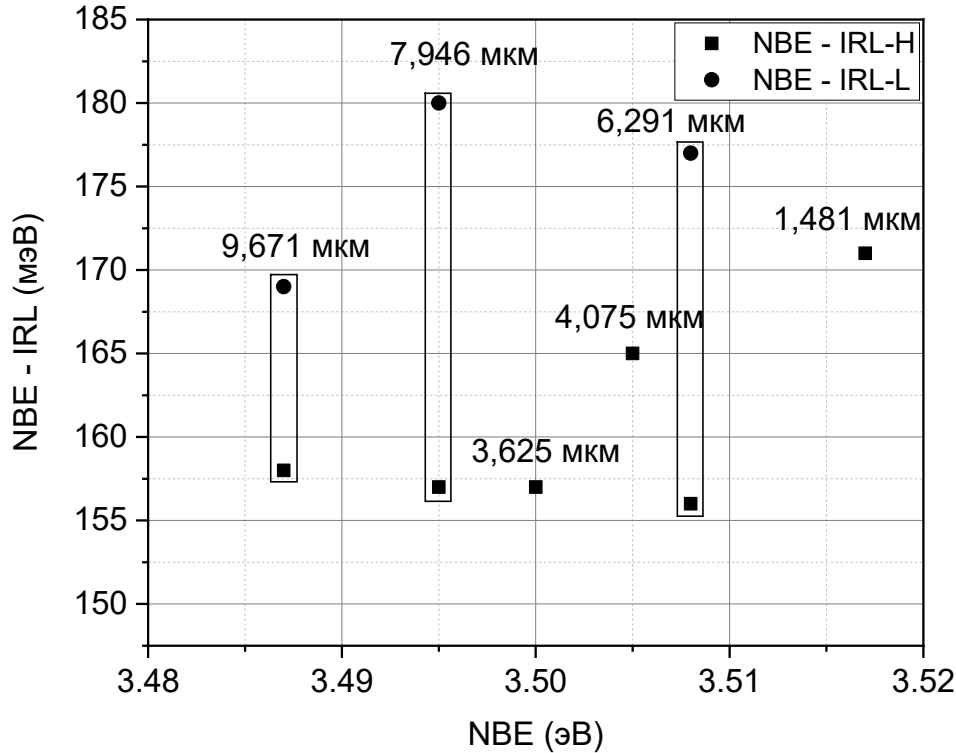


Рисунок 3.13 – Разность энергии излучения NBE и компонент IRL как функция положения NBE. Прямоугольниками обведены значения в точках, в которых полосы IRL имеют обе компоненты: высокоэнергетичная IRL-H (квадраты) и низкоэнергетичная IRL-L (кружки), у точек подписано расстояние от положения центра пятна до грани индентора. (6 К, 5 кВ, 300 нА)

Можно предположить, что наблюдаемые вариации спектральных характеристик полосы IRL обусловлены их зависимостью от формы, размеров и количества источников, попавших в область возбуждения (электронным пучком), как это имеет место в системе самоорганизованных квантовых точек [108; 109], для которых характерен разброс их размеров в определенных пределах. В разделе 1.2.5 показано, что толщина дефекта упаковки I_2 в структуре нитрида галлия (вюрцита) соответствует двум слоям кубической фазы, то есть, исходя из модели структуры дефекта упаковки I_2 на рис. 1.9, примерно равна четырем расстояниям между слоями плотнейшей упаковки: $\sim 2,3-2,5 \text{ \AA} \times 4 \sim 1 \text{ нм}$, что удовлетворяет условию сильного квантово-размерного эффекта для формируемой ими квантовой ямы для электронов, когда размерное квантование испытывают две компоненты электронно-дырочных пар по отдельности и энергетика системы определяется положением уровня размерного квантования, который для дефекта упаковки I_2 в нитриде галлия есть уровень электрона в

квантовой яме в зоне проводимости - порядка 150 мэВ. В случае DRL к большому красному сдвигу полосы относительно спектрального положения I_2 приводит электрическое поле, создаваемое близко расположенными и противоположно заряженными частичными дислокациями. В случае IRL большее значение, видимо, имеет то, что ширина дефекта упаковки в узлах порядка нескольких десятков нм, что соответствует условию слабого квантоворазмерного эффекта, когда размерное квантование испытывает электронно-дырочная пара как частица, движение которой ограничено размерами узла, которые различаются для разных узлов, как показано в разделе 3.2. Возможные девиации от среднего значения размера узла могут рассматриваться как малое возмущение, которое и приводит к вариации положения линии IRL. Некоторые соображения об оценке последней будут приведены при обсуждении результатов этой главы.

Таблица 3.1 – Параметры полосы IRL в отдельных пятнах в СЭМ-КЛ.

| Расстояние от точки до грани индентора | IRL-L | | IRL-H | | NBE | |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | центр, эВ | FWHM, мэВ | центр, эВ | FWHM, мэВ | центр, эВ | FWHM, мэВ |
| 1,481 мкм | - | - | 3,346 | 21,9 | 3,517 | 21,9 |
| 3,625 мкм | - | - | 3,343 | 24,7 | 3,500 | 23,6 |
| 4,075 мкм | - | - | 3,340 | 25,7 | 3,505 | 22,9 |
| 6,291 мкм | 3,331 | 14,0 | 3,352 | 11,1 | 3,508 | 17,8 |
| 7,946 мкм | 3,315 | 16,5 | 3,338 | 11,1 | 3,495 | 17,3 |
| 9,671 мкм | 3,318 | 13,4 | 3,329 | 10,7 | 3,487 | 11,4 |

Таким образом, главным новым результатом этого раздела является обнаружение изменчивости спектрального положения и формы люминесцентной линии IRL среди различных излучающих точек, в том числе наличия для некоторых из них дублетной спектральной структуры. В совокупности с данными ПЭМ исследований этот результат объясним тем, что, что из-за малых размеров расширенных дислокационных узлов, как источников IRL, их группы могут попадать одновременно в области генерации электронно-дырочных пар (в СЭМ-КЛ от 200 нм для GaN, как показано в разделе 2.2.2), при этом люминесценция, связанная с конкретным узлом будет определяться его геометрическими параметрами и влиянием остаточных механических напряжений.

3.4 Устойчивость полосы IRL к облучению электронным пучком и термической обработке

Прежними исследованиям массивных образцов в СЭМ КЛ было установлено, что в p-GaN дислокационная люминесценция DRL быстро деградирует при постоянном облучении электронным пучком, начиная с ускоряющих напряжений в 10 кВ, что сопровождалось образованием люминесцирующих точек в местах пересечения дислокаций, что объяснялось явлением рекомбинационно-усиленного скольжения дислокаций [12; 110], которое может приводить, в том числе, и к их выходу на поверхность, что особенно должно проявляться в тонких образцах используемых при исследованиях ПЭМ. С другой стороны, представленные выше структурные исследования ПЭМ на тонких фольгах показали, что положение расширенных дислокационных узлов и их конфигурация не изменялась в ходе длительных многократных ПЭМ измерений одного и того же участка образца. Вместе с тем, другим объяснением деградации люминесценции может быть не только исчезновение самого источника как такового, но и изменение его свойств вследствие, например, изменения атомной структуры или взаимодействия с радиационными дефектами. Поэтому перед планированием экспериментов с тонкими фольгами, предназначенных для одновременного наблюдения люминесценции и ПЭМ изображений дефектов, представляло интерес изучить динамику изменения люминесцентных свойств тонких фольг под действием их облучения высокоэнергетичными электронами в ПЭМ, а также под действием высокотемпературного отжига. На рисунке 3.14 представлены результаты таких экспериментов.

Рисунок 3.14 представляет собой монохроматическую КЛ карту на длине волны DRL непосредственно после приготовления фольги из массивного образца, подвергнутого индентированию. На ней видны светлые короткие прямолинейные контрасты, вытянутые в направлении распространения а-винтовых дислокаций. Их плотность заметно меньше, чем на аналогичных картах на рис. 3.9b и 3.10d для массивного образца. На КЛ картах этого же образца, полученных после его облучения электронами за время эксперимента в ПЭМ при ускоряющем напряжении в 200 кВ, видно почти полное исчезновение линейчатых контрастов в диапазоне DRL (рис. 3.14b) и присутствие многочисленных ярких пятен в диапазоне IRL (рис. 3.14c).

На рис 3.14d показаны спектры КЛ, записанные при температуре жидкого азота (~70 К) в одной и той же люминесцирующей точке в группе дислокаций, введенных царапанием, до и после отжига при 500 °С в течение 30 минут в печи быстрого отжига (RTA). Как можно видеть, сигнал в диапазоне DRL пропал вместе с фоновым повторением DRL-LO в то время, как КЛ сигнал IRL несколько возрос и мало изменил свое спектральное положение.

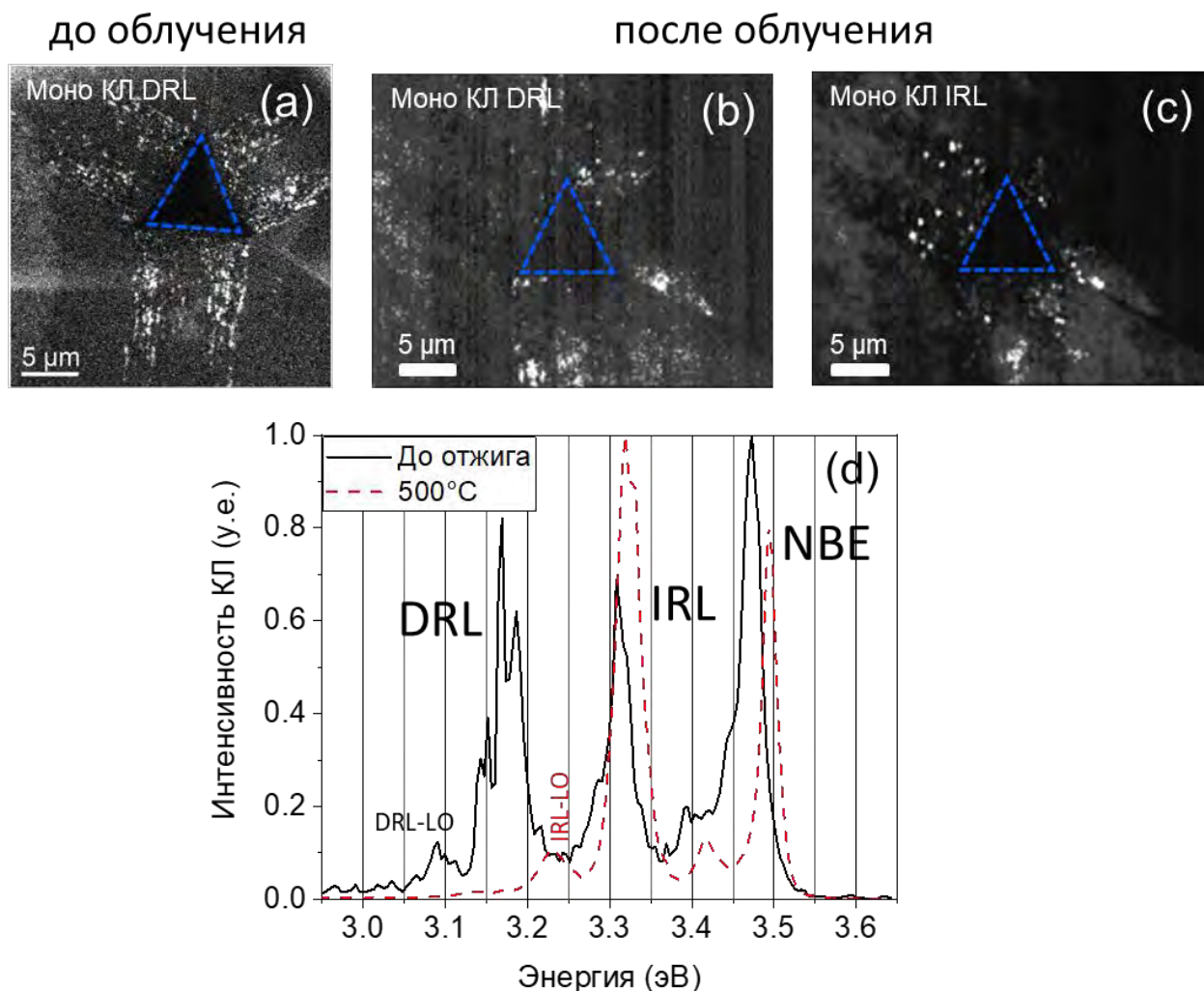


Рисунок 3.14 – (a) – монохроматическая карта КЛ (5 кВ) при комнатной температуре в диапазоне DRL в тонкой фольге GaN вблизи укола индентора до изучения структуры дислокаций в ПЭМ [13]; (b), (c) – монохроматические карты КЛ (5 кВ) при температуре жидкого гелия (~6 K) той же области в диапазоне DRL (b) и IRL (c) после эксперимента в ПЭМ при ускоряющем напряжении в 200 кВ; границы укола в a-c показаны синим пунктирным треугольником; (d) – спектры КЛ (5 кВ), записанные при температуре жидкого азота (~70 K) в одной точке в серии дислокаций, введенных царапанием, до и после отжига при 500 °С.

Продемонстрированные свойства DRL и IRL можно объяснить с точки зрения предложенных ранее для них моделей, описанных выше в разделах 1.2.6 и 1.3. Расщепленная дислокация состоит из двух противоположно заряженных частичных дислокаций, притяжение между которыми, вызванное электростатическими силами и дефектом упаковки, компенсируется силами упругого отталкивания дислокаций. При облучении электронным пучком или нагревании происходит стимуляция скольжения расщепленной а-винтовой дислокации, которая реализуется за счет образования и распространения перегибов частичных дислокаций. Эти перегибы могут выйти на поверхность под действием сил изображения или сомкнуть расщепленную дислокацию (подробная модель дана в главах 3.7 и 3.8 в [88]) ,

преобразовав ее в полную, которая может перемещаться в любом направлении. При длительном облучении или сильном нагреве вероятность этих процессов значительно возрастает.

Узлы дислокаций являются точками закрепления («pinning points»), то есть неподвижным барьером (преодолимым) для скольжения дислокаций. Для двух пересекающихся в одной плоскости скольжения нерасщепленных дислокаций – узел является их границей, то есть дислокации тормозят движение друг друга. Расширенный узел в случае введенных расщепленных дислокаций в GaN не является такой границей дефектов из-за непрерывности частичных дислокаций и дефекта упаковки I_2 , заключенного между ними, но движение расщепленных дислокаций может происходить только в плоскости скольжения вместе с дефектом упаковки или изменением его формы и размера. Неподвижными точками закрепления будут являться перемычки, продемонстрированные для обоих типов узлов на рис. 3.6-3.7 в разделе 3.2. Их образование приводит к большой устойчивости линии IRL, ассоциируемой с расширенными узлами, к физическим воздействиям по сравнению с полосой DRL.

Таким образом, установленная устойчивость сигнала IRL и ПЭМ изображений расширенных дислокационных узлов открывает возможность их сопоставления при одновременной записи карт в катодолюминесценции и микрограмм в СПЭМ.

3.5. Исследование методами СПЭМ КЛ спектральных характеристик излучения IRL в тонких образцах n-GaN

Для получения гиперспектральных карт требуется накопление сигнала в течение значительно большего времени, чем для получения ПЭМ и СПЭМ изображений дефектов. Поэтому для минимизации возможных изменения дефектной структуры под действием электронного пучка СПЭМ регистрация КЛ сигнала и СПЭМ контрастов от дислокационных линий и узлов проводилась при температуре 16 К и ускоряющем напряжении 80 кВ следующим образом:

- 1) сначала проводилось быстрое СПЭМ сканирование для получения карты распределения протяженных дефектов в деформированной области, по которой выбиралась интересующая область;

- 2) затем от нее сдвигался образец на небольшое расстояние для проведения фокусировки оптической системы, чтобы не облучать ее длительное время до записи спектров;

3) далее проводилось сканирование электронным лучом интересующего участка для записи монохроматической или гиперспектральной карты или спектра в выбранной точке.

3.5.1 Обзорное гиперспектральное картирование в СПЭМ-КЛ

На рисунке 3.15 представлены изображения построенные на основе гиперспектральной карты, записанной в СПЭМ КЛ в течение ~21 минуты, со спектральным разрешением 0,43 нм в пространственном разрешении 100 на 100 пикселей с линейным размером пикселя ~20 нм. Как видно в светлпольном изображении в СПЭМ на рис 3.15а, карта охватывает область, в которой плотность введенных дислокаций различается: в левой половине микрограммы она меньше и присутствуют крупные участки без дислокационных контрастов, а в правой половине введенные дислокации составляют основную площадь изображения.

В квази-панхроматическом изображении на рис. 3.15b, которое соответствует сложению интенсивностей в каждой точке карты в диапазоне 350-400 нм, хорошо различимы темные полосы и зоны, которые хорошо передают распределение прямолинейных пучков дислокаций в СПЭМ микрограмме на рис. 3.15а. Также видны яркие пятна большой интенсивности КЛ в обеих половинах изображения, которые выделены большими прямоугольниками синего, красного и зеленого цвета. Наиболее интенсивное пятно, выделенное синими прямоугольником, примерно приходится центром на участок без дислокаций и сохраняет форму и интенсивность на карте КЛ в диапазоне 350-360 нм на рис 3.15с, то есть вблизи зон-зонного перехода (NBE). Максимальное значение интенсивности в центре пятна приходится на ~357,35 нм. Области повышенной интенсивности коррелируют в этом диапазоне с понижением плотности дислокаций.

На карте КЛ в диапазоне IRL 370-380 нм на рис. 3.15d наблюдается противоположный по отношению к рис. 3.15с характер распределения контраста. Положения ярких пятен, выделенных зелеными прямоугольниками, соответствует местам пересечения дислокационных пучков на рис. 3.15а и темных контрастов на 3.15с. Несмотря на то, что дислокационная структура точки пересечения в СПЭМ не разрешена в деталях, сам факт пересечения дислокаций хорошо различим. Максимальная интенсивность центров этих пятен приходится как раз на диапазон IRL, но различается по значению длины волны, что говорит о том, что их спектральные характеристики определяются другими факторами.

Можно также отметить, что пятна имеют не округлую форму, а несколько вытянутую в направлении распространения почти горизонтального семейства дислокаций, что, вероятно, является совокупным эффектом действительного распределения узлов и, отчасти, артефактом

записи строчек карты съемки в горизонтальном направлении. Последнее может быть связано с неполным завершением спада излучения к началу записи в следующей точке (время накопления сигнала в точке 0,1 с).

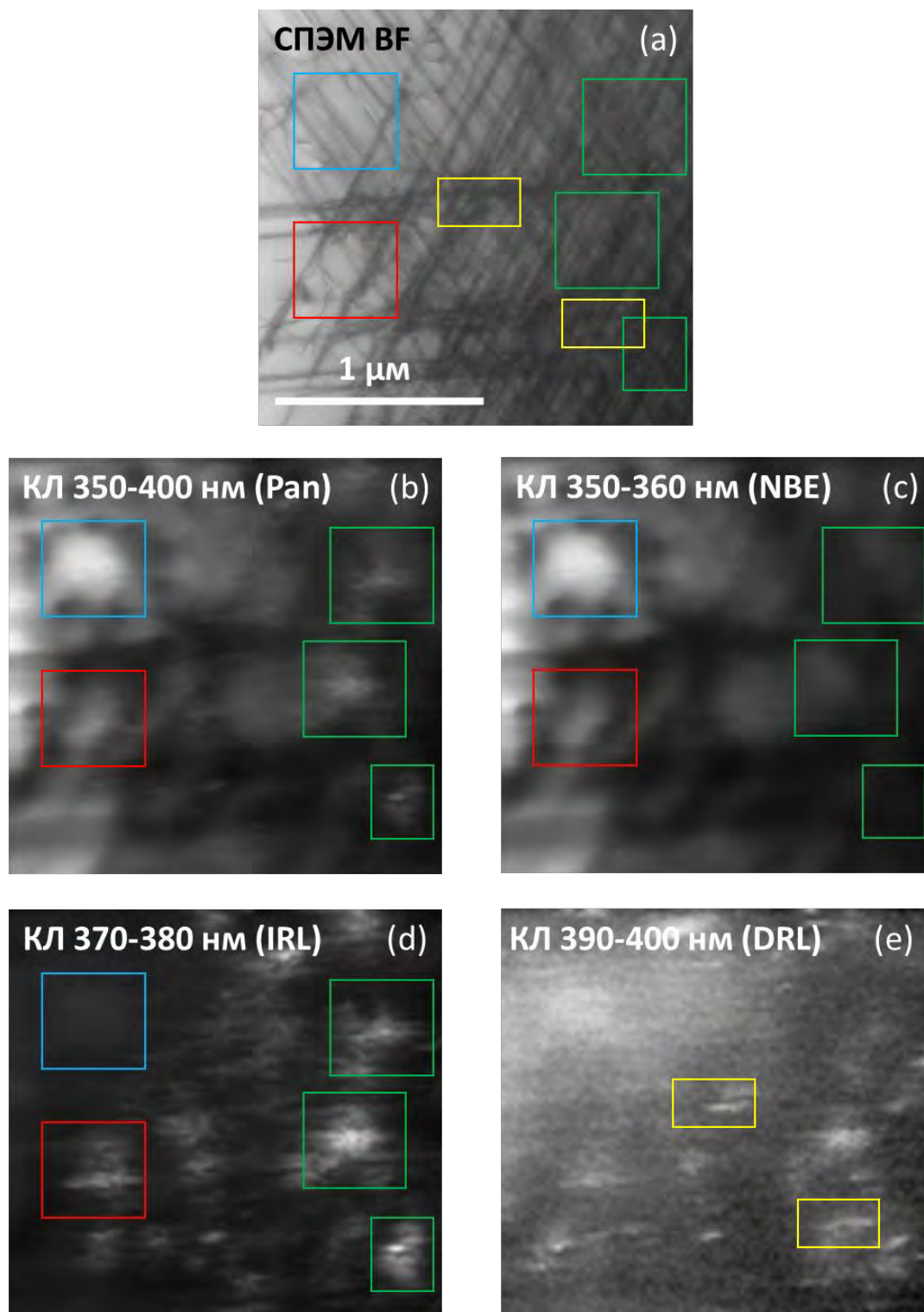


Рисунок 3.15 – Гиперспектральная карта СПЭМ КЛ (16 К, 80 кВ) участка введенных дислокаций: (a) – его изображение в СПЭМ ВФ; (b) – карта КЛ в изучаемом диапазоне 350-400 нм; (c) – карта КЛ 350-360 нм вблизи пикового значения NBE (~357,35 нм); (d) – карта КЛ в диапазоне IRL 370-380 нм; (e) – карта КЛ в диапазоне DRL 390-400 нм; прямоугольники выделяют области, обсуждаемые в тексте.

Наиболее информативный участок с точки зрения и СПЭМ, и КЛ выделен красным прямоугольником. В нем отчетливо различим достаточно большой одиночный расширенный дислокационный узел треугольной формы с немного более светлым контрастом относительно фона, что характерно для параллельных плоскости изображения дефектов упаковки [46]. С одной стороны, так как плотность введенных дислокаций на этом участке низкая по сравнению с правой половиной изучаемой области, здесь регистрируется яркий контраст в диапазоне NBE (рис 3.15с), который характеризует излучение из объема образца-фольги под и над плоскостью рисунка, на которую сфокусирован микроскоп. С другой стороны, в диапазоне IRL (рис 3.15d) здесь также наблюдается яркое пятно несколько меньшее и более сложной формы, чем в диапазоне NBE, которое приходится на расширенный узел, но не совпадает с ним полностью, что может быть связано с дрейфом образца из-за долгого времени записи (21 минута). Максимальное значение интенсивности в центре этого пятна достигается при $\sim 358,0$ нм в диапазоне NBE и $\sim 373,3$ нм в диапазоне IRL, при этом в первом случае интенсивность в примерно 5 раз больше, чем во втором. Если считать, что излучение в диапазоне IRL характеризует дефект упаковки, толщиной ~ 1 нм, а область генерации сигнала NBE соответствует толщине образца $\sim 150-200$ нм, то получается достаточно высокая эффективность излучения даже от отдельного узла на фоне зон-зонного перехода.

В предыдущем разделе обсуждались перспективы применения метода СПЭМ КЛ к изучению люминесценции от введенных дислокаций, и было показано, что сигнал DRL представляет сложность для регистрации этим методом из-за его быстрой деградации. В действительности на карте КЛ в диапазоне DRL 390-400 нм на рис 3.15е, можно заметить дополнительные относительно других диапазонов участки с ярким линейным контрастом, примеры которых выделены желтыми прямоугольниками, которые могут характеризовать расщепленные дислокации. К сожалению, структура их ядер не смогла быть определена в силу недостаточно большого увеличения в экспериментах СПЭМ-КЛ.

3.5.2 Распределение и спектр катодолюминесценции вблизи индивидуальных дислокационных узлов

На рисунке 3.16 представлены две микрограммы, полученные одновременно в одном скане, в СПЭМ и КЛ. На рис. 3.16а представлены изображения СПЭМ контрастов от дислокаций, на которых отчетливо видны два расширенных дислокационных узла, которые отмечены зелеными прямоугольниками. Эти узлы отличаются большим размером дефекта упаковки, больший из которых около 70 нм, значительно превышает размер области

генерации неравновесных носителей заряда и в два раза меньше диффузионной длины дырок в недеформированном материале (~ 150 нм) [107]. На рис. 3.16 б показана монохроматическая карта КЛ на длине волны 375 нм, на которой выделяются два ярких пятна, положение которых совпадает с положением СПЭМ изображений узлов. Форма КЛ пятен не точно совпадает с формой дислокационных узлов: она несколько вытянута в горизонтальном направлении рисунка, как и форма СПЭМ изображений узлов, но при этом центр пятен практически совпадает с центром узлов.

Поперечные (т.е. вертикальные относительно рисунка) профили СПЭМ и КЛ интенсивности на рис. 3.16 с и d, полученные усреднением по ширине скана в 50 нм, показывают, что в его центре наблюдается участок постоянной интенсивности КЛ размером около 80 нм, что хорошо коррелирует со средней шириной дефекта упаковки I_2 в этих расширенных узлах согласно профилю в ВФ на рис. 3.16 с и d. Таким образом, эти результаты могут служить первым прямым доказательством того, что источником люминесценции IRL действительно являются расширенные узлы.

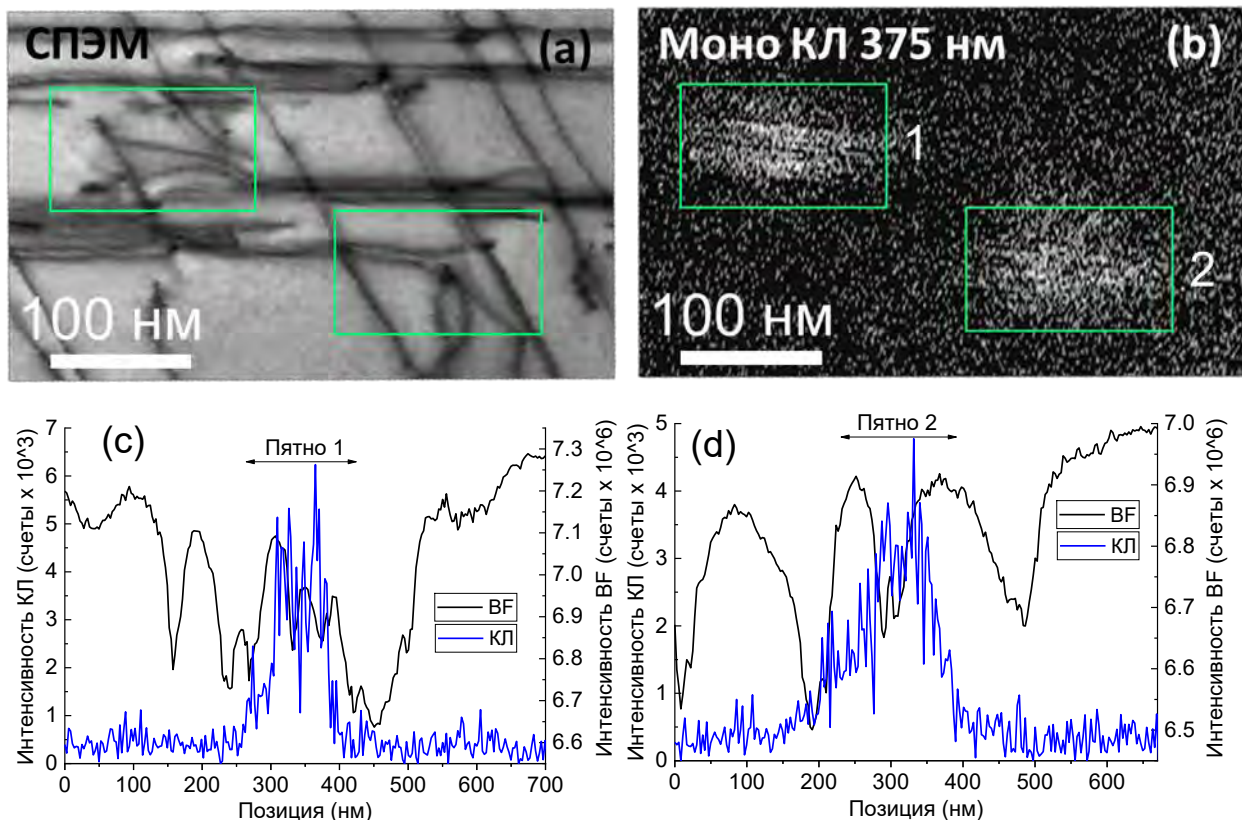


Рисунок 3.16 – Параллельно записанные микрограмма в СПЭМ (а) и монохроматическая карта КЛ (б) на длине волны 375 нм (IRL) расширенных дислокационных узлов треугольной формы; (с), (d) – поперечные (вертикальные относительно рисунка) профили в КЛ и ВФ через центры пятен 1 и 2. (16 К, 80 кВ)

Приведенные профили КЛ для изображений пятен на рис. 3.16 с и d также демонстрируют, что спад интенсивности КЛ происходит на расстоянии не более ~ 30 -50 нм в

зависимости от направления, что заметно меньше диффузионной длины неосновных носителей заряда. Такая сильная локализация сигнала ранее уже была замечена при исследовании квантовых ям [103], и говорит о том что спектры, записанные в отдельных узлах или вблизи них несут информацию об излучательной рекомбинации, связанной со структурой этого конкретного узла. Это приводит к заключению, что, вероятно, вся площадь дефекта упаковки, соответствующая квантовой яме кубической фазы, ответственна за эту люминесценцию. Подобный результат невозможно объяснить с точки зрения генерирования или сегрегирования ядром введенных дислокаций точечных дефектов при их движении, что предложено в [8; 17–19; 110], потому что тогда бы сигнал IRL был локализован на линиях дислокаций, и контраст имел бы линейную или квази-линейную форму.

Яркие люминесцентные пятна в спектральном диапазоне 370-380 нм подобно представленным на монохроматической карте КЛ на рис. 3.16b были многочисленны и наблюдались во многих участках образцов. Однако дефектная структура в пределах их размеров в подавляющем большинстве оказалась довольно сложной. Один из примеров исследований свойств таких пятен представлен на группе рисунков 3.17.

На рис. 3.17 a-b показана область с изображениями введенных дислокаций в СПЭМ и соответствующая им монохроматическая карта КЛ (375 нм – середина диапазона полосы IRL), на которой хорошо различимы, по крайней мере, шесть ярких пятен. На рис. 3.17c приведены при большем увеличении два участка с наиболее интенсивными пятнами, в которых различима структура источника сигнала в диапазоне IRL. Пятну 1 преимущественно соответствуют сегменты прямолинейных дислокаций и несколько их точек пересечений, одна из которых близко расположена к центру пятна и по форме напоминает расщепленный двойной узел. В пятне 2 справа внизу дислокации образуют плотный спутанный пучок, в котором можно различить узел треугольной формы, который с большой долей вероятности является одиночным, а также и хорошо контрастирующий горизонтальный и почти прямолинейный дислокационный сегмент. Стоит отметить, что неопределенность в определении формы узла на изображениях СПЭМ может быть связана с тем, что на них могут присутствовать не все дислокационные контрасты (см. раздел 2.1.4, что также видно при сравнении дислокационного контраста двойного узла на рис 3.4a и двойного узла, соответствующего пятну 1 на рис. 3.17c).

Несмотря на различие в дислокационной структуре, спектры КЛ (рис. 3.17d), записанные в пятнах 1 и 2, на первый взгляд качественно не отличаются: пятну 1 соответствует синий спектр с двумя хорошо выраженными разделёнными пиками IRL-L и IRL-H⁷, а пятну 2 – красный спектр, который имеет совпадающий с пятном 1 высокоэнергетический одиночный

⁷ Названия даны аналогично разделу 3.3.

пик IRL-H с низкоэнергетическим плечом IRL-L. Компоненты спектрального дуплета IRL на обоих спектрах достаточно хорошо аппроксимируются (с точностью 10^{-4} эВ) лоренцианами (таблица 3.2). Взаимное спектральное расположение пиков относительно полосы NBE практически совпадает, при этом в обоих спектрах параметр FWHM IRL-H меньше, чем у NBE, а у IRL-L больше, чем у NBE.

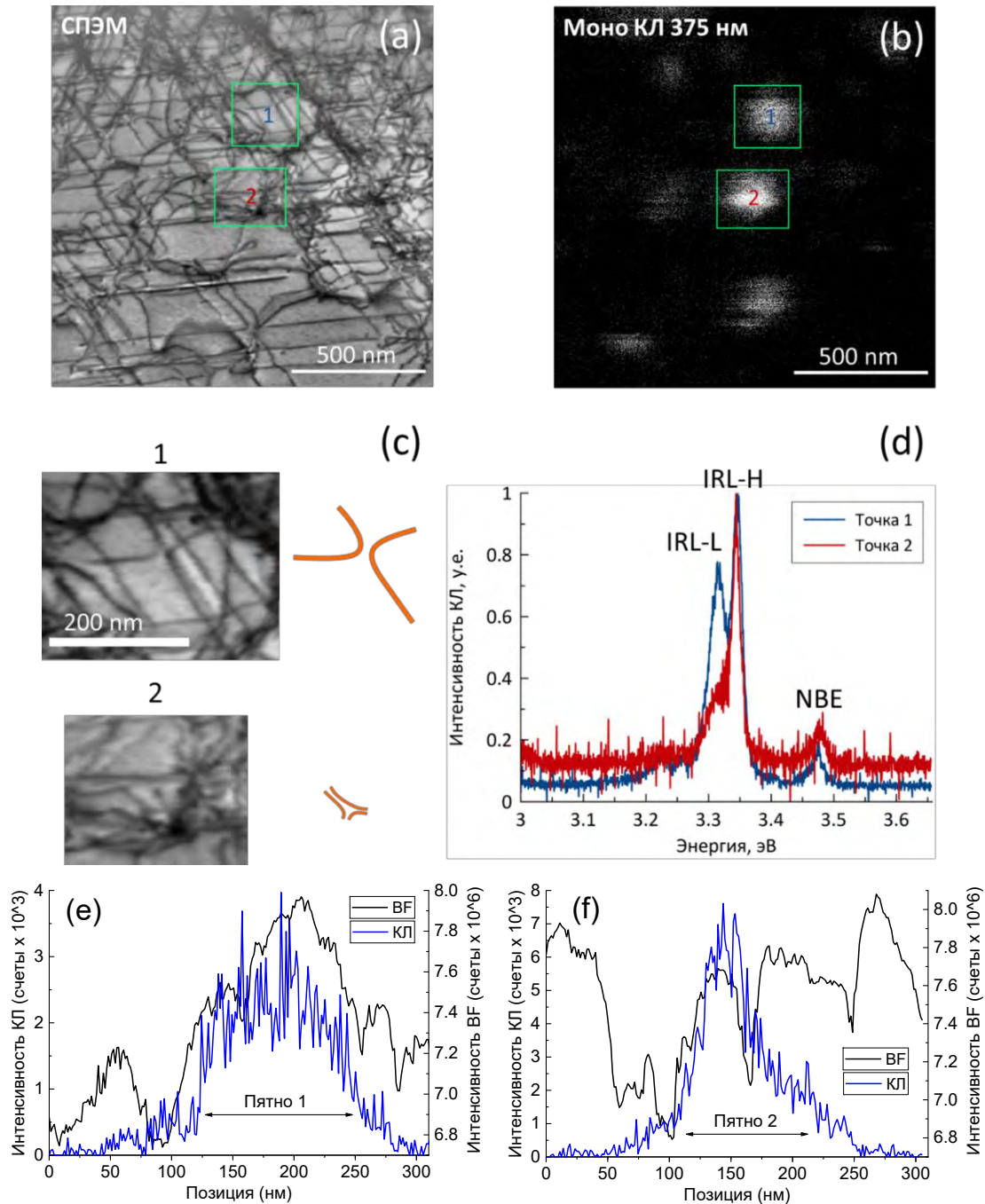


Рисунок 3.17 – (a), (b) – область с введенными дислокациями, записанная одновременно в СПЭМ (a) и в КЛ (b) на длине волны 375 нм (3.3 эВ); зелеными прямоугольниками выделены области, увеличенные в (c); масштабная шкала в (c) общая для всех изображений, чтобы не заслонять структурные элементы, а справа даны очертания структуры в центре пятна; (d) – спектры записанные в центре пятен 1 и 2; (e, f) – поперечные (вертикальные относительно рисунка) профили в КЛ (375 нм) и ВФ через центры пятен 1 и 2. (16 К, 80 кВ)

Из данных таблицы 3.2 видно, что положение пика NBE для обоих пятен хорошо соответствует ненапряженному нитриду галлия, а положение линий IRL-L и IRL-H довольно близко совпадает с данными, полученными в КЛ СЭМ для светящихся точек с дуплетной структурой спектра IRL в массивных образцах (раздел 3.3).

Если в СЭМ-КЛ было продемонстрировано, что дуплетная структура связана с наличием двух близкорасположенных узлов, например, лежащих на разной глубине, то в данном случае можно утверждать, что источником люминесценции могут быть только дефекты, отображаемые в СПЭМ контрастах. Подтверждают это и профили, построенные поперек (вертикально относительно рисунка) пятен 1 и 2 на рис 3.17 e,f: границы плато с квази-постоянной интенсивностью сигнала КЛ на синем графике коррелирует с положением локальных минимумов, соответствующих ВФ на черном графике. Отличием является то, что в профиле пятна 2 есть убывающий хвост в интенсивности КЛ (синий график) заходящий за дислокацию, ограничивающую пятно 2. Его происхождение будет обсуждено в следующем разделе. Можно также отметить, что расщепление между компонентами дуплета для этих спектров IRL-L и IRL-H составляет величину примерно 30 мэВ, что близко к значению для полосы расщепленных дислокаций DRL.

На основании многочисленных данных, полученных как ранее [12], так и в настоящей работе можно утверждать, что положение линии IRL-L в дуплете идентифицирует ее как излучение, связанное с расширенными дислокационными узлами, по-видимому, того типа, как это показано на их схемах справа от СПЭМ изображений на рис 3.17с. В то же время положение линии IRL-H довольно близко к положению линии прямолинейных совершенных дислокаций, DBE, приведенного в работе [7] Albrecht et al.

Для решения проблемы идентификации происхождения высокоэнергетической линии IRL-H кроме анализа структурных данных было использован дополнительный критерий, основанный на относительной интенсивности LO-фононных повторений (LO-ФП) основной линии дефектного излучения. LO-фонон в гексагональном GaN ~ 90 мэВ [11].

Таблица 3.2 – Параметры пиков спектров в точках 1 и 2 на рис. 3.17.

| Спектр | IRL-L | | IRL-H | | NBE | |
|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | центр | FWHM | центр | FWHM | центр | FWHM |
| точка 1 | 3,314 эВ | 31,5 мэВ | 3,346 эВ | 16,5 мэВ | 3,475 эВ | 18 мэВ |
| точка 2 | 3,314 эВ | 40 мэВ | 3,344 эВ | 15 мэВ | 3,478 эВ | 17,5 мэВ |

3.5.3 Отличие LO-фононных повторений IRL от DBE

На рисунке 3.18 отдельно приведены спектры КЛ с рис. 3.17 с вычтенным фоном, более подробно проградуированной шкалой интенсивности и сеткой. Кроме различного соотношения интенсивностей двух компонент IRL между спектрами отчетливо заметно отличие и в интенсивности их LO-ФП. Для точки 1 на левом спектре хорошо различимы повторения от обоих пиков IRL-L и IRL-H, составляющих 10% и 7% относительно их интенсивности, соответственно. А для точки 2 на правом спектре интенсивность ФП практически перекрыта интенсивностью шума, видна только девиация вблизи LO-ФП IRL-L, несмотря на то, что интенсивность основного пика IRL-L, являющегося в этом спектре плечевым, меньше, чем у IRL-H. Можно заметить, что на монохроматической карте КЛ в пятне 2 присутствует яркая горизонтальная область с остроконечным профилем и полушириной около 35 нм, при этом она коррелирует с сильным линейным дислокационным контрастом в СПЭМ, согласно профилям BF и CL на рис 3.17f.

На рис. 3.19 приведены другие примеры, подтверждающие различие в интенсивности ФП в КЛ между разными структурами дефектов, наблюдаемыми в СПЭМ.

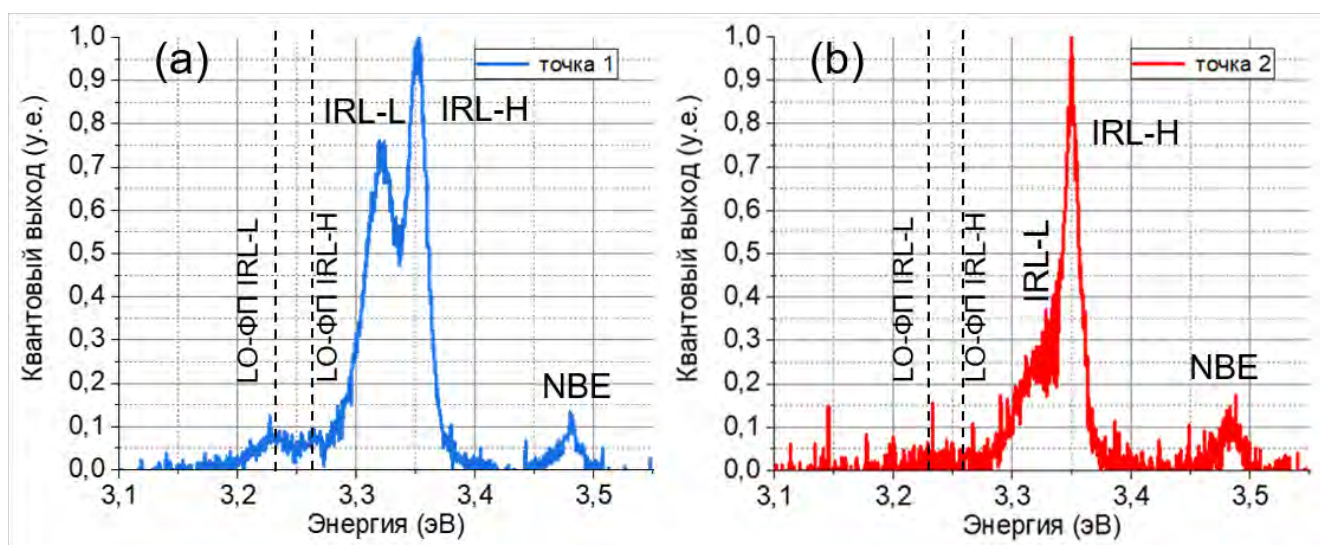


Рисунок 3.18 – Спектры, записанные в точках 1(a) и 2(b) на рис. 3.17, приведенные отдельно и с вычтенным фоном. (16 К, 80 кВ)

На СПЭМ микрограммах на рис. 3.19 слева отмечены зелеными кругами области записи КЛ спектров, продемонстрированных справа. На рис. 3.19 а,с спектры записаны на участках прямолинейных дислокаций без явных признаков их пересечений, а на область записи спектра на рис. 3.19е – приходится несколько точек пересечения. На КЛ спектрах, снятых в точках 1 и 2 присутствуют одиночные узкие (FWHM пика меньше FWHM NBE) интенсивные линии в диапазоне IRL-DBE с ФП на уровне шума (2,5 - 3 %), которые различимы только в логарифмическом масштабе.

С другой стороны, в логарифмическом масштабе на спектре в точке 3 наблюдается как одиночная линия, так и низкоэнергетическое плечо, в структуре которого можно выделить ФП (7%) от основной линии, а также сигнал от низкоэнергетической компоненты в $\sim 3,30$ эВ, ФП которого, видимо, является очень слабый пик в $\sim 3,21$ эВ.

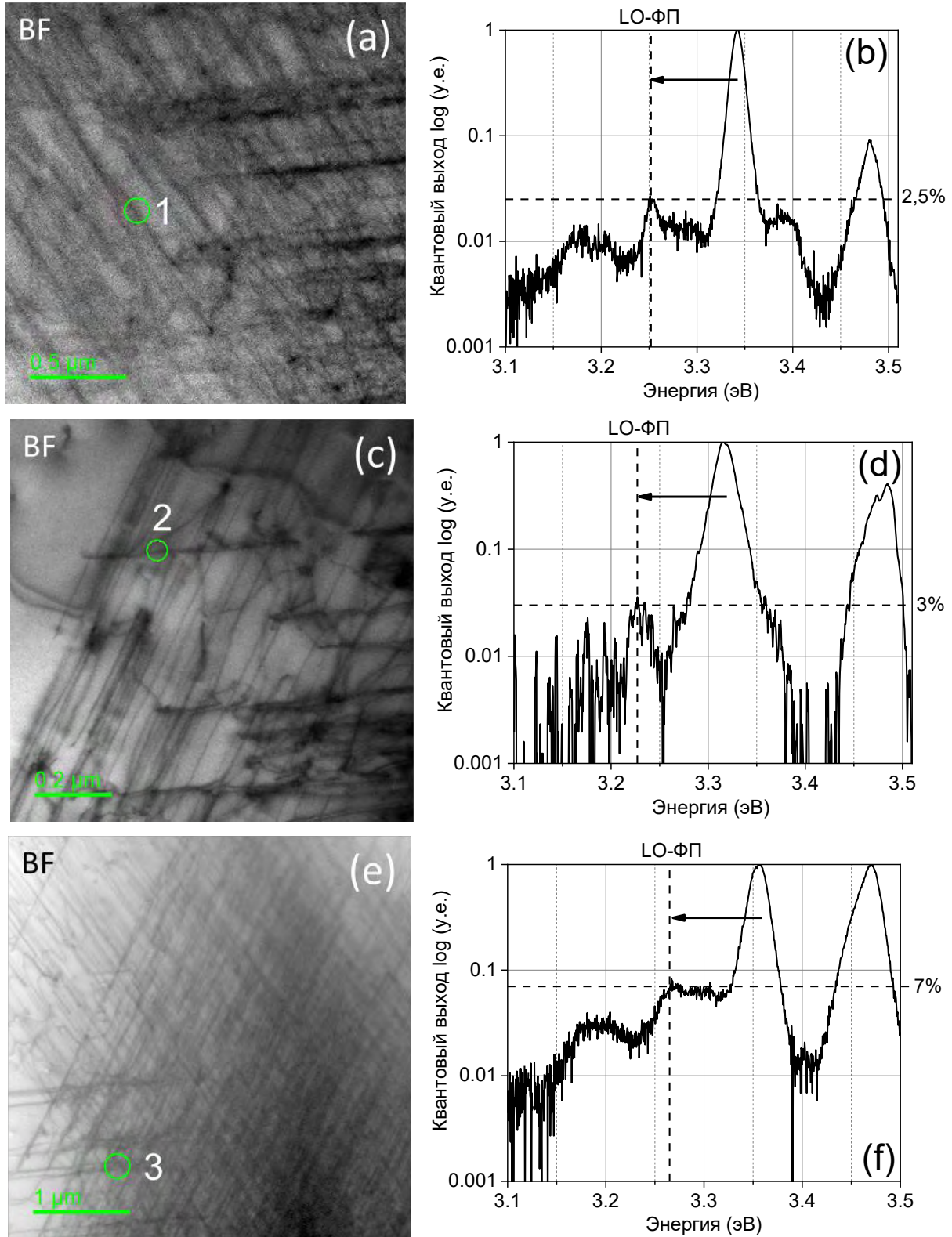


Рисунок 3.19 – Сравнение фоновых повторений полосы в диапазоне IRL-DBE на спектрах (b,d,f), записанных в трех разных точках (a,c,e), соответственно. (16 К, 80 кВ)

Представленные выше результаты указывают на наличие еще одной корреляции между структурой и особенностями люминесцентных свойств введенных дислокаций в нитриде галлия. Можно предположить, что относительно высокая интенсивность фоновго повторения люминесцентной полосы является характерным свойством люминесценции расширенных дислокационных узлов. Хотя однозначные теоретические представления, которые количественно описывали интенсивность фоновных повторений тех или иных спектральных линий в нитриде галлия на сегодняшний день отсутствуют, это утверждение базируется на широко принятом положении, что факт наблюдения ФП большой интенсивности, свидетельствует о сильной локализации по крайней мере одного из типов заряда, участвующих в оптическом переходе, что происходит в дефекте упаковки в расширенном узле, как было указано в разделе 3.3. Так известно, что интенсивность ФП от свободного и связанного на доноре экситонов довольно мала, для люминесценции донорно-акцепторных пар, что объясняется локализацией дырки на глубоком акцепторе. [111; 112]. Кроме того, в работе Albrecht et al. [7] интенсивность LO-фона DBE ~4% относительно интенсивности самой полосы (оценённой нами из соотношения пиковых значений), то есть одиночные узкие линии в диапазоне 370-380 нм, соответствующие прямолинейным участкам дислокаций, с низкой интенсивностью LO-ФП – относятся к полосе DBE.

3.5.4 Статистический анализ данных КЛ-СПЭМ по свойствам полосы IRL

С помощью метода СПЭМ КЛ было записано несколько десятков спектров в разных одиночных пятнах, подобных показанным на рис. 3.16b и 3.17b, на которых проявляется полоса люминесценции в диапазоне IRL, которая условно приходится на 370 - 380 нм. Эти пятна коррелируют с положением введенных *a*-винтовых дислокаций и их точек пересечения на микрограммах СПЭМ, но для них не так хорошо различима дислокационная структура (чаще всего из-за высокой плотности дислокаций), поэтому соответствующие СПЭМ микрограммы не приводятся. Для наблюдаемых полос были определены основные спектральные характеристики (FWHM, положение пиков, интенсивность LO-фонного повторения), с помощью аппроксимации.

При первом сопоставлении они не дали однозначных закономерностей: положение пиков полосы сильно варьирует относительно NBE, разброс FWHM компонент велик, при этом как и в СЭМ-КЛ он может быть как больше, так и меньше FWHM NBE. Более детальный разбор спектров позволил выделить некоторые особенности полосы IRL и были построены

графики, представленные на рис. 3.20, на которых горизонтальные сплошные линии соответствуют средним величинам тех или иных спектральных параметров.

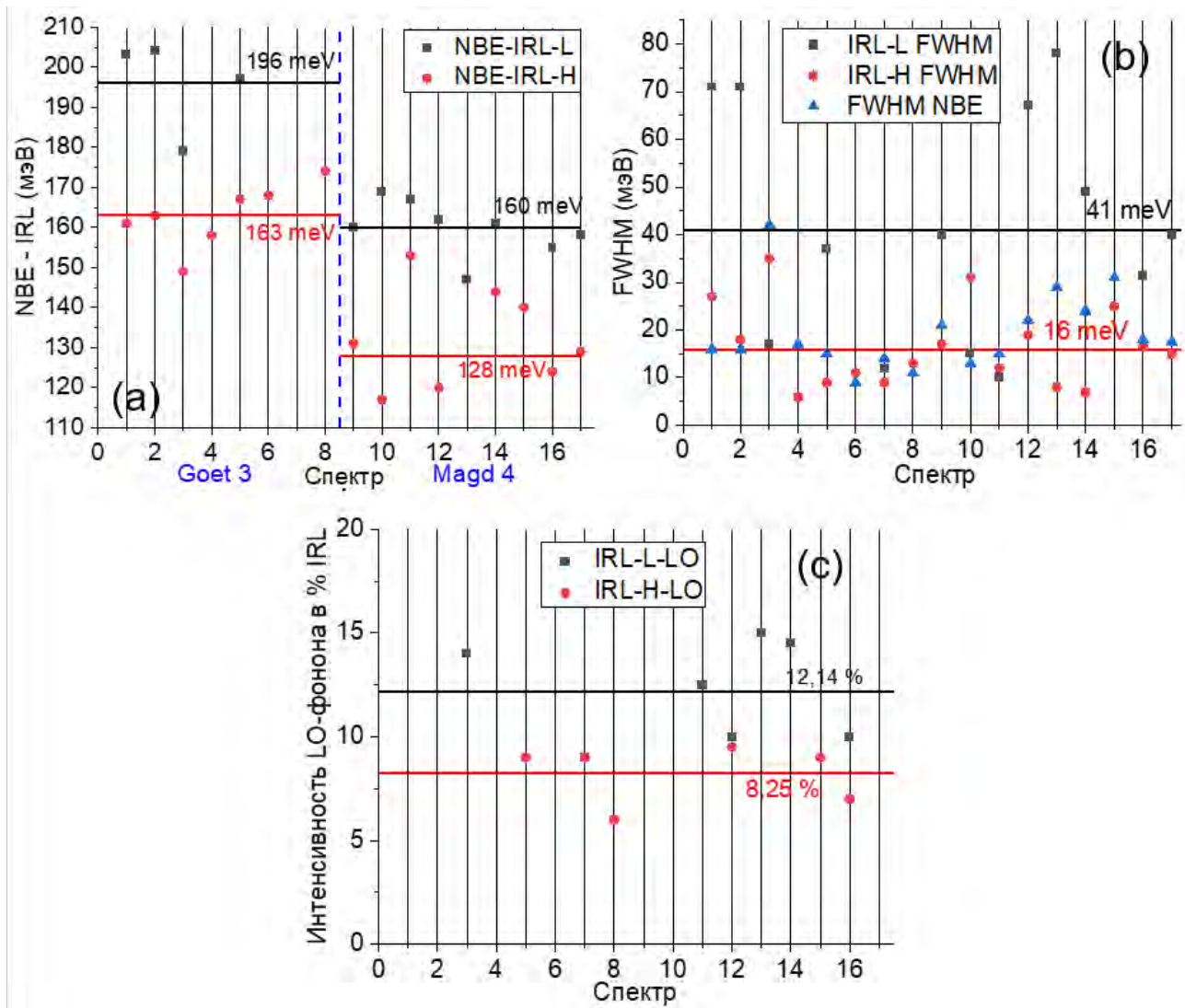


Рисунок 3.20 – Спектральные характеристики наблюдаемых полос в диапазоне IRL после анализа: (a) – разница в положении компонент относительно близ зон-зонного перехода NBE; синей пунктирной линией и подписями показаны значения в разных образцах, (b) – FWHM компонент IRL и NBE, (c) – интенсивность фоновое повторения LO. (16 K, 80 кВ)

Таким образом, по результатам исследования СПЭМ КЛ можно сделать заключение, что в составе полосы IRL имеются 2 линии IRL-L и IRL-H, различающиеся в среднем по энергии пика на ~ 30 мэВ. Энергия обоих пиков относительно NBE варьируется от узла к узлу, но разброс ее значений для IRL-H (~ 68 мэВ) заметно больше, чем для IRL-L (~ 23 мэВ). FWHM пиков также заметно отличается: IRL-H является практически узкой линией с FWHM близким или меньшим FWHM зон-зонного перехода NBE, а IRL-L в основном имеет полуширину больше в несколько раз, чем у NBE. У обеих компонент интенсивность фоновое повторения порядка 10 % от основной линии, чем они отличаются от линии совершенных дислокаций

DBE, у которой она меньше 5%, при этом относительная интенсивность фоновонного повторения IRL-L больше, чем у IRL-H.

3.5.5 Гиперспектрально-полосовые карты вблизи отдельных узлов и групп дислокаций.

Результаты предыдущего раздела были получены на областях образца с довольно большой плотностью дислокаций и узлов. В этом разделе представлены данные для областей, где последние достаточно малы, чтобы пространственно разделить вклады отдельных различающихся типом дефектов. Для этого были записаны гиперспектрально-полосовые диаграммы поперек направления распространения дислокаций в диапазоне 333 - 409 нм со спектральным разрешением 0,056 нм.

На гиперспектрально-полосовой диаграмме⁸ на рисунке 3.21 сканирование было проведено через серию параллельных введенных дислокаций, а также через два расширенных узла, образованных другими дислокациями. Минимум интенсивности NBE приходится на центр группы введенных дислокаций. Первый узел не так хорошо разрешен на СПЭМ микрограмме, поэтому он не будет рассмотрен подробно, а второй (отмечен красной скобкой) находится на отдалении от группы дислокаций и по характеру пересечения и его форме можно понять, что это двойной узел (раздел 3.2, рис. 3.4а).

На самой диаграмме на рис. 3.21b заметно, что интенсивность в диапазоне IRL начинает постепенно расти в ~100 нм от первого узла, что продолжается и при пересечении первого узла линией сканирования, затем резко интенсивность возрастает в ~100 нм от второго узла и продолжает расти, пока не достигает максимального значения вблизи его центра. Интенсивность DRL остается на уровне шума, что связано, видимо, с деградацией сигнала, описанной в разделе 3.4. Полоса IRL имеет тонкую структуру с расщеплением пика на две компоненты, что продемонстрировано на спектре на рис 3.21с, который соответствует максимальной интегральной интенсивности IRL вблизи отмеченного узла. Более интенсивным является низкоэнергетический пик IRL-L в 3,332 эВ с FWHM ~ 11 мэВ, и менее интенсивным - IRL-H в 3,354 эВ с FWHM ~ 6 мэВ при двухкомпонентном нерасщепленном пике NBE с интенсивной компонентой в 3,500 эВ с FWHM ~10 мэВ. На рис 3.21d показан в большем масштабе участок вблизи узла отмеченного красной скобкой, на котором видно, что описанные параметры полосы IRL сохраняются неизменными. Также можно отметить, что с ростом интенсивности в диапазоне IRL также возникает пик на 3,240 эВ, соответствующий фоновонному повторению более интенсивного IRL-L.

⁸Здесь и далее зеленым цветом на диаграмме показана интенсивность значительно превышающая шум.

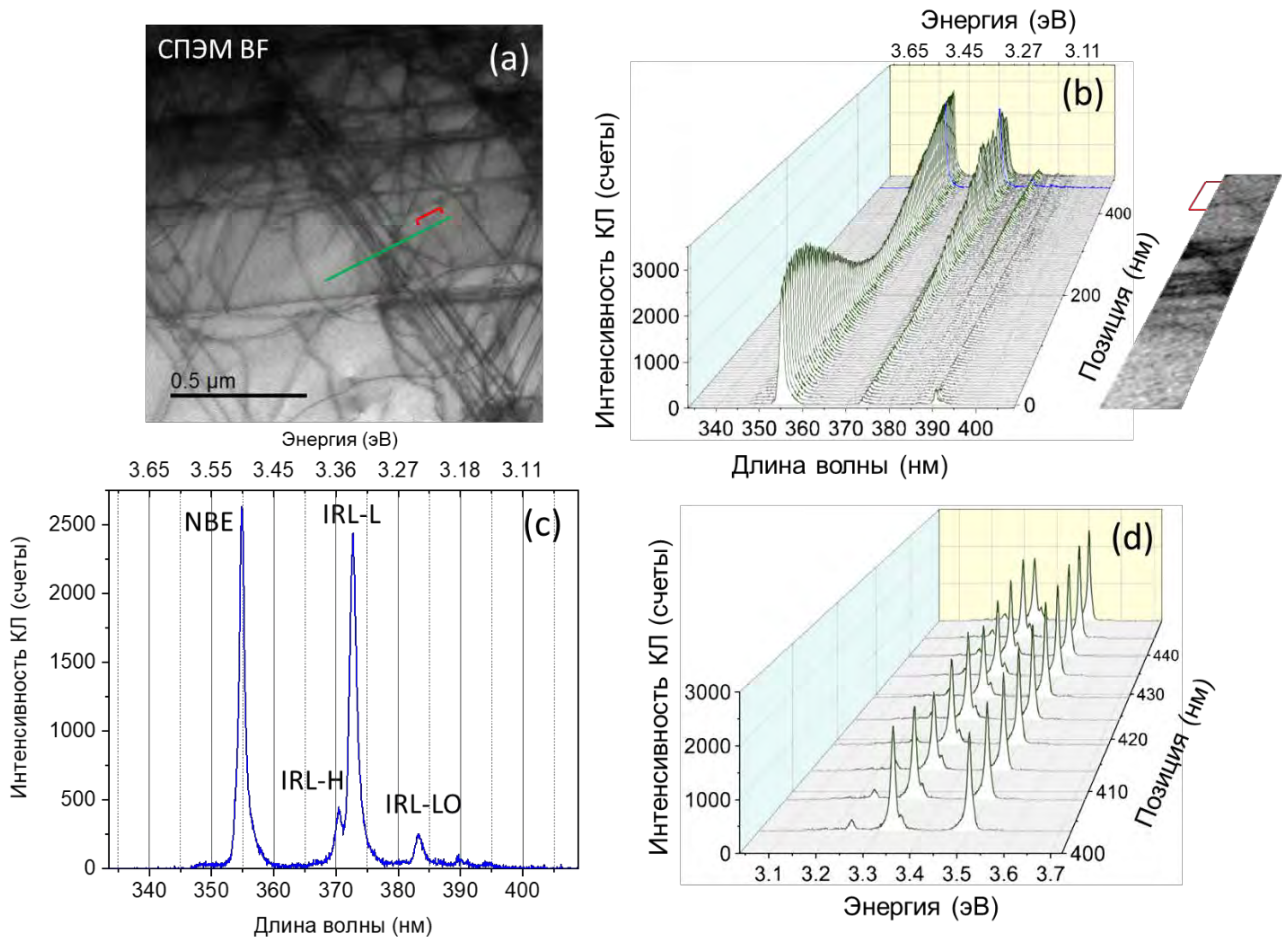


Рисунок 3.21 – Гиперспектрально-полосовая диаграмма через серию дислокаций и два расширенных узла: (a) – микрограмма в СПЭМ с указанной линией (зеленая), вдоль которой производилась запись диаграммы; (b) – диаграмма в трехмерных координатах; зеленым цветом показаны интенсивности, превышающие шум; синей линией показан спектр КЛ, приведенный в (c); справа от диаграммы врезка вдоль линии записи; красной скобкой в (a) и (b) отмечен расширенный узел, обсуждаемый в тексте; (c) – спектр КЛ, соответствующий максимальной интегральной интенсивности полосы IRL на диаграмме; (d) – увеличенная область диаграммы (b) вблизи узла, помеченного красной скобкой в (a) и (b). (16 К, 80 кВ)

На рисунке 3.22 показана гиперспектрально-полосовая диаграмма через набор параллельных введенных *a*-винтовых дислокаций.

При сопоставлении врезки с диаграммой видно, что в ~200 нм от группы дислокационных линий, помеченных красной скобкой, начинает расти сигнал в диапазоне DRL. Он идет на спад вблизи области, помеченной красным кругом, где наблюдается пересечение двух параллельных (до этой точки) дислокаций с появлением пика в диапазоне IRL и его фонного повторения IRL-LO, сохраняющими интенсивность в пространстве в ~100 нм от точки пересечения в обе стороны вдоль линии сканирования, то есть сигнал IRL локализован вблизи нее. Интенсивность полосы NBE начинает резко падать и достигает выраженного локального минимума в центре группы отмеченных дислокаций. А вблизи

отмеченной точки пересечения, интенсивность NBE растет, что проявляется в широком локальном максимуме, что, вероятно, связано с уменьшением плотности дислокаций на этом участке.

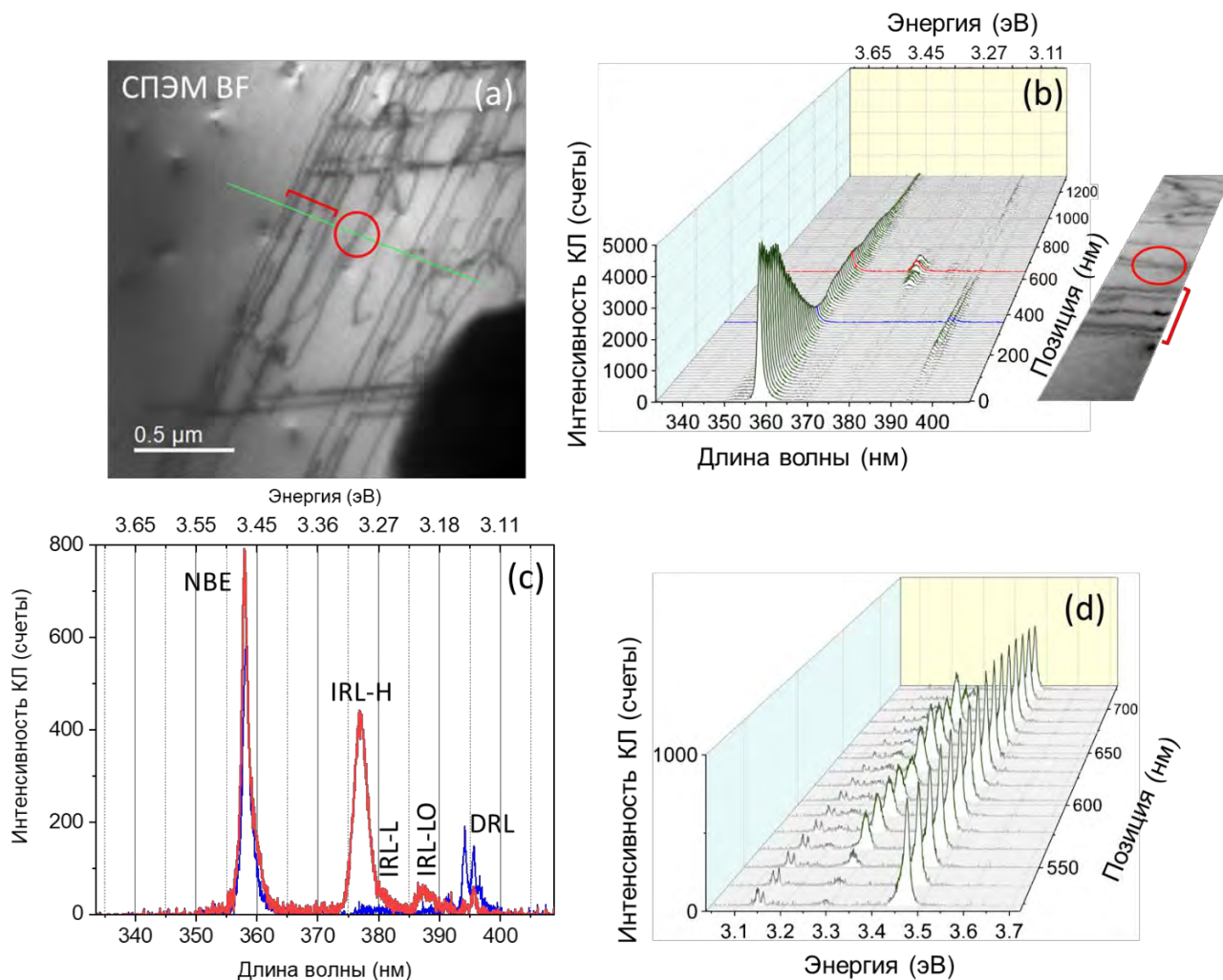


Рисунок 3.22 – Гиперспектрально-полосовая диаграмма через серию введенных дислокаций: (а) – микрограмма в СПЭМ с указанной линией (зеленая), вдоль которой производилась запись диаграммы; (b) - диаграмма в трехмерных координатах; зеленым цветом показаны интенсивности, превышающие шум; синей и красной линиями показаны спектры КЛ, приведенные в (с); справа от диаграммы врезка вдоль линии записи; красными скобкой и кругом в (а) и (b) помечены группа дислокаций и точка пересечения дислокаций соответственно, обсуждаемые в тексте; (с) – спектры КЛ, соответствующие максимальной интегральной интенсивности полос DRL (синий) и IRL (красный) на диаграмме; (d) – увеличенная область диаграммы (b) вблизи точки пересечения дислокаций, помеченной красным кругом в (а) и (b). (16 К, 80 кВ)

Спектры на рис 3.22с соответствуют максимальной интегральной интенсивности полосы DRL в группе помеченных дислокаций (синий) и полосы IRL в помеченной точке пересечения дислокации (красный). На синем спектре присутствует тройной пик DRL в диапазоне 390-400 нм, а на красном спектре – пик IRL-H с центром в 3,294 эВ с FWHM ~ 26 мэВ и малоинтенсивным плечом IRL-L в 3,270 эВ при нерасщепленной двухкомпонентной

полосе NBE с наибольшим пиком в 3,469 эВ с FWHM ~ 10 мэВ. Такая структура спектров сохраняется в отмеченных областях вблизи дефектов, что для точки пересечения продемонстрировано на увеличенной диаграмме на рис. 3.22d.

На обеих диаграммах на рис. 3.21 и 3.22 присутствует люминесценция, связанная с узлами введенных дислокаций. Они продемонстрировали, что сигнал IRL локализуется вблизи узлов на расстоянии 50-100 нм, при этом спектральные свойства полосы IRL сохраняются в этой области. Также эти диаграммы демонстрируют на отдельных узлах две крайние ситуации, на рис. 3.21 компонента IRL-L имеет почти в 10 раз большую интенсивность, чем IRL-H, а на рис. 3.22 наоборот IRL-H почти в 10 раз больше IRL-L. Профили BF на рисунке 3.23 вдоль линии сканирования вблизи этих узлов показывают, что на рис. 3.21 линейный параметр узла относительно небольшой, порядка 12 нм, а для точки пересечения на рис. 3.22 – 35 нм, то есть они отличаются в ~ 3 раза.

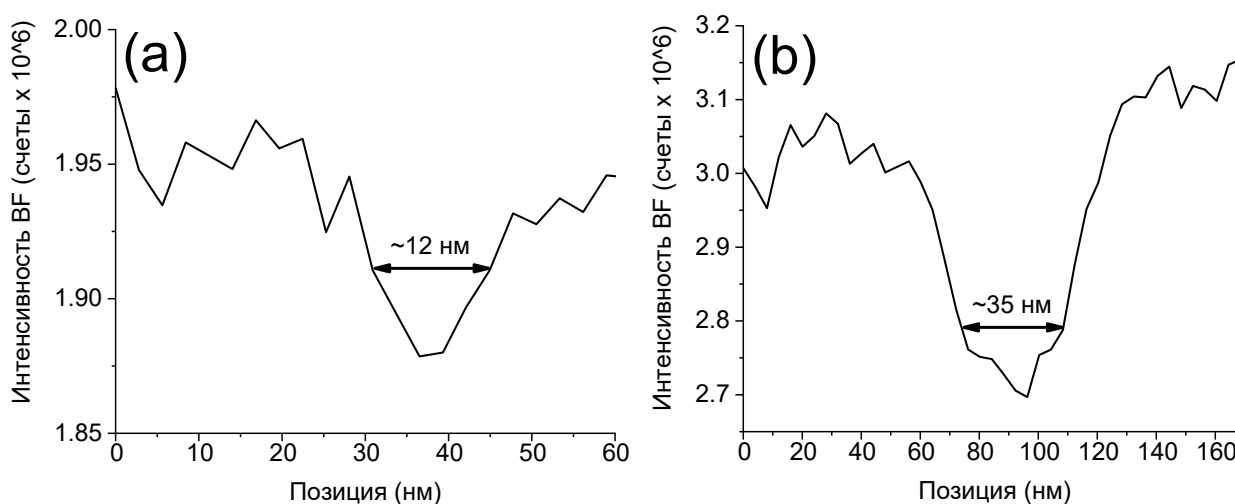


Рисунок 3.23 – Профиль BF через узел на рис 3.21 (a) и 3.22 (b).

3.6 Обсуждение результатов главы 3

ПЭМ исследования надежно установили, что форма и размер протяженных узлов введенных дислокаций варьируют. При этом одной из наиболее часто встречающихся структур являются двойные узлы (рис. 3.4a), непосредственно примыкающие друг к другу в месте пересечения двух расщепленных дислокаций. С другой стороны, люминесцентные исследования выявили яркие одиночные люминесцирующие точки, спектр которых состоял либо из одиночной линии, либо из дуплета узких интенсивных линий, разделенных энергетическим промежутком от 0 до 55 мэВ. Спектральное положение как компонентов дуплета, так и одиночных линий довольно нерегулярным образом изменялось от точки к точке и при вариации остаточных механических напряжений. При этом спектральные положения

линий излучения узлов оставалось довольно близким к линии излучения дефекта упаковки I_2 микроразмеров, $\sim 3,3$ эВ. Эти обстоятельства дали основание для предположения о наличии некой слабой зависимости спектрального положения излучения дефекта упаковки, заключенного в расширенном узле, от формы и размеров его фрагментов.

Как уже отмечалось, дефект упаковки представляет собой слой сфалеритной фазы с меньшей, чем в вюрцитной, шириной запрещенной зоны и образует потенциальную яму для электронов. Толщина дефекта упаковки I_2 около 1,2 нм, что меньше радиуса экситона в вюрцитном GaN (~ 3 нм [113]) и что соответствует режиму сильного квантового ограничения его движения в поперечном направлении. Таким образом, неограниченный в продольном размере дефект упаковки образует квантовую яму, характеризующуюся наличием набора квантоворазмерных энергетических уровней для электронов. Отличительным свойством квантовой ямы является то, что энергия квантоворазмерных уровней значительно превосходит энергию связи экситона. Положение уровней экситонов в бесконечно глубокой потенциальной яме шириной L дается общепринятым выражением:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{8\mu L^2} n^2 \quad (3.1)$$

где μ - приведенная масса экситона, которая для GaN равна 0,12 массы свободного электрона. Для дефекта упаковки I_2 - $L=1$ нм и уровень основного состояния:

$$E_1(eV) = \frac{(6.6 \times 10^{-34})^2}{8 \times 0.12 \times 9.1 \times 10^{-31} \times 10^{-18} \times 1.6 \times 10^{-19}} = \frac{44 \times 10^{-68}}{14 \times 10^{-68}} = 3 \text{ eV} \quad (3.2)$$

Расширенный дислокационный узел имеет приблизительно треугольную форму с характерными средними линейными размерами 15-35 нм, что по формуле 3.1 дает смещение всего в единицы мэВ. С другой стороны, эти размеры значительно больше, чем экситонный радиус в GaN (~ 3 нм). Движение экситона в областях, ограниченных такими размерами принято называть в теории режимом слабого квантового ограничения [114]. При этом происходит синее смещение экситонной линии, которое характеризуется отношением энергий связи экситона и электрона с потенциальной ямой друг к другу, но энергия связи экситона с потенциальной ямой значительно меньше, чем у электрона, поэтому синее смещение, вызванное этим эффектом мало. Таким образом простые модели для бесконечно глубоких ям не позволяют объяснить наблюдаемые в эксперименте вариации положения линии IRL.

Вместе с тем, в ряде экспериментальных исследований квантовых точек на основе монослоев дихалькогенидов молибдена [115] были обнаружены изменения положения экситонных линий порядка нескольких десятков мэВ при вариации их латеральных размеров в пределах 15-40 нм, которые представлены на рисунке 3.24.

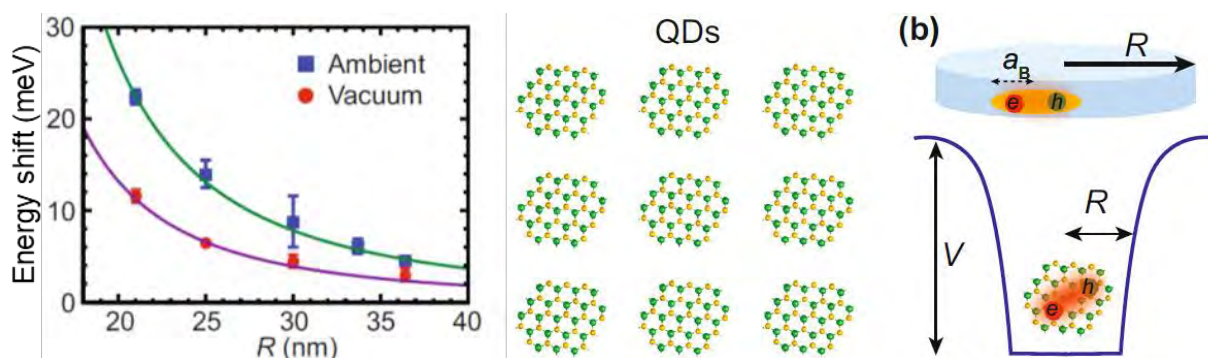


Рисунок 3.24 – Зависимость сдвига экситонной линии от размера монослойной квантовой точки (слева) и 2D квантовое ограничение экситонов Боровского радиуса в потенциальной яме радиуса R (справа) [115].

Для объяснения таких сильных смещений было предположено рассматривать несколько причин. Во-первых, это влияние конечности глубины потенциальной ямы, учет которой не поддается аналитическому описанию и требует сложных численных расчетов, надежность которых пока не доказана. Во-вторых, это учет краевых эффектов, которые приводят к появлению «мертвого» слоя, который впервые был введен для объемных полупроводников в классической работе J. Hopfield and D. G. Thomas [116] и который выталкивает из него экситон приповерхностным электрическим полем. Последнее эквивалентно уменьшению латерального размера L на величину R , которую нельзя определить прямыми измерениями.

Протяженные узлы дислокаций ограничены частичными дислокациями, которые содержат в ядре преимущественно атомы либо галлия, либо азота. Такие дислокации заряжены и создают электрическое поле в том числе и внутри дефекта упаковки в ядре узла. Оценить размер мертвого слоя для узлов также не представляется возможным, однако близость латеральных размеров указанных квантовых точек и размеров дислокационных узлов, как и наблюдаемых энергетических смещений экситонных линий дает основание полагать, что варьирование спектральных характеристик IRL связано со слабым квантоворазмерным эффектом.

Кроме размеров, другой особенностью расширенных узлов является их приблизительно треугольная форма. Согласно расчетам, приведенным в классической работе Ezaki et al. [117], электроны образуют стабильное распределение с максимумом их плотности в углах треугольника, что вызвано их электростатическим отталкиванием. Поэтому в зависимости от размера последнего может быть два крайних случая. Для узла малых размеров - большинство электронов сконцентрировано в углах, для которых оптический переход происходит с уровня дефекта упаковки на состояния деформационного потенциала частичной дислокации. Для узлов больших размеров превалируют оптические экситонные переходы в самом дефекте упаковки вдали от углов без участия дислокационных состояний, энергия

которых больше, чем в первом случае, а ширина линии минимальна, так как имеет свойства квантовой ямы с идеальным, атомно гладкими стенками, как это, например, продемонстрировано для дефекта упаковки в арсениде галлия [118]. Также, отрезки частичных дислокаций, ограничивающих узлы, не являются прямолинейными и радиальная компонента тензора механических деформаций, а с ним и положение соответствующего дырочного уровня, варьируется вдоль дислокационной линии. Этим объясняется уширение компоненты IRL-L и вариация ее энергетического отстояния от IRL-H. При этом изменение положения IRL-H связано с площадью дефекта упаковки, заключённого в узле и поэтому варьирует сильнее, подобно рис. 3.24. На рисунке 3.25 построена упрощенная схема наблюдаемых оптических переходов, где маленькие треугольные изгибы характеризуют уровни частичных дислокаций, а большая треугольная яма соответствует уровню дефекта упаковки I_2 .

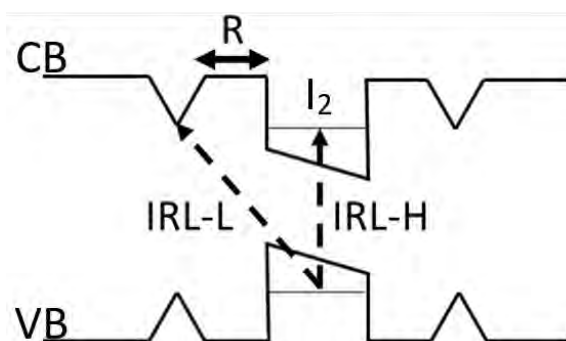


Рисунок 3.25 – Схема оптических переходов на расширенном дислокационном узле.

3.7 Выводы к главе 3

В главе 3 приведены и обсуждены результаты исследования структуры дислокаций, введенных наноиндентированием базисной поверхности n-GaN, и соответствующих им полос дислокационной люминесценции методами СЭМ-КЛ, ПЭМ, СПЭМ и СПЭМ КЛ, по результатам которых можно сформулировать следующие общие выводы:

1. прямолинейные участки дислокаций, введенных индентированием базисной поверхности нитрида галлия, являются a -винтовыми и, как правило, расщеплены на частичные 30° -дислокации Шокли, ограничивающие полосы дефекта упаковки I_2 шириной около 5 нм;
2. при пересечении расщепленные дислокации регулярно образуют устойчивые расширенные узлы, содержащие дефекты упаковки преимущественно треугольной формы, размер и тип формы которых весьма вариабельны, а характерные линейные размеры находятся в пределах 10-35 нм;

3. впервые непосредственным наблюдением СПЭМ контрастов и пространственного распределения интенсивности КЛ спектральной полосы IRL продемонстрировано, что источником этой люминесценции являются дефекты упаковки в узлах пересечения винтовых дислокаций;
4. впервые продемонстрировано, что отдельно стоящие индивидуальные расширенные узлы характеризуются спектрально разрешенной или неразрешенной структурой полосы IRL, положение в спектре которой зависит как от внешнего механического напряжения, так и от геометрических параметров (размер, форма) протяженных дислокационных узлов; как следствие, тонкая структура спектров полосы IRL, наблюдаемая в некоторых светящихся точках может быть обусловлена наличием различающихся по этим параметрам нескольких дислокационных узлов, попадающих в область генерации неравновесных носителей;
5. полосы люминесценции расширенных узлов IRL и совершенных винтовых дислокаций DBE имеют близкие спектральные положения, но проявляют заметное различие в относительной интенсивности LO-фононного повторения: для полосы DBE оно не более 5%, а для полосы IRL – в среднем 10%;
6. предложено качественное объяснение дублетной структуры IRL наличием двух видов оптических переходов, один из которых- это переход между состояниями квантовой ямы дефекта упаковки (высокоэнергетичная компонента IRL-H), а второй – это переход между электронными уровнями дефекта упаковки и частичной дислокации (низкоэнергетичная компонента IRL-L); при этом соотношение площади узла и длины его периметра определяет относительную интенсивность этих компонент, а типы ограничивающих частичных дислокаций – положение и ширину компоненты IRL-L.

Глава 4. Люминесценция и структура протяженных дефектов в полуизолирующем нитриде галлия, легированном железом

Ранее в полуизолирующих кристаллах GaN, легированных железом, наблюдалась только полоса DBE, dislocation bound exciton или связанный на дислокации экситон, для дислокаций, введенных царапанием в базисную плоскость (0001). DBE по результатам установленной корреляции с данными структурных исследований была приписана введенным совершенным *a*-винтовым дислокациям в то время, как в низкоомных образцах GaN такие дислокации расщеплены и люминесцируют в другом спектральном диапазоне: дислокационные линии – DRL, а расщепленные дислокационные узлы в их точках пересечения – IRL. Кроме того, спектральное положение линий DBE и расщепленных узлов IRL оказывается весьма близким. Таким образом, возникают два вопроса:

1) является ли совершенство ядра указанных дислокаций общим свойством полуизолирующего нитрида галлия или было уникальным свойством использованного в работе Albrecht et al. [7] образца и подхода к эксперименту;

2) каковы отличительные особенности структурных и люминесцентных свойств узлов пересекающихся дислокаций в таких образцах.

В настоящей главе представлены результаты исследований, в которых будет продемонстрировано, что, действительно, в таких образцах наблюдаются дислокации с обоими типами структур ядер, а также протяженные дислокационные узлы, которые сопровождаются характерными для них люминесцентными полосами DBE, DRL и IRL.

4.1 Изготовление образцов и использованное оборудование

Выращенный эпитаксиальным методом HVPE (hydride vapour phase epitaxy, гидридная газофазная эпитаксия) с ростовой поверхностью *a* (11 $\bar{2}$ 0) легированный железом ($5 \cdot 10^{18}$ см⁻³) кристалл нитрида галлия (как в работе Albrecht et al. [7]) был использован для экспериментов СЭМ-КЛ и СПЭМ. Кристалл был прозрачным с собственным пиком 3.47 eV (близ зон-зонное излучение, NBE, near band edge emission) в изучаемом диапазоне 3.0-3.6 eV, также он имел сопротивление $\sim 10^6$ Ом*см и плотность ростовых дислокаций $\sim 5 \cdot 10^5$ см⁻¹.

Его ростовая поверхность (*a*-плоскость) была уколота микроиндентором Викерса с нагрузками от 10 мН до 1000 мН. Наконечник Викерса представляет собой правильную

квадратную пирамиду с углом 136° между боковыми гранями в вершине. Он производит одноосное сжатие в направлении укалывания с силой равной нагрузке. Перемещение материала, в связи с вдавливанием индентора, создает область сжатия-растяжения с пластической деформацией материала. Эту деформацию можно аппроксимировать как поле растягивающих напряжений (показано в [119; 120]), приводящее к образованию дислокаций. Были использованы две разные ориентировки наконечника относительно плоскости (0001): она была выставлена параллельно диагонали или стороне основания пирамиды индентора – как показано на схеме на рис. 4.1 цифрами 1 и 2 соответственно. Выбор мест вырезки и ориентации ламелей был сделан исходя из данных картирования КЛ (рис.4.2) и схемы распространения дислокаций (рис.4.3).

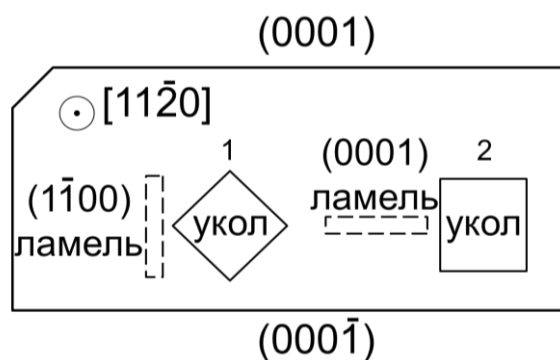


Рисунок 4.1 – Схема образца с указанными кристаллографическими направлениями и плоскостями; квадраты показывают ориентировку индентора; пунктирные прямоугольники – ориентировку ламелей.

Спектры и карты катодолюминесценции вблизи уколов индентора были записаны при температурах 12-24 К в СЭМ Zeiss Supra 40 VP с приставкой для регистрации катодолюминесцентного сигнала Gatan MonoCL3+ на ускоряющем напряжении 10 кВ.

Две ламели⁹ в поперечной геометрии были вырезаны на СЭМ Zeiss Auriga сфокусированным ионным пучком (Ga) вблизи уколов индентора в двух ориентировках относительно плоскости (0001): параллельно и перпендикулярно (пунктирные прямоугольники на рис. 4.1). Очевидно, что ламель, параллельная плоскости (0001) была вырезана, так как расщепление дислокаций с образованием дефектов упаковки I_2 в низкоомных образцах n-GaN в главе 3 происходило именно в этой плоскости. Ламель перпендикулярная (0001), а точнее параллельная плоскости $(1\bar{1}00)$ ¹⁰, была вырезана по причинам, связанным с результатами экспериментов СЭМ-КЛ, которые будут обсуждены в начале раздела 4.3.

Структура ядер дислокаций исследовалась в ПЭМ Zeiss Libra 200FE при комнатной температуре с ускоряющим напряжением 200 кВ в сканирующем режиме (СПЭМ).

⁹Тонкие пластинки, практически прозрачные для электронов при ускоряющих напряжениях ПЭМ.

¹⁰Далее в тексте будет называться таким образом, т.е. ламель $(1\bar{1}00)$.

4.2 СЭМ-КЛ исследования индентированной поверхности

На рисунке 4.2 представлены изображения во вторичных электронах (рис. 4.2 а-с) и карт катодолюминесценции (рис. 4.2 d-f) a -поверхности нитрида галлия вблизи уколов индентора с разными нагрузками. Как видно из рис. 4.2 d-f яркие полосы от люминесцирующих дислокаций распространяются практически симметрично в двух параллельных, но противоположных направлениях $\pm[1\bar{1}00]$.

Для укола индентора с наибольшей нагрузкой в 500 мН (рис. 4.2d) и диагональной ориентацией (рис. 4.1, ориентировка укола 1) люминесцирующие полосы в середине имеют заметно более сильный яркий контраст, чем нижние и верхние. Подобное распределение интенсивности схоже с контрастом в катодолюминесценции, наблюдаемым для укола индентором m -плоскости нитрида галлия (показанным в работе [12]). Это явление вызвано различной подвижностью галлиевых и азотных 60° -дислокаций в базисной плоскости.

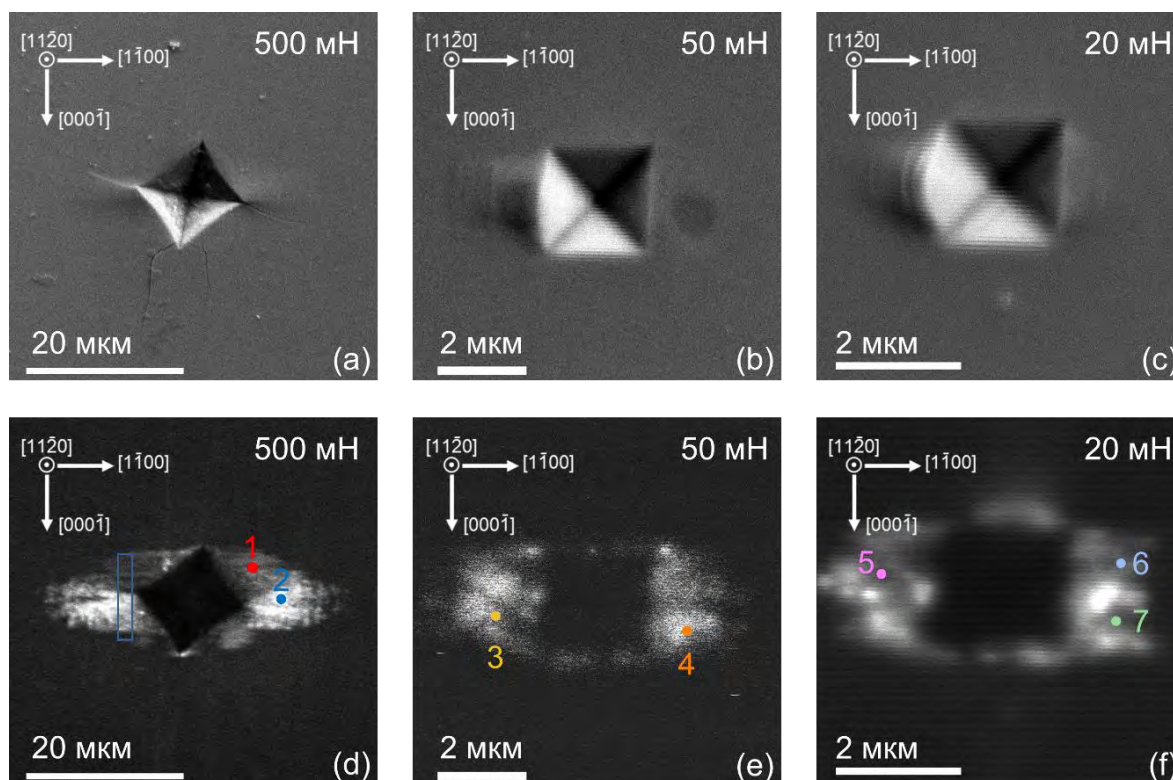


Рисунок 4.2 – (а-с) – изображения во вторичных электронах и (d-f) – панхроматические карты катодолюминесценции вблизи уколов индентора. Кристаллографические направления и нагрузки вдавливания показаны вверху слева и справа соответственно. Цветные точки с цифрами показывают позиции, где были записаны спектры на рис. 4.4. Синий прямоугольник показывает, где была вырезана первая ламель ($1\bar{1}00$). (12К, 10 кВ)

Характерной особенностью уколов с меньшей нагрузкой (рис. 4.2 е,ф) при его параллельной ориентации являются контрасты в виде ярких точек и довольно больших пятен. Исходя из возможных направлений плоскостей скольжения дислокаций (см. рис. 4.3), эти

контрасты отражают проекции люминесцирующих a -винтовых дислокаций, идущих перпендикулярно или под углом 60° к поверхности кристалла соответственно.

Отметим, что подобное распределение интенсивности дислокационной люминесценции ранее наблюдалось в сульфиде кадмия, который имеет как и GaN структуру вюрцита [121; 122]. Исходя из возможных направлений плоскостей скольжения и векторов Бюргера, можно составить схему распространения введенных дислокаций от укола индентора в плоскостях, соответствующих вырезанным ламелям, которая показана на рисунке 4.3. Индентирование поверхности, параллельной a -плоскости, создает группы дислокаций в плоскости (0001) с петлями на конце в трех направлениях $\{1\bar{1}00\}$ базисного и призматического наборов (скользящих в соответствующих плоскостях, раздел 1.2.2), как показано на рис. 4.3b. Как было указано в разделе 4.1, если набор введенных дислокаций подобен тем, которые создавались наноиндентированием поверхности (0001) в низкоомном образце в главе 3, то их расщепление должно наблюдаться также в базисной плоскости. С другой стороны, в ламели ($1\bar{1}00$) будет наблюдаться только один набор дислокаций в виде линий (рис. 4.3a), а дислокации других наборов будут пересекать поверхность под углом в 60° , при этом расщепление введенных дислокаций не должно наблюдаться в ориентировке этой ламели.

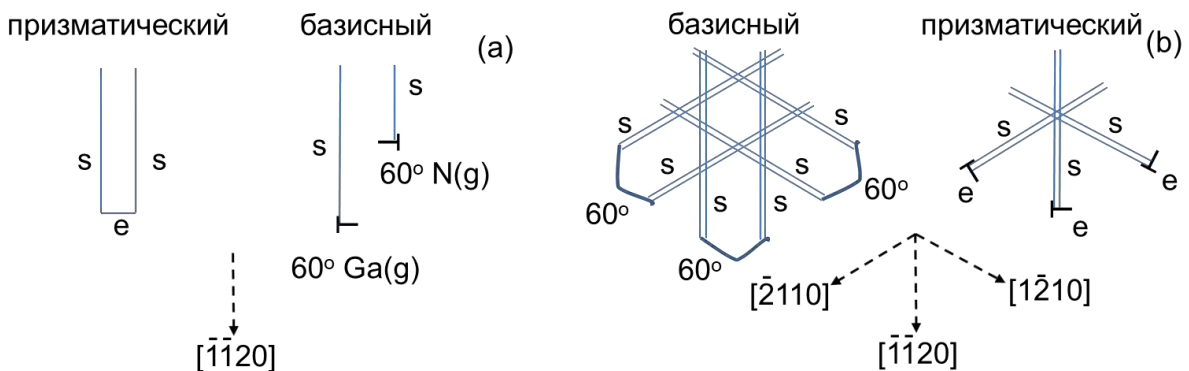


Рисунок 4.3 – Модель распространения введенных в a -плоскость нитрида галлия дислокаций в ориентировке вырезанных ламеллей: (a) - ($1\bar{1}00$), (b) – (0001); символы s и e указывают винтовые и краевые дислокации соответственно; пунктирные линии со стрелками – кристаллографические направления.

Спектры катодолюминесценции, записанные в 7 разных точках, отмеченных на рис. 4.2, приведены на рисунке 4.4. В области без дислокаций полоса NBE имела центр в 3,47 эВ при 12 К (отмечено серой пунктирной линией на графиках) без разрешенной тонкой структуры. Также она была значительно шире, ~ 70 мэВ, чем для низкоомного нитрида галлия, ~ 20 мэВ [12], что, вероятно, объясняется присутствием двух линий L_1 (3,46 эВ) и L_2 (3,45 эВ), связанных с легированием железом [123]. В дислокационной сетке пик NBE испытывал красное смещение на 20-70 мэВ, что указывает на растягивающие напряжения.

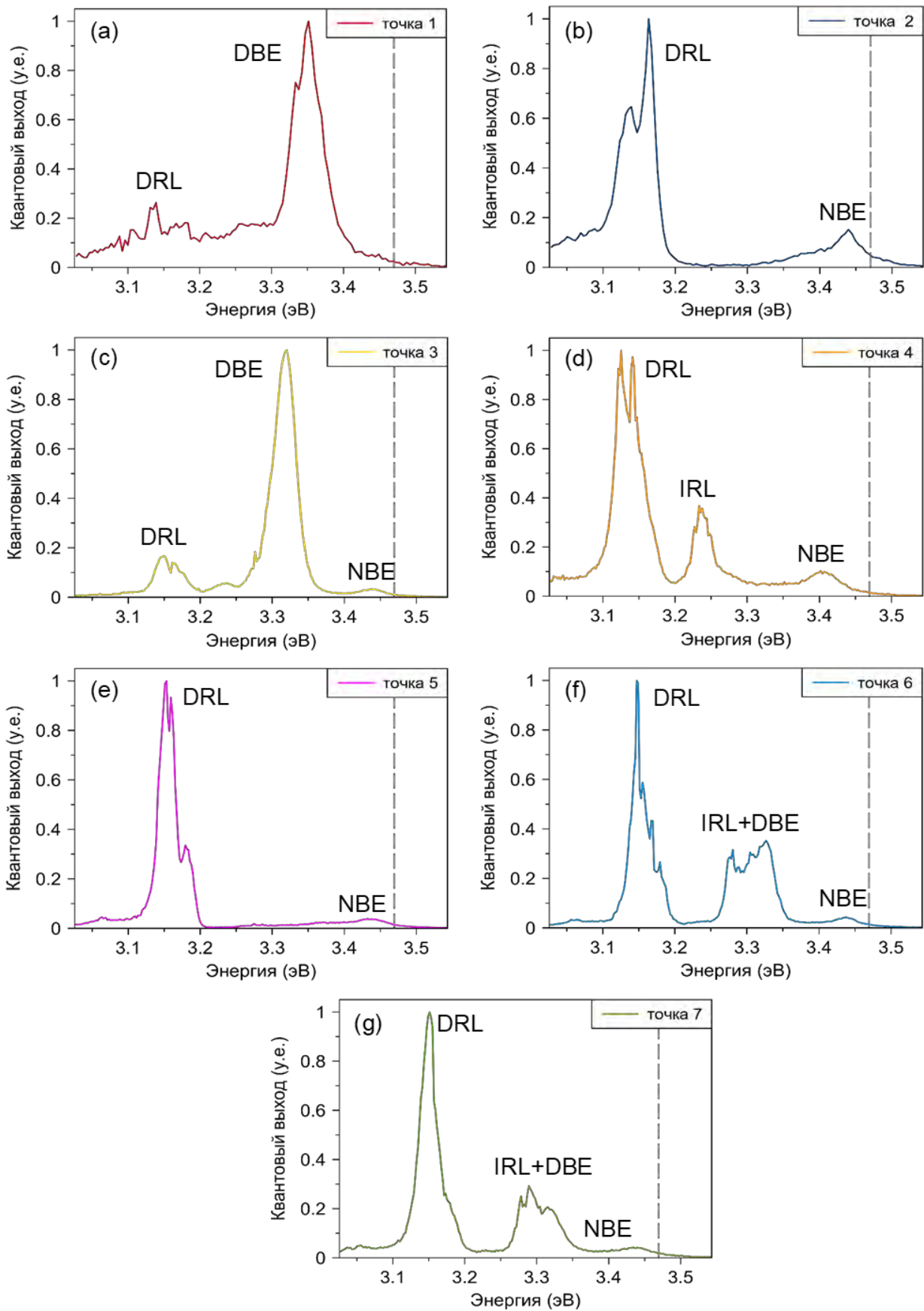


Рисунок 4.4 – Спектры катодолуминесценции, записанные вблизи уколов индентора с нагрузками 500 мН (a,b), 50 мН (c,d) и 20 мН (e,f,g) в точках, показанных на рисунке 4.2; серая пунктирная вертикаль соответствует центру пика NBE в зоне без введенных дислокаций в 3,47 эВ при 12К. (12 К, 10 кВ)

В наиболее яркой части контраста от введенных дислокаций вблизи укола с нагрузкой 500 мН (рис. 4.2 a,d) преобладала полоса в диапазоне 3,1–3,2 эВ с более или менее разрешенной тонкой дуплетной структурой, подобно синему графику на рис. 4.4b для точки 2, отмеченной на рис. 4.2d. Красный график на рис. 4.4a показывает спектр люминесценции из менее интенсивной области, записанный в точке 1 на рис. 4.2d. На нем сигнал между 3,1-3,2 эВ только незначительно превышает шум, а на графике основным является пик с центром в 3,351 эВ.

Спектры катодолюминесценции на рис. 4.4 c,d были записаны в точках 3 и 4 на люминесцирующих полосах вблизи укола индентора с нагрузкой 50 мН (рис. 4.2e). На этих двух спектрах хорошо видны и разрешены между собой три характеристические полосы, связанные с введенными дислокациями. На обоих спектрах есть дуплетная полоса в диапазоне 3,1-3,2 эВ, подобная наблюдаемой на спектре 4.4b. Спектр с желтым графиком на рис. 4.4c подобен спектру на рис. 4.4a, но на нем более интенсивная полоса в диапазоне 3,1-3,2 эВ, и однозначно различимо LO-фонное повторение в 3,227 эВ одиночного пика в 3,317 эВ. Оранжевый спектр на рис. 4.4d отличается от предыдущих наличием полосы с центром в 3,235 эВ, смещенной по спектральному положению относительно как дуплетной полосы, так и одиночного пика на спектрах на рис. 4.4 a,c.

Дуплетную полосу между 3,1 и 3,2 эВ достаточно легко идентифицировать как DRL, связанную с прямолинейными участками расщепленных введенных *a*-винтовых дислокаций, по ее положению, постоянному расщеплению в ~ 30 мэВ, которое будет сохраняться и в других спектрах, записанных в этом образце (что продемонстрировано на рисунке 4.5.), а также соответствию ярким линейным контрастам на монохроматической карте 4.6a. Указанные свойства были характерны ей как в предыдущих исследованиях люминесценции введенных дислокаций в n-GaN, описанных в разделе 1.2.6, так и в оригинальных исследованиях этой работы в главе 3.

Определение и обоснование выделения двух других пиков отдельно менее однозначное. В низкоомном образце в исследованиях СЭМ-КЛ (раздел 3.2) диапазон IRL был по ширине примерно 0,1 эВ (между 370 и 380 нм), а, судя по спектрам на рис. 4.4 a,c,d, диапазон полос отличных от DRL составляет по ширине практически 0,2 эВ (3,2-3,4 эВ), при этом одиночный пик на рис. 4.4 a,c по спектральному положению ближе к NBE, а на рис. 4.4 d - к DRL. Как было показано в главе 3, диапазоны полос IRL и DBE действительно перекрываются, при этом качественным отличием является интенсивность LO-фонного повторения относительно самой полосы, которая в случае DBE минимум в 2 раза меньше. Для спектров на рис. 4.4 a,c есть возможность оценить интенсивность LO-фонного повторения, она, при вычитании фона, составляет приблизительно 5 %, что немного больше чем в спектрах

для полосы DBE, полученных Albrecht et al. [7] методом фотолюминесценции (~4%, оценённой нами из соотношения пиковых значений) и спектрах СПЭМ КЛ в разделе 3.4.4 (среднее значение ~3,5 %), но с другой стороны в спектрах, проанализированных как методом СПЭМ КЛ (раздел 3.4), так и СЭМ-КЛ (раздел 3.2) интенсивность фоновое повторения IRL составляла в среднем для обеих компонент IRL-L и IRL-H не менее 10% от интенсивности самой полосы. Видимо, чуть большее значение на спектрах 4.4 а,с связано с меньшим пространственным разрешением метода СЭМ-КЛ, что приводит к попаданию группы совершенных дислокаций в область генерации сигнала КЛ. К сожалению, для спектра 4.4d LO-фонное повторение одиночного пика приходится на диапазон DRL, и на других спектрах с этим пиком такая же ситуация. Таким образом, по описанным фактам одиночный пик на спектрах 4.4 а,с был приписан полосе DBE, а на спектре 4.4d - IRL. Если оценить разницу между положением DBE и IRL относительно NBE, то она составит между NBE и IRL ~165 мэВ, а между NBE и DBE - ~115 мэВ, то есть между IRL и DBE она порядка 50 мэВ (рис. 4.5).

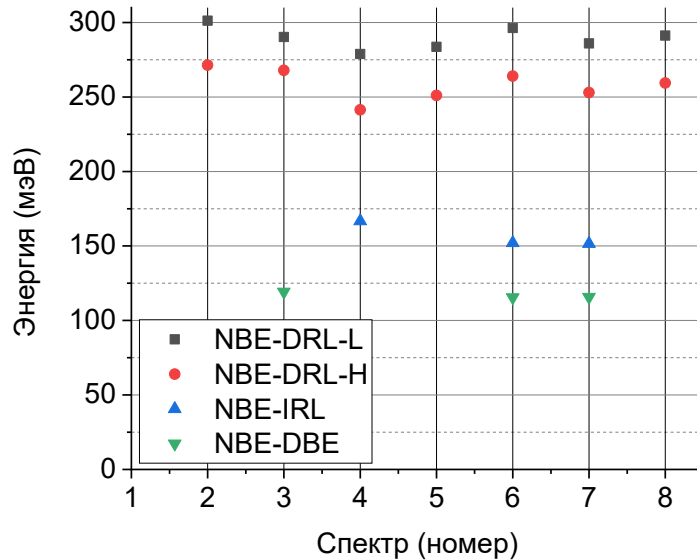


Рисунок 4.5 – Спектральное положение определенных полос дислокационной люминесценции DRL (обеих компонент), IRL (центра полосы) и DBE относительно NBE. Нумерация спектров совпадает с рис. 4.2 и 4.4, на 1 спектре (рис. 4.4а) не определяется положение NBE – поэтому данных нет, а сам 8 спектр не приведен в тексте. (12 К, 10 кВ)

Спектры катодолюминесценции на рис. 4.4е-г были записаны вблизи укола индентора с нагрузкой 20 мН в точках 5-7, отмеченных на рис. 4.2f. Спектр, записанный в точке 5 (рис. 4.4е), содержит только полосы NBE и DRL, тогда как спектры в точках 6 и 7 (рис. 4.4 f,g) показывают впервые все три полосы дислокационной люминесценции вместе на одном спектре. Позиция NBE на всех трех спектрах совпадает, указывая на одинаковые и сравнительно низкие значения механического напряжения. Несмотря на то, что полосы IRL и DBE перекрывают друг друга, разница в ~50 мэВ между их центрами хорошо видна (рис. 4.5). Таким образом, можно заключить, что протяженные дефекты, ответственные за все три

полосы могут находиться вблизи на участке, близком по размерам к области генерации электронно-дырочных пар, создаваемой облучением электронным пучком (раздел 2.2.2) с энергией в 10 кВ, что примерно 200 нм для нитрида галлия. Следовательно, их можно одновременно наблюдать в одном образце в поле зрения СПЭМ.

Стоит отметить отличие полос дислокационной люминесценций в спектрах, записанных для полуизолирующего GaN:Fe в этой главе, от низкоомного GaN в главе 3. Все полосы имеют дополнительные компоненты, отличающихся по спектральному положению на 0,01 и 0,02 эВ от наиболее интенсивных пиков в полосе – вероятное объяснение следует из соответствия этого отстояния положению двух дополнительных полос L_1 и L_2 , связанных с легированием железом и указанных выше, то есть это переходы с основного уровня дефекта на них. Подробно это свойство здесь не рассматривается, так как не удалось разрешить на компоненты саму полосу NBE. С другой стороны, это немного затруднило оценку спектрального положения компонент полосы IRL, из-за чего на рис. 4.5 использовано положение ее центра.

Также на основании записанных спектров можно утверждать, что в полуизолирующем GaN, легированном железом, полоса DRL приходится на диапазон 3,10-3,23 эВ; IRL и DBE в целом образуют непрерывный диапазон 3,25-3,45 эВ, но видно, что немного более широкие пики IRL приходятся на 3,25 – 3,34 эВ, а более острые одиночные пики DBE на 3,30 – 3,45 эВ.

Рисунок 4.6 показывает спектрально разрешенные карты катодolumинесценции вблизи укола индентора с нагрузкой 500 мН. Карты на рис. 4.6а на энергии DRL (3.16 эВ) демонстрируют контрасты, расходящиеся от углов отпечатка индентора, где смещение материала и механические напряжения максимальные. Карта, записанная на энергии DBE (3.36 эВ), на рис 4.6с показывает с обеих сторон от индентора крыловидные контрасты. Симметрия формы этих контрастов относительно оси c [0001] позволяет предположить, что его источники должны скользить в призматической системе, где головные дислокации неполярные (рис. 4.3). С другой стороны, для интерпретации менее симметричной формы контраста DRL подойдет базисные полупетли с более подвижными головными дислокациями.

Монохроматическая карта на рис 4.6b, была записана приблизительно в центре полосы IRL, 3.31 эВ, но она не демонстрирует отдельные пятна, подобно картам КЛ в главе 3, а скорее повторяет карту на длине волны DBE (рис 4.6с). Наиболее вероятное объяснение связано с пространственным расположением (доказанных в главе 3) источников IRL - расширенных узлов и дислокаций. Дислокации, как показано на рис. 4.3 распространяются вглубь образца, при этом расщепление на частичные, а, следовательно, и образование расширенных узлов происходит в базисной плоскости, то есть дефекты упаковки в узлах вытянуты перпендикулярно плоскости индентирования a . При таком расположении, линии дислокаций

перекрывают узлы сверху и, следовательно, основной сигнал на монохроматических картах идет от дислокационных линий. Это утверждение косвенно подтверждается тем, что не удалось записать спектры, на которых интенсивность IRL значительно превышала бы интенсивность DRL и DBE, и, в принципе, выделить полосу IRL на спектрах удалось из-за большего ее отстояния по энергетическому положению от DBE относительно низкоомного GaN, где позиция DBE перекрывается с компонентой IRL-H (раздел 3.4).

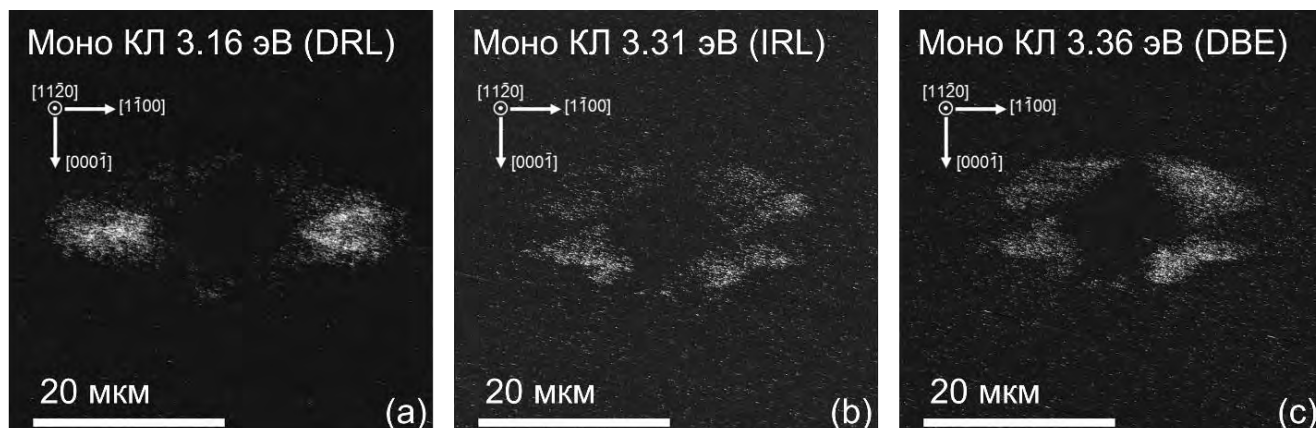


Рисунок 4.6 – Монохроматические карты катодолюминесценции, записанные вблизи укола индентора с нагрузкой 500 мН (рис. 4.2 а,d) при трех разных энергиях фотонов: DRL (а), IRL (b), DBE (с). (10 кВ, 12 К)

4.3 Исследование введенных дислокаций в СПЭМ

Первая ламель, $(1\bar{1}00)$, была вырезана с левой стороны (относительно изображения) от укола индентора с нагрузкой 500 мН, как показано синим прямоугольником на рис. 4.2d. С одной стороны, ее плоскость $(1\bar{1}00)$ перпендикулярна распространению дислокационных контрастов в КЛ и должна содержать части из зон DRL и DBE, выделенных по монохроматическим картам на рис. 4.6 а,с. С другой стороны, наблюдаемые в КЛ полосы дислокационной люминесценции указывают на то, что системы скольжения и тип дислокаций должен соответствовать расщепленным и нерасщепленным a -винтовым дислокациям. Следовательно, если предложенная модель распространения введенных дислокаций на рис. 4.3 должна быть действительной, то расщепление введенных дислокаций не произойдет в плоскости $(1\bar{1}00)$. Поэтому ламель была вырезана в такой ориентировке также для проверки этого утверждения.

Микрограмма СПЭМ ВФ на рисунке 4.7а показывает набор линий дислокаций параллельных направлению $[\bar{1}\bar{1}20]$, и перпендикулярных уколотой поверхности образца. Это изображение было записано в изначальной ориентировке образца в многолучевой геометрии,

поэтому появление белых теней у черных дислокационных линий связано с неотрегулированными дифракционными условиями. HAADF изображения на рис. 4.7 с,d демонстрируют, что вертикальные прямые дислокационные линии заканчиваются на изогнутых дислокациях, образуя полупетли в призматической системе скольжения.

На рис. 4.7b представлена та же область, что и на рис. 4.7а, только в определенных дифракционных условиях, при этом контрасты от линейных участков исчезли. Дифрактограмма, соответствующая этому изображению (вставка на рис. 4.7b), была решена в зоне $[1\bar{1}00]$ исходя из возможностей наклона держателя образца и ориентировки ламели относительно кристаллографических осей. На дифрактограмме три сильных отражения: нулевое (прямой пучок) и два с вектором дифракции $\vec{g} = \pm(0002)$, остальными отражениями можно пренебречь. Таким образом, это трех-лучевая геометрия $[124]$ и наблюдаемые контрасты формируются из наложения $+G$ и $-G$ изображений. Исходя из того, что $\vec{g} = \pm(0002)$ и вектор дислокационной линии $\vec{u} = [11\bar{2}0]$, можно установить, что вектор Бюргерса \vec{b} принадлежит плоскости (0001) . Существует двенадцать возможных ориентировок \vec{b} в плоскости (0001) . Если, вектор Бюргерса \vec{b} ориентирован вдоль дислокационной линии, тогда $g \cdot (b \times u)$ становится равным нулю для этих дифракционных условий и соблюдаются условия невидимости (раздел 2.1.2). Из геометрических соображений, в любой другой ориентировке векторное произведение $b \times u$ дает вектор, перпендикулярный плоскости (0001) потому что оба вектора \vec{u} и \vec{b} принадлежат этой плоскости, что приводит к ненулевому значению скалярного произведения $g \cdot (b \times u)$. Следовательно, только a -винтовые дислокации могли потерять полностью контраст в такой ориентировке. Дислокации, которые не исчезли на рис. 4.7b могут иметь расщепленное ядро или находиться в области, которая неидеально выставлена в дифракционные условия, показанные на вставке. В плоскости изображения также присутствует множество контрастов в виде пятен, которые являются фигурами искажения, связанными с релаксацией решетки в точках выхода дислокаций на поверхность ламели. В случае этой ламели, пятна состоят из двух: большого черного и более маленького белого (нижняя вставка на рис. 4.7b). Такой контраст характерен для выхода винтовых дислокаций $[91]$, которые должны быть a -винтовыми пересекающими поверхность под углом 60° . Распространение дислокаций в ламели $(1\bar{1}00)$ в призматической системе скольжения коррелирует с предложенной моделью на рис. 4.3а, что говорит о том, что расщепление дислокации можно будет пронаблюдать только в базисной плоскости.

Вторая ламель была вырезана параллельно (0001) , как показано на схеме на рис. 4.1 и как отмечено синим прямоугольником на вставке на рисунке 4.8а. На рис. 4.8а представлено обзорное изображение второй ламели в СПЭМ ВФ, на котором уколотая поверхность находится наверху и ориентирована перпендикулярно стрелке $[\bar{1}\bar{1}20]$, а отпечаток индентора

находится в верхнем правом углу. Хорошо различимы два дислокационных набора, распространяющихся в двух a -направлениях. Вблизи отпечатка индентора появляются вертикально-ориентированные дислокации (вдоль третьего a -направления), то есть перпендикулярно к поверхности (одна из этих дислокаций показана синими стрелками на рис. 4.8а), подобно дислокациям в первой ламели.

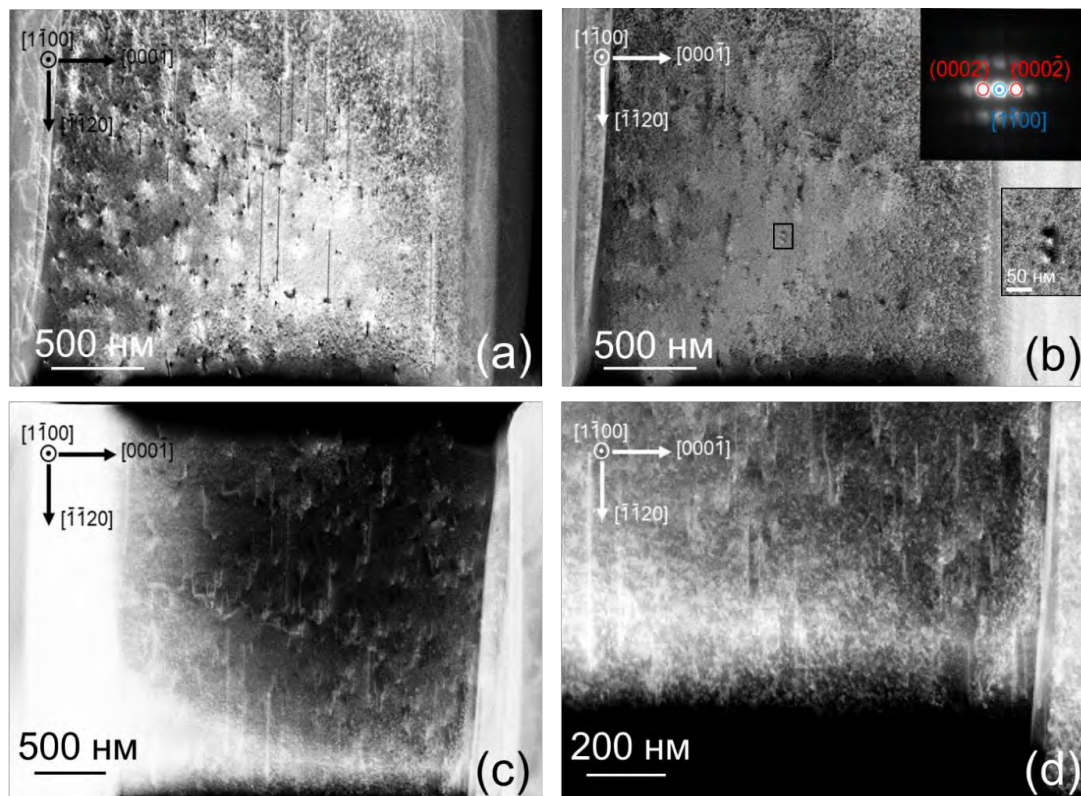


Рисунок 4.7 – (а) – изображение ламели ($1\bar{1}00$) в СПЭМ ВР в изначальной ориентировке; (б) – та же область, что в (а), в трех-лучевых условиях $[124]$ (дифрактограмма на вставке сверху) в зоне $[1\bar{1}00]$ с \vec{g} равными $\pm(0002)$; черный прямоугольник ограничивает область, показанную увеличенной на нижней вставке; (с) – изображение ламели ($1\bar{1}00$) в HAADF; (д) – увеличенное изображение дислокационных петель в нижней части (с). (300 К, 200 кВ)

Подробное рассмотрение контрастов от дислокаций на рис. 4.8а выявляет различие в структуре их ядер. Черные стрелки на левом краю рис. 4.8а указывают на одиночные узкие дислокационные линии, которые являются совершенными дислокациями. С другой стороны, дислокационный контраст под отметкой 1 отчетливо состоит из двух близкорасположенных черных дислокационных линий, разделенных светлой полоской, что еще лучше видно на увеличенном изображении этой области на рис. 4.8б. Это говорит о расщепленном характере ядра этой дислокации. Можно отметить, что расщепленные дислокации в принципе находятся вблизи отпечатка индентора, а совершенные на отдалении, где происходит релаксация остаточных деформаций. Подобное пространственное распределение полос DRL (расщепленные дислокации) и DBE (совершенные дислокации) показано на монохроматических картах на рис. 4.6.

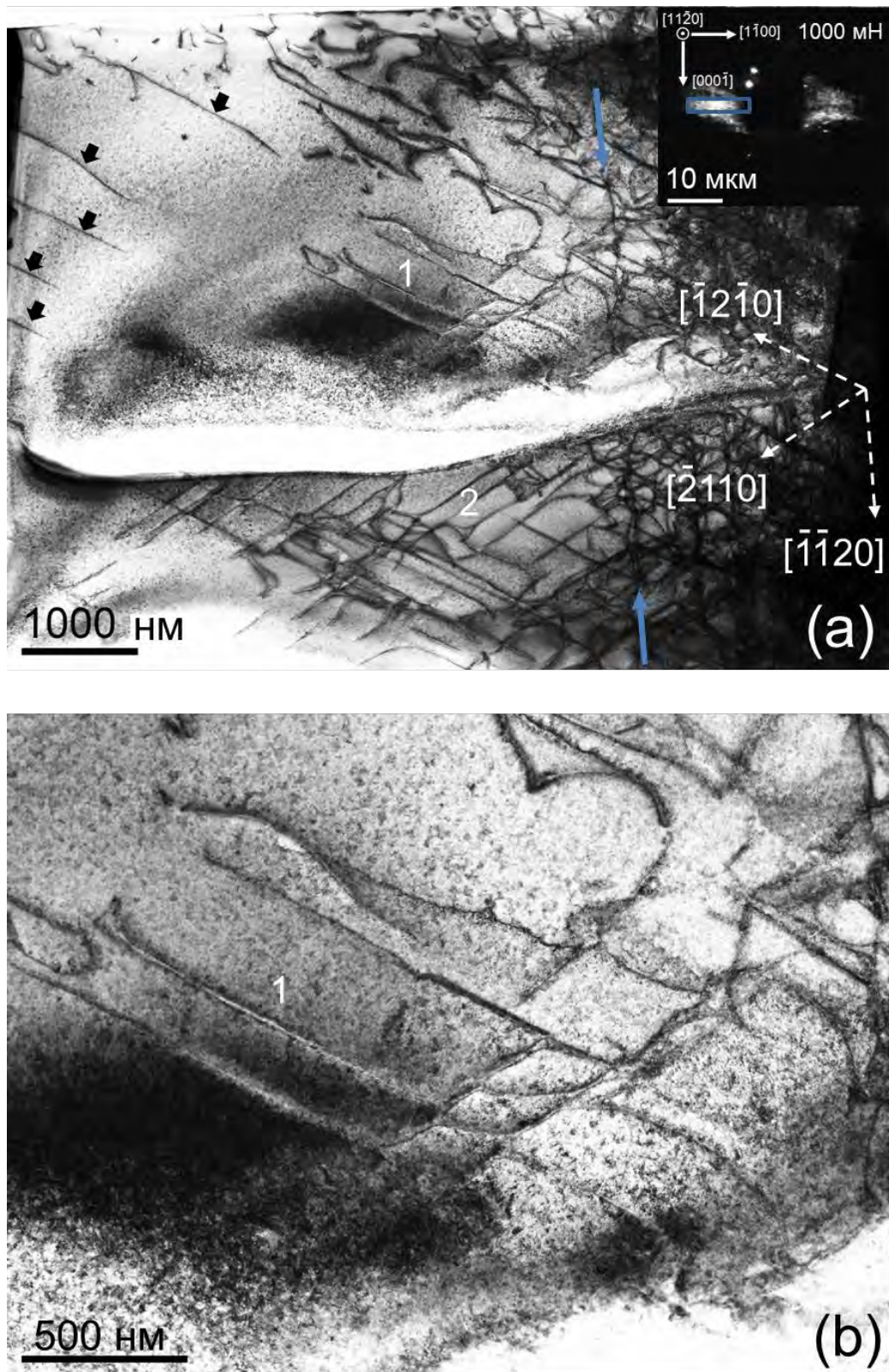


Рисунок 4.8 – (а) – изображение ламели (0001) в СПЭМ ВР, белые пунктирные линии со стрелками показывают кристаллографические направления; подпись 1 показывает расщепленную дислокацию; подпись 2 указывает область, проанализированную с помощью параметра $g \cdot b$ на рис. 4.9; Черные стрелки показывают совершенные дислокации вдали от укола индентора, синие – дислокацию, ориентированную подобно дислокациям на рис. 4.7; (б) – область вблизи подписи 1, записанная с большим увеличением в СПЭМ ВР. (300 К, 200 кВ)

На рис. 4.9а показано увеличенной область, отмеченная цифрой 2 на рис. 4.8а, она содержит расширенные узлы треугольной формы в точках пересечения дислокаций, с самым большим указанным зеленым квадратом в нижнем левом углу. Зеленый прямоугольник в верхней части рис. 4.9а указывает на расщепленную дислокацию, заканчивающуюся на обоих концах расширенными узлами. Эта особенность однозначно свидетельствует о том, что двойной контраст от дислокации не является артефактом построения изображения, а связан с постепенным увеличением ширины расщепления. Подобные структуры наблюдались ранее в уколотых образцах n-GaN [13; 14], и они могут образовываться только при расщеплении совершенных винтовых и 60° дислокаций *a*-типа. В результате такого расщепления могут образоваться краевые и 30° частичные дислокации Шокли (раздел 1.2.2). Определение типа дислокаций было проведено вблизи большого треугольного узла, отмеченного на рис. 4.9а с помощью параметров *g*.*b* и *g*.(*b**x**u*) (раздел 2.1.2).

Предварительный расчет возможных значений этих параметров был проведен с использованием геометрического определения скалярного и векторного произведения (произведение длин векторов на косинус или синус угла между ними, соответственно). Значение длин векторов Бюргерса \vec{b} даны в таблице 1.1 в разделе 1.2.2. Длина вектора дислокационной линии \vec{u} по определению [25]:

$$|\vec{u}| \equiv 1 \quad (4.1)$$

Используя формулу для межплоскостных расстояний в гексагональной системе координат [25; 91], длина вектора дифракции \vec{g} может быть рассчитана как:

$$|\vec{g}| = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{(h^2 + k^2 + hk)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (4.2)$$

, где *a* и *c* – параметры решетки, *hkl* – индексы Миллера.

Так как для анализа использовались только векторы \vec{g} базисной плоскости, и определяются векторы \vec{b} также базисной плоскости, то координатные индексы *l* и *w* по оси *c* равны нулю, и возможные длины вектора \vec{b} равны *a* или $a/\sqrt{3}$ (таблица 1.1)., при этом из геометрических соображений *g*.(*b**x**u*) будет всегда равно нулю, то есть контраст дислокаций зависит только от значения *g*.*b*, который можно рассчитать по упрощенной формуле:

$$g \cdot b = |\vec{g}| |\vec{b}| \cos(\vec{g} \wedge \vec{b}) = f \sqrt{\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk)} \quad (4.3)$$

, где *f* = 1 для $\vec{b} = 1/3 \langle 1\bar{2}10 \rangle$ и *f* = $1/\sqrt{3}$ для $\vec{b} = 1/3 \langle 01\bar{1}0 \rangle$. Полученные значения приведены в таблицах 4.1 и 4.2.

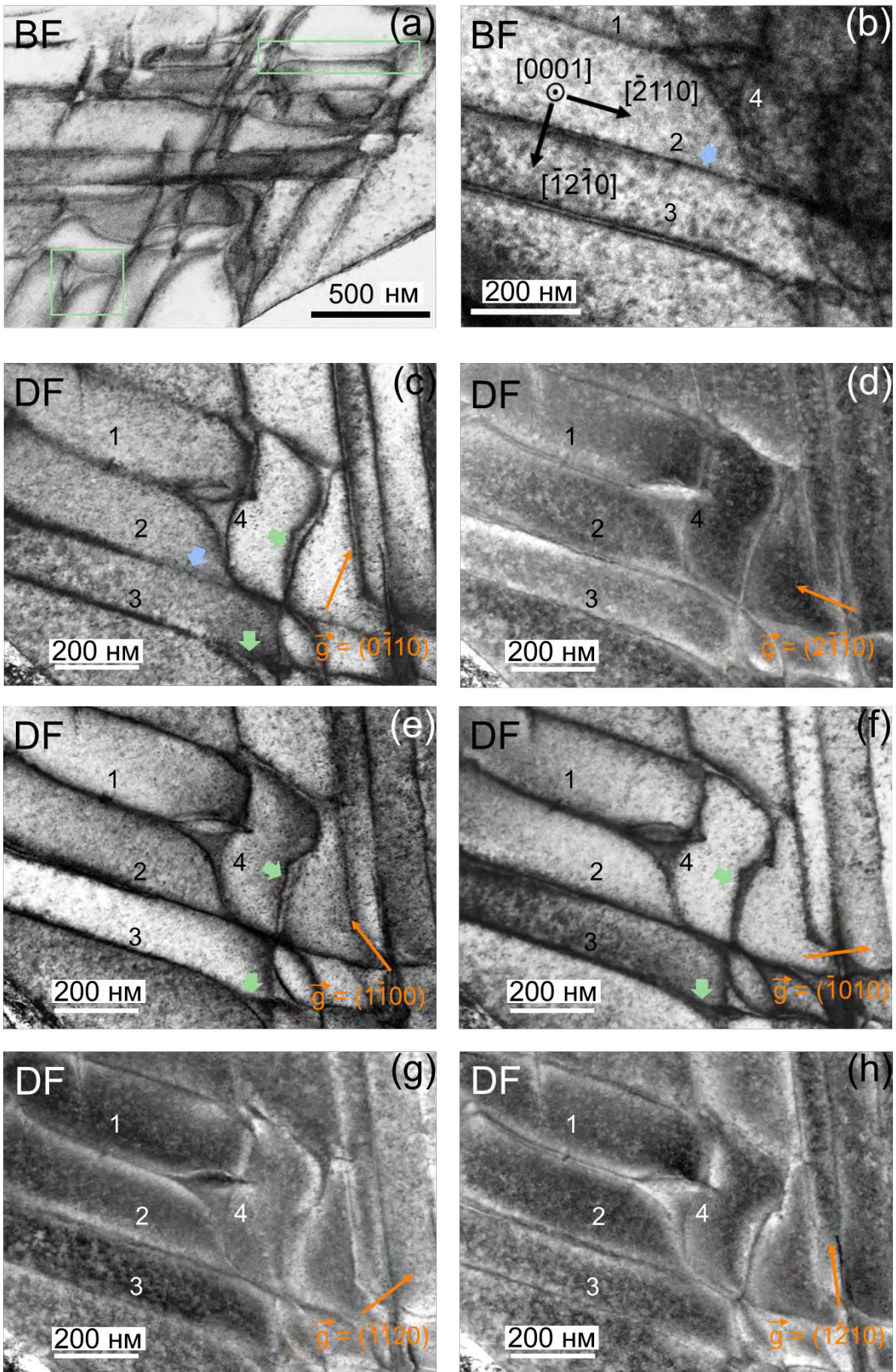


Рисунок 4.9 – Изображения СПЭМ BF (a,b) и DF (c-h), полученные при разных векторах \vec{g} . (300 K, 200 кВ)

Таблица 4.1 – Рассчитанные значения $g \cdot b$ для возможных совершенных дислокаций а-типа и соответствующие им углы.

| Тип дислокации | $\langle \vec{b} \rangle$ | $\{\vec{g}\}$ | $\vec{g} \wedge \vec{b}$ | g.b | $\vec{g} \wedge \vec{u}$ | |
|----------------------------|------------------------------------|---------------|--------------------------|---------|--------------------------|-------------|
| | | | | | винтовая | 60° |
| Совершенные винтовая и 60° | $\frac{1}{3}\langle 1-210 \rangle$ | {01-10} | 30° (150°) | ± 1 | 30° (150°) | 30° или 90° |
| | | | 90° | 0 | 90° | 30° |
| | | {1-210} | 0° (180°) | ± 2 | 0° (180°) | 60° |
| | | | 60° (120°) | ± 1 | 60° (120°) | 0° или 120° |

С другой стороны, значения $g \cdot b$ различается только между группами совершенных и частичных дислокаций, а внутри групп значения одинаковые для одинаковых \vec{g} и угла $\vec{g} \wedge \vec{b}$. Поэтому были также использованы углы $\vec{g} \wedge \vec{u}$ при анализе дислокаций в диапазоне от 0° до 120°. Из рассчитанных значений видно, что можно пронаблюдать погасание дислокаций: краевой Шокли, когда вектор \vec{g} параллелен \vec{u} , и совершенной винтовой, когда \vec{g} перпендикулярна \vec{u} (раздел 2.1.2).

Таблица 4.2 – Рассчитанные значения $g \cdot b$ для возможных частичных дислокаций а-типа и соответствующие им углы.

| Тип дислокации | $\langle \vec{b} \rangle$ | $\{\vec{g}\}$ | $\vec{g} \wedge \vec{b}$ | g.b | $\vec{g} \wedge \vec{u}$ | |
|-------------------------------------|------------------------------------|---------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|-------------|
| | | | | | Sh.-30° | Sh.-краевая |
| Частичные 30° и краевая Шокли (Sh.) | $\frac{1}{3}\langle 01-10 \rangle$ | {01-10} | 0° (180°) | $\pm \frac{2}{3}$ | 30° | 90° |
| | | | 60° (120°) | $\pm \frac{1}{3}$ | 30° или 90° | 30° |
| | | {1-210} | 30° (150°) | ± 1 | 0° или 60° | 60° |
| | | | 90° | 0 | 60° (120°) | 0° |

В СПЭМ ВФ изображении на рис. 4.9b три параллельные дислокации вдоль $[\bar{2}110]$, отмеченные цифрами 1,2,3, имеют разные виды контраста: у 1 одна размытая линия, у 2 один

сегмент с двойным контрастом, а другой с одиночным (отмечен маленькой стрелкой), и у 3 – двойной контраст. Микрограммы на рис. 4.9с-h записаны при разных векторах \vec{g} , которые варьировались методом selected area diffraction technique, SA(E)D [91], пучок равномерно распределяется по отражениям на дифрактограмме, выставленной в центр зоны, и затем отдельные отражения выбираются селективной апертурой, что дает вектор \vec{g} из центра зоны в это отражение. На рис. 4.9с вектор \vec{g} перпендикулярен линиям дислокаций, и сегменты с одиночным контрастом у 1 и 2 теряют его, что указывает на a -винтовой тип дислокаций. На рис. 4.9d \vec{g} параллелен дислокационным линиям и двойные контрасты у 2 и 3 сохраняются, что исключает краевые дислокации Шокли. Все три дислокации имеют наиболее сильный контраст на рис. 4.9е,f, где \vec{g} ориентирован под углом 30° к дислокационным линиям, что тогда исключает возможность им быть совершенными 60° , и с другой стороны, хорошо коррелирует с большими значениями $g \cdot b$ для частичных 30° -дислокаций Шокли, образующихся при расщеплении a -винтовых. Двойные контрасты 2 и 3 становятся слабее на рис. 4.9g,h, когда \vec{g} под углом 60° к линиям дислокаций, что соответствует нулевым значениям $g \cdot b$ для 30° -дислокации Шокли в расщепленном наборе (на одном рисунке для одного из двойных контрастов, на другом – для второго).

Если дислокация, отмеченная как 1, - совершенная винтовая с $\vec{b} \frac{1}{3} [\bar{2}110]$, тогда в узле, отмеченном цифрой 4, она расщепляется на две частичные 30° -дислокации Шокли с \vec{b} равным $\frac{1}{3} [\bar{1}010]$ и $\frac{1}{3} [\bar{1}100]$. Это подтверждается сравнением изменения их контраста на рис. 4.9с-h со значениями $g \cdot b$ в таблице 4.2.

На рис. 4.9с \vec{g} ориентирован под углом 60° и 120° к предложенным векторам \vec{b} частичных дислокаций, и можно видеть, что их контраст слабее, чем от третьей дислокации образующей узел. На рис. 4.9е,f поочередно у одной дислокации сильный, а у другой слабый контраст, когда \vec{g} параллельно или под углом 60° к предложенным векторам \vec{b} . На рис. 4.9g,h, где \vec{g} поочередно перпендикулярен к предложенным \vec{b} , контраст от одной дислокации исчезает совсем, а другая имеет слабый.

На рис. 4.9с,e,f контраст внутренней части узла 4 (то есть дефекта упаковки заключенного в нем) меняется от черного к белому вместе с двумя участками показанными маленькими зелеными стрелками. Верхний участок — это сильно изогнутая расщепленная дислокация, а нижний – часть двойного треугольного расширенного узла. Сходства изменения их контраста указывает на то, что в них заключен один тип дефекта упаковки, который можно определить. Так как отсутствуют линии муара, то вектор \vec{R} дефекта упаковки принадлежит плоскости изображения (0001), и контраст от дефектов упаковки белый и наиболее сильный

при \vec{g} ($0\bar{1}10$), то есть $\vec{R} - 1/3 [0\bar{1}10]$, что дает тип дефекта упаковки I_2 (таблица 1.2 и раздел 2.1.3), который и должен образовываться при расщеплении винтовых дислокаций a -типа [64].

Подводя итоги анализа, можно заключить, что сегменты с одиночными контрастами у дислокаций 1 и 2 – a -винтовые, а сегменты с двойным контрастом связаны с их расщеплением на частичные 30° -дислокации Шокли, которые могут образовывать расширенные узлы. Таким образом, структура ядра дислокаций может изменяться в микромасштабе вдоль одной дислокационной линии, что объясняет возможность наблюдения всех трех характеристических люминесцентных полос DRL, IRL и DBE в одной точке записи спектра, как на рис. 4.4 f,g, так как поле зрения ПЭМ на рис. 4.9 примерно соответствует области генерации сигнала катодолюминесценции (раздел 2.2.2).

Наконец, нужно отметить, что измеренная ширина расщепления дислокаций была 10 нм, а линейный параметр расширенных узлов – 30-50 нм, что практически в два раза больше, чем для уколов в базисной плоскости низкоомного n-GaN (5 и 15 нм [12]). Несмотря на сосуществование с совершенными дислокациями, этот факт может быть объяснен значительно большей механической нагрузкой при индентировании a -плоскости и сохраняющимися остаточными напряжениями.

4.4 Расщепление дислокаций и силы Кулона между частичными дислокациями в нитриде галлия

Результаты ПЭМ в разделе 4.3 демонстрируют впервые расщепление a -винтовых дислокаций в полуизолирующем нитриде галлия, легированном железом, что сопровождается полосой DRL в люминесценции, наблюдаемой ранее только в низкоомных n-GaN образцах [12]. Также мы пронаблюдали введенные совершенные дислокации в ПЭМ (и соответствующую полосу DBE в катодолюминесценции) вдали от отпечатка индентора в области наименьших остаточных упругих деформаций. Это согласуется с предыдущими результатами по полуизолирующим образцам нитрида галлия [7], легированным железом, и говорит о том, что устойчивой конфигурацией ядра в таких кристаллах в недеформированном состоянии является совершенное ядро. Ранее в [12] было предложено, что такая конфигурация может объясняться электростатическим притяжением между заряженными галлиевым и азотным ядрами частичных 30° -дислокаций Шокли, достаточным для предотвращения расщепления вызванного силами упругого отталкивания.

В отсутствие электрических зарядов равновесие при расщеплении определяется балансом между силой¹¹ отталкивания частичных 30°-дислокаций Шокли [25]:

$$F_{elastic} = \frac{\mu b_p^2}{8\pi r} \frac{2-3\nu}{1-\nu} \equiv \frac{A_{elastic}}{r} \quad (4.4)$$

и силой притяжения – энергией дефекта упаковки $I_2 \gamma_{I_2}$. Здесь b_p – вектор Бюргерса частичных дислокаций, μ и ν – модуль сдвига и коэффициент Пуассона, r – расстояние между частичными дислокациями.

Притягивающая сила Кулоновского взаимодействия между двумя одинаково, но противоположно заряженными параллельными линиями на расстоянии r определяется по формуле:

$$F_C = \frac{(qn_l)^2}{2\pi\epsilon\epsilon_0 r} \equiv \frac{A_C}{r} \quad (4.5)$$

, где n_l – линейная плотность заряда в единицах элементарного заряда, q ; ϵ и ϵ_0 – относительная и абсолютная диэлектрическая проницаемость. С учетом этой силы равновесие при расщеплении можно определить, как:

$$\Delta = \frac{A_{elastic} - A_C}{\gamma} \quad (4.6)$$

Расщепление исчезнет в независимости от значения γ , когда числитель этого выражения равен нулю, то есть, когда электростатическое притяжение полностью компенсирует упругое отталкивание. Предпримем некоторую численную оценку верхнего значения соответствующей линейной плотности заряда:

$$\begin{aligned} F_C &= F_{elastic} \\ \frac{(qn_l)^2}{2\pi\epsilon\epsilon_0} &= \frac{\mu b_p^2}{8\pi} \frac{2-3\nu}{1-\nu} \\ n_l &= \frac{b_p}{2q} \sqrt{\mu\epsilon\epsilon_0 \frac{2-3\nu}{1-\nu}} \end{aligned} \quad (4.7)$$

Беря для нитрида галлия значения: $a=3,19 \text{ \AA}$, $b_p = a/\sqrt{3}$, $\mu= 120 \text{ ГПа}$ $\nu = 0,26$, $\epsilon = 9,5-10$ - получим:

$$n_l \approx 0,77/a \quad (4.8)$$

, то есть заряда в 0,77 электронов на атом достаточно, чтобы скомпенсировать полностью упругое отталкивание между частичными дислокациями без участия энергии дефекта

¹¹ $F_{elastic}$ и F_C рассматриваются для отрезка дислокации единичной длины.

упаковки. Размер заряда для частичных дислокаций не определялся ни теоретически, ни экспериментально. С другой стороны, это величина должна быть близкой по значению к передаче заряда в 0,56 электронов от атомов Ga к N, рассчитанное в [125] для объемных кристаллов GaN со структурой вюрцита. Как было отмечено ранее в 1.1.4 и 1.2.5 для энергии дефекта упаковки, эти расчеты также сталкиваются с неоднозначностью определения модулей сдвига, как указано в [67] для GaN они варьируют от 24 ГПа до 120 ГПа. Мы использовали наибольшее для определения верхнего предела значения заряда, чтобы быть уверенными, что оно достижимо.

Такое предположение могло бы объяснить отсутствие расщепления дислокаций в полупроводящих образцах без деформаций. В материалах с низким электрическим сопротивлением, в присутствии свободных электронов, происходит их захват на уровне дефекта упаковки и заряженных частичных дислокаций, что компенсирует полностью неподвижные заряды частичных дислокаций и происходит расщепление.

В механически напряженном кристалле обе частичные дислокации подвержены влиянию дополнительных сил F_1 и F_2 , связанных с внешним касательным напряжением τ , которое отражает механическое напряжение в плоскости скольжения параллельно полному вектору Бюргерса \vec{b} . Размер этих сил в общем случае различен, при этом их разность считается пропорциональной τ

$$F_1 - F_2 = fb\tau \quad (4.9)$$

, где f – геометрический фактор. Ширина расщепления под внешним сдвиговым напряжением согласно [126] зависит не только от f , но также от подвижности частичных дислокаций $\alpha = \mu_2/\mu_1$:

$$\Delta(\tau) = \frac{\Delta_0}{1 + \{f - (1 - \alpha)/(1 + \alpha)\} b\tau / 2\gamma} \quad (4.10)$$

, что указывает на то, что можно создать такие условия пластической деформации, при которых ширина расщепления увеличится, даже если частичные дислокации подвержены действию равных сил. Подвижность 60° полярных дислокаций галлиевого и азотного набора (gGa, gN) отличается друг от друга [127]: gGa намного более подвижный набор, что следует из разных длин скольжения дислокаций при укалывании поверхности $(10\bar{1}0)$ [12]. Можно предположить, что подобным свойством обладают и частичные дислокации при расщеплении a -винтовой, но исследования ПЭМ высокого разрешения [83] показали противоположную ситуацию с движением gN частичной Шокли в сторону gGa с уменьшением ширины дефекта упаковки во время рекомбинационно усиленного скольжения дислокаций. Тем не менее, присутствие расщепленных дислокаций в полуизолирующем кристалле нитрида галлия,

легированного железом в нашем случае, можно объяснить достаточно большим остаточным напряжением, создаваемым аморфной областью под уколком индентора, и также геометрией направлений введенных дислокаций, которые распространяются вглубь образца, что приводит к сравнительно небольшой релаксации деформаций по сравнению с распространяющимися параллельно поверхности.

Присутствие больших остаточных деформаций в изученном кристалле отражается в значительном красном сдвиге NBE, достигающим 70 мэВ. Несмотря на то, что компоненты тензора деформации под уколком неизвестны точно, для грубой оценки остаточных деформаций можно взять типичную величину константы деформационного потенциала в 5 эВ [128]. Рассчитанная таким путем деформация порядка 1% и соответствует растягивающему напряжению - 1 ГПа. Это приблизительно 20% от напряжения от вдавливаемого индентора с нагрузкой в 5 ГПа, при ее распределении по поверхности отпечатка.

4.5 Выводы к главе 4

В главе 4 были представлены и обсуждены результаты изучения введенных микроиндентированием дислокаций в *a*-поверхность полуизолирующего GaN, легированного железом (GaN:Fe), комбинацией методов СЭМ-КЛ, ПЭМ, СПЭМ и СПЭМ КЛ, по результатам которых можно сформулировать следующие общие выводы:

- 1) впервые в GaN:Fe на дислокациях, введенных при укалывании индентором Викакса *a*-поверхности, обнаружены спектральные полосы DRL и IRL ранее наблюдаемые только в низкоомном n-GaN.
- 2) Впервые в GaN:Fe, обнаружено расщепление введенных *a*-винтовых дислокаций с образованием расширенных треугольных узлов, как двойных, так и одиночных; при этом расщепленные и полные дислокации могут как находиться в непосредственной близости; так и быть пространственно разделены.
- 3) Показано, что в областях наибольших механических напряжений, создаваемых индентором в GaN:Fe, преобладающим типом являются *a*-винтовые дислокации с расщепленным ядром, а доминирующим в спектре КЛ- полоса DRL, а в областях с относительно небольшими напряжениями преобладающими являются дислокации с совершенным ядром и обнаруженная ранее другими авторами полоса DBE.
- 4) Предложен механизм, объясняющий различие в структуре ядер дислокаций в полярных материалах с различающейся концентрацией свободных электронов.

Согласно этому механизму, устойчивая конфигурация ядра a -винтовых дислокаций определяется балансом кулоновского и упругого взаимодействия между частичными дислокациями: в случае низких концентраций свободных носителей заряда и в отсутствие внешних механических напряжений – она соответствует полной дислокации, в при высоких – всегда расщепленной.

Основные результаты и выводы

Дислокационная люминесценция в гексагональном GaN – это несколько отличающихся полос в диапазоне 3,1 - 3,4 эВ, происхождение которых было приписано разным механизмам. Если полосы, связанные непосредственно с дислокационными линиями (DBE, DRL) – были подробно описаны в предыдущих работах, то полоса, характеризующая точки пересечения дислокаций (IRL), оставалась неизученной. С другой стороны, вопрос соотношения между различными механизмами дислокационной люминесценции в кристаллах GaN разных типов проводимости также оставался открытым.

Первый этап защищаемой работы был посвящен изучению структуры ядер введенных дислокаций в низкоомных образцах n-GaN методом ПЭМ:

- 1) был предложен и воплощен воспроизводимый метод создания тонких областей, содержащих практически весь объем введенных дислокаций и пригодных для исследования в ПЭМ; он заключался в нанесении регулярной (70 мкм) сетки уколов 6×6 на базисную поверхность (0001) нитрида галлия, и затем постепенного утонения ее со стороны сапфировой подложки сначала грубым снятием сапфира с помощью шлифовки, а затем созданием лунки и полировкой с помощью ионов аргона;
- 2) было доказано, что прямолинейные участки введенных дислокаций являются винтовыми a -типа; и что они могут расщепляться на частичные 30° -дислокации Шокли с образованием дефекта упаковки I_2 ;
- 3) продемонстрировано, что в местах пересечения введенных дислокаций образуются расширенные узлы, также содержащие дефект упаковки I_2 , ограниченный частичными дислокациями; расширенные узлы имеют треугольную форму, бывают одиночными и двойными, а их геометрические параметры сильно варьируют.

Расширенные узлы являются более крупными относительно расщепленных дислокаций участками дефекта упаковки I_2 , а, следовательно, и квантовой ямой кубической фазы, и поэтому было предположено, что они должны иметь люминесцентные свойства, которые определяются их геометрическими параметрами.

На втором этапе были проведены исследования этих сеток уколов методом гиперспектрального картирования в КЛ, которые дали первые результаты по спектральным свойствам полосы IRL и было показано, что:

- 1) в диапазоне IRL контраст в люминесценции представлен пятнами разного размера;
- 2) спектральное положение и форма люминесцентной линии IRL являются изменчивыми;

- 3) спектральное положение IRL синхронно с линией зон-зонного излучения смещается в красную сторону с уменьшением механического напряжения;
- 4) для некоторых пятен наблюдается дублетная спектральная структура с непостоянной между ними шириной расщепления компонент.

Таким образом, полоса IRL по свойствам подобна излучению группы самоорганизованных квантовых точек различных размеров. Поэтому было предположено, что вариации спектральных характеристик связаны с попаданием групп источников IRL в области генерации электронно-дырочных пар, при этом люминесценция, связанная с конкретным из них будет определяться его геометрическими параметрами.

На третьем этапе были проведены эксперименты в СПЭМ-КЛ, мотивацией для которых стала корреляция между структурными особенностями расширенных узлов в ПЭМ и спектральными свойствами полосы IRL в КЛ, которая требовала прямых доказательств. Также параллельно было установлено, что полоса IRL, как и расширенные узлы, устойчивы к длительному облучению электронами высоких энергий, что указывало на то, что в экспериментах СПЭМ-КЛ не произойдет быстрая деградация как структуры, так и сигнала КЛ. Были получены следующие результаты:

- 1) источником люминесценции в диапазоне IRL действительно являются расширенные дислокационные узлы;
- 2) отдельный узел в спектре характеризуется двумя компонентами IRL: низко и высокоэнергетической IRL-L и IRL-H, соответственно;
- 3) ширина расщепления компонент и наличие тонкой структуры являлись достаточно нерегулярными от узла к узлу;
- 4) IRL-L характеризуется более точно определяемым спектральным положением (меньшей дисперсией) и большим FWHM относительно IRL-H;
- 5) в узлах больших размеров преобладает по интенсивности компонента IRL-H, а в меньших - IRL-L;
- 6) IRL и полоса совершенных дислокаций DBE имеют смежные спектральные диапазоны, но отличаются по интенсивности фоновое повторения, которое в случае DBE меньше 5% от основного пика, а у IRL в среднем 10%.

Дублетную структуру IRL было предложено объяснить через два оптических перехода, возможных для структуры расширенного узла. По описанным свойствам IRL-H логично ассоциировать с переходом внутри квантовой ямы, создаваемой дефектом упаковки, интенсивность которого зависит от площади узла. Тогда IRL-L соответствует состояниям, возникающими на линиях частичных дислокаций, то есть переходам между уровнем дефекта упаковки и частичной дислокацией. Это с одной стороны объясняет меньшую дисперсию

спектрального положения IRL-L, а с другой стороны коррелирует с большим FWHM IRL-L относительно IRL-H, тем что частичные дислокации в составе узла имеют отличающиеся векторы Бюргера, и поэтому приводят к различающимся по амплитуде изгибам дна зоны проводимости.

На четвертом этапе исследования, имея описанные спектральные характеристики IRL и факт наблюдения DBE в низкоомных образцах n-GaN, внимание было уделено более подробному изучению люминесценции и структуры введенных дислокаций в полуизолирующем кристалле GaN, легированном железом. Ранее в таких кристаллах эксклюзивно наблюдалась только полоса DBE, связанная с совершенными дислокациями. Результаты проведенных СЭМ-КЛ и СПЭМ исследований следующие:

- 1) впервые наблюдаются все три полосы дислокационной люминесценции DRL, IRL и DBE как отдельно, так и на одном спектре, записанном в точке;
- 2) DBE была отделена от полосы IRL по низкой интенсивности LO-фонного повторения, а также по сохраняющемуся различию в спектральном положении с полосой IRL в 50 мэВ;
- 3) для укола с большой нагрузкой было продемонстрировано разделение на зоны с преобладающим сигналом DRL в области больших механических напряжений и DBE в области меньших;
- 4) впервые было показано расщепление введенных *a*-винтовых дислокаций на частичные с образованием расширенных узлов в GaN:Fe, а также их сосуществование с совершенными дислокациями в областях меньше области генерации сигнала КЛ; при этом в областях больших напряжений преимущественным было расщепленное ядро, а меньших – совершенное.

Таким образом, структурные особенности введенных дислокаций коррелируют со свойствами полос дислокационной люминесценции, ассоциируемых с ними. По этим результатам был предложен механизм расщепления дислокаций в полярных материалах, который установил соотношение между этими явлениями в материалах с разной концентрацией свободных носителей, что в свою очередь важно для понимания соотношения между механизмами дислокационной люминесценции в GaN.

Заключение

Диссертационная работа посвящена изучению люминесценции введенных *a*-винтовых дислокаций в гексагональном нитриде галлия. Основной целью работы было сопоставление спектральных особенностей полос дислокационной люминесценции и структуры люминесцирующих дефектов, что расширит академические знания об электронных свойствах дислокаций и связанных с ними дефектов. По итогам проведенных исследований можно сформулировать следующие основные результаты:

- 1) Разработана методика получения больших по площади тонких областей кристалла в продольной геометрии, которые содержат практически весь объем дислокаций, введенных индентированием его поверхности. Эти области пригодны для проведения структурных исследований методами просвечивающей электронной микроскопии. С помощью контроля толщины этой области удалось добиться получения сигнала катодлюминесценции в сканирующем режиме ПЭМ, что позволило выполнить прямое наблюдение люминесцентных свойств введенных дислокаций и связанных с ними дефектов;
- 2) Прямым наблюдением установлено: источником излучения в диапазоне люминесценции точек пересечения введенных дислокаций (3,27- 3,36 эВ, IRL) являются расширенные узлы, образующиеся при их пересечении. Узлы состоят из площади дефекта упаковки I_2 , которая ограничена частичными дислокациями. Спектральные характеристики IRL различаются в микро- и наномасштабах. В первом случае они определяются количеством и геометрией групп расширенных узлов, попавших в область генерации сигнала люминесценции. В наномасштабе люминесценция от отдельного узла характеризуется полосой, состоящей из двух компонент. Их ширина расщепления и относительная интенсивность отличаются между разными узлами. Была предложена модель двух оптических переходов на расширенных узлах: непосредственно внутри дефекта упаковки и с участием состояний частичных дислокаций. Также отмечен факт наблюдения заметно большей (до нескольких раз) интенсивности первого LO-фононного повторения полосы IRL относительно люминесценции совершенных *a*-винтовых дислокаций, который использовался для качественного анализа полос люминесценции.
- 3) *a*-винтовые дислокации, введенные в полуизолирующий GaN:Fe, характеризуются тремя полосами люминесценции. Первая дуплетная полоса в диапазоне ~3,10-3,23 эВ связана с прямолинейными участками расщепленных дислокаций (DRL). Вторая

полоса в диапазоне $\sim 3,25-3,35$ эВ соответствует образованию расширенных узлов расщепленных дислокаций (IRL). Полосы DRL и IRL, как и расщепление дислокаций, наблюдали впервые для полужолирующих кристаллов GaN. Третья полоса имеет смежный диапазон с IRL – $\sim 3,30-3,45$ эВ – и является люминесценцией прямолинейных участков совершенных дислокаций (DBE, dislocation bound exciton). Отличить DBE от IRL позволила установленная разница в интенсивности первого LO-фононного повторения и сохранявшееся различие в 50 мэВ в спектральном положении между центрами полос.

- 4) По результатам исследований предложен механизм расщепления a -винтовых дислокаций в полярных материалах с различающейся концентрацией свободных электронов. Согласно ему, устойчивая конфигурация ядра дислокаций определяется не только упругим, но и кулоновским взаимодействиями между частичными дислокациями. Также проведена примерная оценка влияния параметров деформации на расщепление дислокаций.

Несмотря на завершенность представленного исследования можно предложить дальнейшие направления изучения дислокационной люминесценции. Во-первых, полученные данные по геометрическим параметрам расщепленных дислокаций и их узлов можно использовать для расчета их влияния на электронную структуру (изгибы зон) с помощью теории функционала плотности (DFT), как это было сделано для совершенных дислокаций. Во-вторых, интерес представляет обнаруженная большая интенсивность первого LO-фононного повторения полосы IRL, что, вероятно, связано со свойствами квантовой ямы, возникающей из-за дефекта упаковки. Насколько нам известно, это явление не имеет строгого теоретического обоснования, но увеличенная интенсивность LO-фононного повторения люминесценции дефектов упаковки наблюдается повсеместно. В-третьих, последние эксперименты, проведенные группой Е.Б. Якимова, которые были посвящены изучению электрофизических свойств введенных a -винтовых дислокаций, показали локальное изменение типа проводимости в их области. Этот факт также требует теоретического обоснования и подтверждения в разных типах кристаллов GaN, так как к моменту публикации диссертационной работы подобное явление не наблюдалось в наших исследованиях.

Благодарности

Я выражаю искреннюю благодарность за постановку задачи исследования, помощь в планировании экспериментов и интерпретации их результатов, неоценимый вклад в написание работы научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Вывенко Олегу Федоровичу. Кроме того, хотел бы отметить творческую, но при этом серьезную среду в лаборатории Олега Федоровича, сложившуюся благодаря его примеру и исключительно компетентному коллективу, в котором мне удалось сформировать первые навыки научной работы.

Хотел бы выразить отдельную благодарность Олегу Медведеву за введение в тему исследования, обучение методу катодolumинесценции и помощь в интерпретации результатов.

За помощь в подготовке образцов, за проведение экспериментов и за консультации во время написания работы выражаю благодарность сотрудникам МРЦ «Нанотехнологии» и Лаборатории электронной и ионной микроскопии кафедры электроники твердого тела СПбГУ: Убийвовку Е.В., Михайловскому В.Ю., Данилову Д.В., Бондаренко А.С., Брюхановой В.В., Петрову Ю.В, Базлову Н.В., Лошаченко А.С. и Варыгину Е.В.

За nanoиндентирование, за предоставление оборудования пробоподготовки в свободное пользование и за проведение первых экспериментов методами просвечивающей электронной микроскопии выражаю благодарность сотрудникам Georg-August-Universität Göttingen IV Physical Institute: P. Saring, P.Peretzki, D. Tönnies, T. Westphal и Prof. Dr. M. Seibt.

За помощь в пробоподготовке, за проведение сложнейших экспериментов методом катодolumинесценции в просвечивающем электронном микроскопе и первичную обработку результатов хотелось бы поблагодарить сотрудников «Mikrostrukturzentrum» Otto von Guericke University Magdeburg: G. Schmidt, F. Bertram, S. Metzner, P. Veit, O. August и Prof. Dr. J. Christen.

Благодарен за помощь в решении проблемы с первичным механическим утонением образцов сотрудникам кафедры кристаллографии СПбГУ Сийдре Е.Н., Сийдре О.И., за проведение самого процесса утонения сотруднику «Геомодели» СПбГУ Кашкевич М.П.

Работа была поддержана грантами СПбГУ 11.65.40.2017, DFG 32363474, РФФИ 20-32-90114, G-RISC P-2017b-20 и T-2019a-9. Эксперименты были проведены на базе МРЦ «Нанотехнологии» СПбГУ, Georg-August-Universität Göttingen IV Physical Institute и «Mikrostrukturzentrum» Otto von Guericke University Magdeburg.

Список литературы

1. Belabbas I., Ruterana P., Chen J., Nouet G. The atomic and electronic structure of dislocations in Ga-based nitride semiconductors//Philosophical Magazine, 2006, Vol. 86, No. 15, P. 2241-2269.
2. Lähnemann J., Jahn U., Brandt O., Flissikowski T., Dogan P., Grahn H.T. Luminescence associated with stacking faults in GaN//Journal of Physics D: Applied Physics, 2014, Vol. 47, No. 42, P. 423001.
3. Reshchikov M.A., Morkoç H. Luminescence properties of defects in GaN//Journal of Applied Physics, 2005, Vol. 97, No. 6, P. 061301.
4. Usami S., Ando Y., Tanaka A., Nagamatsu K., Deki M., Kushimoto M., Nitta S., Honda Y., Amano H., Sugawara Y., Yao Y.-Z., Ishikawa Y. Correlation between dislocations and leakage current of p-n diodes on a free-standing GaN substrate//Applied Physics Letters, 2018, Vol. 112, No. 18, P. 182106.
5. Speck J.S., Rosner S.J. The role of threading dislocations in the physical properties of GaN and its alloys//Physica B, 1999, P. 9.
6. Vyvenko O., Bondarenko A. Crystal Lattice Defects as Natural Light Emitting Nanostructures in Semiconductors//Progress in Photon Science : Springer Series in Chemical Physics/ eds. K. Yamanouchi, S. Tunik, V. Makarov. – Cham: Springer International Publishing, 2019. – Vol. 119. – P. 405-436.
7. Albrecht M., Lymperakis L., Neugebauer J. Origin of the unusually strong luminescence of a -type screw dislocations in GaN//Physical Review B, 2014, Vol. 90, No. 24, P. 241201.
8. Huang J., Xu K., Fan Y., Wang J., Zhang J., Ren G. Dislocation luminescence in GaN single crystals under nanoindentation//Nanoscale Research Letters, 2014, Vol. 9, No. 1, P. 649.
9. Medvedev O.S., Vyvenko O.F., Bondarenko A.S. On the luminescence of freshly introduced a-screw dislocations in low-resistance GaN//Semiconductors, 2015, Vol. 49, No. 9, P. 1181-1186.
10. Medvedev O.S., Vyvenko O.F., Bondarenko A.S. Luminescence of a-screw dislocations in low-ohmic GaN//Journal of Physics: Conference Series, 2016, Vol. 690, P. 012008.
11. Medvedev O., Vyvenko O. Intersection Nodes of Basal Screw Dislocations as Luminous Quantum Dots in GaN//physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters, 2017, Vol. 11, No. 12, P. 1700297.
12. Medvedev O., Vyvenko O., Ubyivovk E., Shapenkov S., Bondarenko A., Saring P., Seibt M. Intrinsic luminescence and core structure of freshly introduced a-screw dislocations in n-GaN//Journal of Applied Physics, 2018, Vol. 123, No. 16, P. 161427.
13. Medvedev O.S., Vyvenko O.F., Ubyivovk E.V., Shapenkov S.V., Seibt M. Correlation of structure and intrinsic luminescence of freshly introduced dislocations in GaN revealed by SEM and TEM//STATE-OF-THE-ART TRENDS OF SCIENTIFIC RESEARCH OF ARTIFICIAL AND NATURAL NANOOBJECTS, STRANN-2018. – Moscow, Russia, 2019. – P. 040003.

14. Medvedev O.S., Vyvenko O.F., Ubyivovk E.V., Shapenkov S.V., Seibt M. Extended core structure and luminescence of a-screw dislocations in GaN//Journal of Physics: Conference Series, 2019, Vol. 1190, P. 012006.
15. Medvedev O., Albrecht M., Vyvenko O. Asymmetry of the Atomic Core Structure of Dissociated a-Screw Dislocation in GaN Probed by Polarization Optical Spectroscopy//physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters, 2019, Vol. 13, No. 9, P. 1900169.
16. Medvedev O., Albrecht M., Vyvenko O. Unusual Polarization Dependence of Dislocation-Related Luminescence in n-GaN//physica status solidi (a), 2019, Vol. 216, No. 17, P. 1900305.
17. Vergeles P.S., Yakimov E.B. Investigation of the Effect of Electron-Beam Irradiation on the Defect Structure of Laterally Overgrown GaN Films via the Induced-Current and Cathodoluminescence Methods//Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2018, Vol. 12, No. 5, P. 994-999.
18. Vergeles P.S., Orlov V.I., Polyakov A.Y., Yakimov E.B., Kim T., Lee I.-H. Recombination and optical properties of dislocations gliding at room temperature in GaN under applied stress//Journal of Alloys and Compounds, 2019, Vol. 776, P. 181-186.
19. Yakimov E.B., Vergeles P.S., Polyakov A.Y., Shchemerov I.V., Chernyh A.V., Vasilev A.A., Kochkova A.I., Lee I.-H., Pearton S.J. Dislocations introduced in n-GaN at room temperature cause conductivity inversion//Journal of Alloys and Compounds, 2021, Vol. 877, P. 160281.
20. Шапенков С.В. Структура ядра дислокаций и рекомбинационные свойства нитрида галлия : Магистерская диссертация/Шапенков С.В. – Санкт-Петербургский государственный университет, 2018. – 51 p.
21. Shapenkov S.V., Vyvenko O.F., Schmidt G., Bertram F., Metzner S., Veit P., Christen J. Characteristic emission from quantum dot-like intersection nodes of dislocations in GaN//Journal of Physics: Conference Series, 2021, Vol. 1851, No. 1, P. 012013.
22. Shapenkov S., Vyvenko O., Ubyivovk E., Mikhailovskii V. Fine core structure and spectral luminescence features of freshly introduced dislocations in Fe-doped GaN//Journal of Applied Physics, 2022, Vol. 131, No. 12, P. 125707.
23. Шапенков С.В. Взаимосвязь атомной структуры и люминесцентных свойств протяженных дефектов в нитриде галлия/Шапенков С.В. – Санкт-Петербургский государственный университет, 2022. – 77 p.
24. Shapenkov S., Vyvenko O., Nikolaev V., Stepanov S., Pechnikov A., Scheglov M., Varygin G. Polymorphism and Faceting in Ga₂O₃ Layers Grown by HVPE at Various Gallium-to-Oxygen Ratios//physica status solidi (b), 2022, Vol. 259, No. 2, P. 2100331.
25. Hirth J.P., Lothe J. Theory of dislocations. – Krieger Pub. Co., 1982. – 888 p.
26. Jøssang T., Lothe J., Skylstad K. Explicit expressions for the energy of dislocation configuration made up of piecewise straight segments//Acta Metallurgica, 1965, Vol. 13, No. 3, P. 271-278.
27. Jøssang T., Stowell M.J., Hirth J.P., Lothe J. On the determination of stacking fault energies from extended dislocation node measurements//Acta Metallurgica, 1965, Vol. 13, No. 3, P. 279-291.
28. Landauer R. Bound States in Dislocations//Physical Review, 1954, Vol. 94, No. 5, P. 1386-1388.

29. Read W.T. LXXXVII. Theory of dislocations in germanium//The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1954, Vol. 45, No. 367, P. 775-796.
30. Emtage P.R. Binding of Electrons, Holes, and Excitons to Dislocations in Insulators, 1967, Vol. 163, No. 3, P. 865-872.
31. Rebane Y.T. Hole bound states in the deformation field of screw dislocations in cubic semiconductors//Physical Review B, 1993, Vol. 48, No. 20, P. 14963-14972.
32. Holt D.B., Yacobi B.G. Extended defects in semiconductors: electronic properties, device effects and structures. Extended defects in semiconductors. – Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 2007. – 631 p.
33. Kittler M., Seifert W. EBIC defect characterisation: state of understanding and problems of interpretation//Materials Science and Engineering: B, 1996, Vol. 42, EBIC defect characterisation, No. 1-3, P. 8-13.
34. Vyvenko O.F., Buonassisi T., Istratov A.A., Hieslmair H., Thompson A.C., Schindler R., Weber E.R. X-ray beam induced current—a synchrotron radiation based technique for the *in situ* analysis of recombination properties and chemical nature of metal clusters in silicon//Journal of Applied Physics, 2002, Vol. 91, No. 6, P. 3614-3617.
35. Vyvenko O.F., Buonassisi T., Istratov A.A., Weber E.R. X-ray beam induced current/microprobe x-ray fluorescence: synchrotron radiation based x-ray microprobe techniques for analysis of the recombination activity and chemical nature of metal impurities in silicon//Journal of Physics: Condensed Matter, 2004, Vol. 16, X-ray beam induced current/microprobe x-ray fluorescence, No. 2, P. S141-S151.
36. Feklisova O.V., Yakimov E.B., Yarykin N. Contribution of the disturbed dislocation slip planes to the electrical properties of plastically deformed silicon//Physica B: Condensed Matter, 2003, Vols. 340-342, P. 1005-1008.
37. Feklisova O.V., Pichaud B., Yakimov E.B. Annealing effect on the electrical activity of extended defects in plastically deformed p-Si with low dislocation density//physica status solidi (a), 2005, Vol. 202, No. 5, P. 896-900.
38. Ястребов Л.И. Основы одноэлектронной теории твердого тела. – Наука. – М., 1981. – 320 p.
39. Пихтин А.Н. Оптическая и квантовая электроника: Учебник для вузов. – Высшая школа. – М., 2001. – 573 p.
40. Kveder V.V., Kittler M. Dislocations in Silicon and D-Band Luminescence for Infrared Light Emitters//Materials Science Forum, 2008, Vol. 590, P. 29-56.
41. Drozdov N.A., Patrin A.A., Tkachev V.D. Recombination radiation on dislocations in silicon//ZhETF Pisma Redaktsiiu, 1976, Vol. 23, P. 651.
42. Newman R. Recombination Radiation from Deformed and Alloyed Germanium p – n Junctions at 80°K//Physical Review, 1957, Vol. 105, No. 6, P. 1715-1720.
43. Negryi V.D., Osipyan Yu.A. Dislocation emission in CdS//Physica Status Solidi (a), 1979, Vol. 55, No. 2, P. 583-588.
44. Dean P.J., Williams G.M., Blackmore G. Novel type of optical transition observed in MBE grown CdTe//Journal of Physics D: Applied Physics, 1984, Vol. 17, No. 11, P. 2291-2300.

45. Kveder V., Kittler M., Schröter W. Recombination activity of contaminated dislocations in silicon: A model describing electron-beam-induced current contrast behavior//Physical Review B, 2001, Vol. 63, Recombination activity of contaminated dislocations in silicon, No. 11, P. 115208.
46. С.Н. Григоров, В.М. Косевич, С.М. Космачев, М.М. Мышляев, С.К. Максимов, Л.С. Палатник, Е.А. Пикус, И.А. Русакова, А.А. Сокол, А.И. Федоренко, И.И. Ходос, Э.И. Черняков, Л.Е. Чернякова Электронномикроскопические изображения дислокаций и дефектов упаковки. – М.: Наука, 1976. – 224 p.
47. О.П. Максимкин Дефекты упаковки, их энергия и влияние на свойства облученных металлов и сплавов. – Алматы, 2010. – 70 p.
48. Carter C.B. The influence of jogs on the extension of dislocation nodes//Philosophical Magazine A, 1980, Vol. 41, No. 5, P. 619-635.
49. M. J. Whelan Dislocation interactions in face-centred cubic metals, with particular reference to stainless steel//Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1959, Vol. 249, No. 1256, P. 114-137.
50. J.W. Steeds Introduction to anisotropic elasticity theory of dislocations. – Clarendon Press. – Oxford, 1973.
51. Aerts E., Delavignette P., Siems R., Amelinckx S. Stacking Fault Energy in Silicon//Journal of Applied Physics, 1962, Vol. 33, No. 10, P. 3078-3080.
52. Brown L.M., Thölén A.R. Shape of three-fold extended nodes//Discuss. Faraday Soc., 1964, Vol. 38, No. 0, P. 35-41.
53. Siems R. Shape of extended nodes//Discussions of the Faraday Society, 1964, Vol. 38, P. 42.
54. Ruff A.W. Measurement of stacking fault energy from dislocation interactions//Metallurgical and Materials Transactions B, 1970, Vol. 1, No. 9, P. 2391-2413.
55. Ives L.K., Ruff A.W. Extended Dislocation Nodes in a Silver-Tin Alloy//Journal of Applied Physics, 1966, Vol. 37, No. 4, P. 1831-1837.
56. Delavignette P., Kirkpatrick H.B., Amelinckx S. Dislocations and Stacking Faults in Aluminum Nitride//Journal of Applied Physics, 1961, Vol. 32, No. 6, P. 1098-1100.
57. Hong M.H., Samant A.V., Pirouz P. Stacking fault energy of 6H-SiC and 4H-SiC single crystals//Philosophical Magazine A, 2000, Vol. 80, No. 4, P. 919-935.
58. Lähnemann J., Brandt O., Jahn U., Pfüller C., Roder C., Dogan P., Grosse F., Belabbes A., Bechstedt F., Trampert A., Geelhaar L. Direct experimental determination of the spontaneous polarization of GaN//Physical Review B, 2012, Vol. 86, No. 8, P. 081302.
59. Belabbas I., Chen J., Komninou Ph., Nouet G. Dissociation of the 60° basal dislocation in wurtzite GaN//physica status solidi c, 2013, Vol. 10, No. 1, P. 84-88.
60. Miwa K., Fukumoto A. First-principles calculation of the structural, electronic, and vibrational properties of gallium nitride and aluminum nitride//Phys. Rev. B, 1993, Vol. 48, No. 11, P. 7897-7902.
61. Falter C., Klenner M., Chen Q. Role of bonding, reduced screening, and structure in the high-temperature superconductors//Phys. Rev. B, 1993, Vol. 48, No. 22, P. 16690-16706.

62. Romanov A.E., Young E.C., Wu F., Tyagi A., Gallinat C.S., Nakamura S., DenBaars S.P., Speck J.S. Basal plane misfit dislocations and stress relaxation in III-nitride semipolar heteroepitaxy//*Journal of Applied Physics*, 2011, Vol. 109, No. 10, P. 103522.
63. Osipyan Yu.A., Smirnova I.S. Perfect Dislocations in the Wurtzite Lattice//*Physica Status Solidi (b)*, 1968, Vol. 30, No. 1, P. 19-29.
64. Osipyan Yu.A., Smirnova I.S. Partial dislocations in the wurtzite lattice//*Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1971, Vol. 32, No. 7, P. 1521-1530.
65. Waltereit P., Brandt O., Trampert A., Grahn H.T., Menniger J., Ramsteiner M., Reiche M., Ploog K.H. Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes//*Nature*, 2000, Vol. 406, No. 6798, P. 865-868.
66. Yang Y., Wang W., Zheng Y., You J., Huang S., Wu K., Kong D., Luo Z., Chen H., Li G. Defect effect on the performance of nonpolar GaN-based ultraviolet photodetectors//*Applied Physics Letters*, 2021, Vol. 118, No. 5, P. 053501.
67. Zakharov D.N., Liliental-Weber Z., Wagner B., Reitmeier Z.J., Preble E.A., Davis R.F. Structural TEM study of nonpolar a-plane gallium nitride grown on (112 $\bar{0}$)₄H-SiC by organometallic vapor phase epitaxy//*Physical Review B*, 2005, Vol. 71, No. 23, P. 235334.
68. Blank H., Delavignette P., Gevers R., Amelinckx S. Fault Structures in Wurtzite//*physica status solidi (b)*, 1964, Vol. 7, No. 3, P. 747-764.
69. Stampfl C., Van de Walle C.G. Energetics and electronic structure of stacking faults in AlN, GaN, and InN//*Phys. Rev. B*, 1998, Vol. 57, No. 24, P. R15052-R15055.
70. Drum C.M. Intersecting faults on basal and prismatic planes in aluminium nitride//*Philosophical Magazine*, 1965, Vol. 11, No. 110, P. 313-334.
71. Liu R., Bell A., Ponce F.A., Chen C.Q., Yang J.W., Khan M.A. Luminescence from stacking faults in gallium nitride//*Applied Physics Letters*, 2005, Vol. 86, No. 2, P. 021908.
72. Mei J., Srinivasan S., Liu R., Ponce F.A., Narukawa Y., Mukai T. Prismatic stacking faults in epitaxially laterally overgrown GaN//*Applied Physics Letters*, 2006, Vol. 88, No. 14, P. 141912.
73. Ruvimov S. Defect engineering in III-nitrides epitaxial systems//*III-Nitride Semiconductors: Electrical, Structural and Defects Properties*. – Elsevier, 2000. – P. 51-75.
74. Rebane Y.T., Shreter Y.G., Albrecht M. Stacking Faults as Quantum Wells for Excitons in Wurtzite GaN//*physica status solidi (a)*, 1997, Vol. 164, No. 1, P. 141-144.
75. Rieger W., Dimitrov R., Brunner D., Rohrer E., Ambacher O., Stutzmann M. Defect-related optical transitions in GaN//*Phys. Rev. B*, 1996, Vol. 54, No. 24, P. 17596-17602.
76. Ning X.J., Chien F.R., Pirouz P., Yang J.W., Khan M.A. Growth defects in GaN films on sapphire: The probable origin of threading dislocations//*Journal of Materials Research*, 1996, Vol. 11, Growth defects in GaN films on sapphire, No. 3, P. 580-592.
77. Potin V., Vermaut P., Ruterana P., Nouet G. Extended defects in wurtzite nitride semiconductors//*Journal of Electronic Materials*, 1998, Vol. 27, No. 4, P. 266-275.

78. Bohnen T., van Dreumel G.W.G., Weyher J.L., van Enckevort W.J.P., Ashraf H., de Jong A.E.F., Hageman P.R., Vlieg E. The nucleation of HCl and Cl₂-based HVPE GaN on mis-oriented sapphire substrates//*physica status solidi c*, 2010, Vol. 7, No. 7-8, P. 1749-1755.
79. Albrecht M., Weyher J.L., Lucznik B., Grzegory I., Porowski S. Nonradiative recombination at threading dislocations in n-type GaN: Studied by cathodoluminescence and defect selective etching//*Applied Physics Letters*, 2008, Vol. 92, Nonradiative recombination at threading dislocations in n-type GaN, No. 23, P. 231909.
80. Ponce F.A., Cherns D., Young W.T., Steeds J.W. Characterization of dislocations in GaN by transmission electron diffraction and microscopy techniques//*Applied Physics Letters*, 1996, Vol. 69, No. 6, P. 770-772.
81. Schmidt G., Veit P., Wieneke M., Bertram F., Dadgar A., Krost A., Christen J. Nanoscale cathodoluminescence of stacking faults and partial dislocations in *a*-plane GaN: Nanoscale CL of stacking faults and partial dislocations in *a*-plane GaN//*physica status solidi (b)*, 2016, Vol. 253, Nanoscale cathodoluminescence of stacking faults and partial dislocations in *a*-plane GaN, No. 1, P. 73-77.
82. Niermann T., Kocan M., Roeber M., Mai D., Malindretos J., Rizzi A., Seibt M. High resolution imaging of extended defects in GaN using wave function reconstruction//*physica status solidi c*, 2007, Vol. 4, No. 8, P. 3010-3014.
83. Belabbas I., Vasileiadis I.G., Moneta J., Smalc-Koziorowska J., Dimitrakopoulos G.P. Recombination of Shockley partial dislocations by electron beam irradiation in wurtzite GaN//*Journal of Applied Physics*, 2019, Vol. 126, No. 16, P. 165702.
84. Ratschinski I., Leipner H.S., Heyroth F., Fränzel W., Moutanabbir O., Hammer R., Jurisch M. Indentation-induced dislocations and cracks in (0001) freestanding and epitaxial GaN//*Journal of Physics: Conference Series*, 2011, Vol. 281, P. 012007.
85. Huang J., Xu K., Gong X.J., Wang J.F., Fan Y.M., Liu J.Q., Zeng X.H., Ren G.Q., Zhou T.F., Yang H. Dislocation cross-slip in GaN single crystals under nanoindentation//*Applied Physics Letters*, 2011, Vol. 98, No. 22, P. 221906.
86. Albrecht M., Strunk H.P., Weyher J.L., Grzegory I., Porowski S., Wosinski T. Carrier recombination at single dislocations in GaN measured by cathodoluminescence in a transmission electron microscope//*Journal of Applied Physics*, 2002, Vol. 92, No. 4, P. 2000-2005.
87. Farvacque J.-L., François P. Numerical Determination of Shallow Electronic States Bound by Dislocations in Semiconductors//*physica status solidi (b)*, 2001, Vol. 223, No. 3, P. 635-648.
88. Медведев О.С. Дислокационная люминесценция в нитриде галлия : Кандидатская диссертация/Медведев О.С. – Санкт-Петербургский государственный университет, 2018. – 131 p.
89. Ishikawa Y., Sugawara Y., Yao Y., Takeda H., Aida H., Tadatomo K. Size of dislocation patterns induced by Vickers indentation in hydride vapor-phase epitaxy GaN//*Journal of Applied Physics*, 2022, Vol. 131, No. 22, P. 225303.
90. Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, Charles E. Lyman, Eric Lifshin, Linda Sawyer, Joseph R. Michael Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. – 3. – NY: Springer New York, 2003. – 689 p.

91. Williams D.B., Carter C.B. *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*. Transmission electron microscopy. – 2nd ed. – New York: Springer, 2008. – 4 p.
92. Yacobi B.G., Holt D.B. *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*. – Boston, MA: Springer US, 1990.
93. Ino N., Yamamoto N. Low temperature diffusion length of excitons in gallium nitride measured by cathodoluminescence technique//*Applied Physics Letters*, 2008, Vol. 93, No. 23, P. 232103.
94. Kurtz A.D., Kulin S.A., Averbach B.L. Effect of Dislocations on the Minority Carrier Lifetime in Semiconductors//*Physical Review*, 1956, Vol. 101, No. 4, P. 1285-1291.
95. Bourgoin J., Lannoo M. *Point Defects in Semiconductors II* : Springer Series in Solid-State Sciences. Vol. 35. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1983.
96. Yamamoto N. Development of high-resolution cathodoluminescence system for STEM and application to plasmonic nanostructures//*Microscopy*, 2016, Vol. 65, No. 4, P. 282-295.
97. Stöger-Pollach M., Pichler C.F., Dan T., Zickler G.A., Bukvišová K., Eibl O., Brandstätter F. Coherent light emission in cathodoluminescence when using GaAs in a scanning (transmission) electron microscope//*Ultramicroscopy*, 2021, Vol. 224, P. 113260.
98. Meuret S., Tizei L.H.G., Houdellier F., Weber S., Auad Y., Tencé M., Chang H.-C., Kociak M., Arbouet A. Time-resolved cathodoluminescence in an ultrafast transmission electron microscope//*Applied Physics Letters*, 2021, Vol. 119, No. 6, P. 062106.
99. Kociak M., Zagonel L.F. Cathodoluminescence in the scanning transmission electron microscope//*Ultramicroscopy*, 2017, Vol. 176, P. 112-131.
100. García de Abajo F.J. Optical excitations in electron microscopy//*Reviews of Modern Physics*, 2010, Vol. 82, No. 1, P. 209-275.
101. Drouin D., Couture A.R., Joly D., Tastet X., Aimez V., Gauvin R. CASINO V2.42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users//*Scanning*, 2007, Vol. 29, No. 3, P. 92-101.
102. Schmidt G., Müller M., Veit P., Bertram F., Christen J., Glauser M., Carlin J.-F., Cosendey G., Butté R., Grandjean N. Nano-scale luminescence characterization of individual InGaN/GaN quantum wells stacked in a microcavity using scanning transmission electron microscope cathodoluminescence//*Applied Physics Letters*, 2014, Vol. 105, No. 3, P. 032101.
103. Sheng B., Schmidt G., Bertram F., Veit P., Wang Y., Wang T., Rong X., Chen Z., Wang P., Bläsing J., Miyake H., Li H., Guo S., Qin Z., Strittmatter A., Shen B., Christen J., Wang X. Individually resolved luminescence from closely stacked GaN/AlN quantum wells//*Photonics Research*, 2020, Vol. 8, No. 4, P. 610.
104. Albrecht M., Strunk H.P., Weyher J.L., Grzegory I., Porowski S., Wosinski T. Carrier recombination at single dislocations in GaN measured by cathodoluminescence in a transmission electron microscope//*Journal of Applied Physics*, 2002, Vol. 92, No. 4, P. 2000-2005.
105. Ives L.K., Ruff A.W. Extended Dislocation Configurations in HCP Silver–Tin Alloys of Low Stacking-Fault Energy//*Metal Science Journal*, 1970, Vol. 4, No. 1, P. 201-209.
106. Reshchikov M.A., Morkoç H. Luminescence properties of defects in GaN//*Journal of Applied Physics*, 2005, Vol. 97, No. 6, P. 061301.

107. Hocker M., Maier P., Jerg L., Tischer I., Neusser G., Kranz C., Pristovsek M., Humphreys C.J., Leute R.A.R., Heinz D., Rettig O., Scholz F., Thonke K. Determination of axial and lateral exciton diffusion length in GaN by electron energy dependent cathodoluminescence//*Journal of Applied Physics*, 2016, Vol. 120, No. 8, P. 085703.
108. Seguin R., Schliwa A., Rodt S., Pötschke K., Pohl U.W., Bimberg D. Size-Dependent Fine-Structure Splitting in Self-Organized InAs / GaAs Quantum Dots//*Physical Review Letters*, 2005, Vol. 95, No. 25, P. 257402.
109. Seguin R., Rodt S., Schliwa A., Pötschke K., Pohl U.W., Bimberg D. Size-dependence of anisotropic exchange interaction in InAs/GaAs quantum dots//*physica status solidi (b)*, 2006, Vol. 243, No. 15, P. 3937-3941.
110. Vergeles P.S., Kulanchikov Yu.O., Polyakov A.Y., Yakimov E.B., Pearton S.J. Communication—Electron-Beam Stimulated Release of Dislocations from Pinning Sites in GaN//*ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2022, Vol. 11, No. 1, P. 015003.
111. Paskov P.P., Holtz P.O., Monemar B., Kamiyama S., Iwaya M., Amano H., Akasaki I. Phonon-Assisted Photoluminescence in InGaN/GaN Multiple Quantum Wells//*physica status solidi (b)*, 2002, Vol. 234, No. 3, P. 755-758.
112. Lee K.B., Parbrook P.J., Wang T., Ranalli F., Martin T., Balmer R.S., Wallis D.J. Optical investigation of exciton localization in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ //*Journal of Applied Physics*, 2007, Vol. 101, No. 5, P. 053513.
113. Reshchikov M.A., Morkoç H. Luminescence properties of defects in GaN//*J. Appl. Phys.*, P. 96.
114. Efros A.L., Efros A.L. Interband absorption of light in a semiconductor sphere//*SPIE milestone series*, 2005, Vol. 180, P. 71-74.
115. Wei G., Czaplewski D.A., Lenferink E.J., Stanev T.K., Jung I.W., Stern N.P. Size-tunable Lateral Confinement in Monolayer Semiconductors//*Scientific Reports*, 2017, Vol. 7, No. 1, P. 3324.
116. Hopfield J.J., Thomas D.G. Theoretical and Experimental Effects of Spatial Dispersion on the Optical Properties of Crystals//*Physical Review*, 1963, Vol. 132, No. 2, P. 563-572.
117. Ezaki T., Mori N., Hamaguchi C. Electronic structures in circular, elliptic, and triangular quantum dots//*Physical Review B*, 1997, Vol. 56, No. 11, P. 6428-6431.
118. Karin T., Linpeng X., Glazov M.M., Durnev M.V., Ivchenko E.L., Harvey S., Rai A.K., Ludwig A., Wieck A.D., Fu K.-M.C. Giant permanent dipole moment of two-dimensional excitons bound to a single stacking fault//*Physical Review B*, 2016, Vol. 94, No. 4, P. 041201.
119. Lawn B.R., Evans A.G., Marshall D.B. Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System//*Journal of the American Ceramic Society*, 1980, Vol. 63, Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics, No. 9-10, P. 574-581.
120. Schneider G.A., Heyer V. Influence of the Electric Field on Vickers Indentation Crack Growth in BaTiO_3 , 1999, No. 19, P. 1299-1306.
121. Negrii V.D., Osipyan Yu.A., Lomak N.V. Dislocation Structure and Motion in CdS Crystals//*Physica Status Solidi (a)*, 1991, Vol. 126, No. 1, P. 49-61.

122. Negrii V.D. Dynamic and optical properties of screw dislocations introduced by plastic deformation of CdS crystals at 77-4.2 K//Journal of Crystal Growth, 1992, Vol. 117, No. 1-4, P. 672-676.
123. Zhang M., Zhou T.F., Zhang Y.M., Li B., Zheng S.N., Huang J., Sun Y.P., Ren G.Q., Wang J.F., Xu K., Yang H. The bound states of Fe impurity in wurtzite GaN//Applied Physics Letters, 2012, Vol. 100, No. 4, P. 041904.
124. P. B. Hirsch, A. Howie and M. J. Whelan A kinematical theory of diffraction contrast of electron transmission microscope images of dislocations and other defects//Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1960, Vol. 252, No. 1017, P. 499-529.
125. Belabbas I., Akli Belkhir M., Lee Y.H., Béré A., Ruterana P., Chen J., Nouet G. Atomic structure and energy of threading screw dislocations in wurtzite GaN//physica status solidi (c), 2005, Vol. 2, No. 7, P. 2492-2495.
126. Wessel K., Alexander H. On the mobility of partial dislocations in silicon//Philosophical Magazine, 1977, Vol. 35, No. 6, P. 1523-1536.
127. Kavouras P., Ratschinski I., Dimitrakopoulos G.P., Leipner H.S., Komninou P., Leibiger G., Habel F. Deformation and fracture in (0001) and (10-10) GaN single crystals//Materials Science and Technology, 2018, Vol. 34, No. 13, P. 1531-1538.
128. Ishii R., Kaneta A., Funato M., Kawakami Y., Yamaguchi A.A. All deformation potentials in GaN determined by reflectance spectroscopy under uniaxial stress: Definite breakdown of the quasicubic approximation//Phys. Rev. B, 2010, Vol. 81, No. 15, P. 155202.

SAINT-PETERSBURG UNIVERSITY

Manuscript copyright

Shapenkov Sevastian Vladimirovich

Interrelation of atomic structure and luminescent properties of extended defects in
gallium nitride

Scientific specialty
1.3.11. Semiconductor physics

THESIS
for a degree
Candidate of Physical and Mathematical Sciences
Translated from Russian

Scientific adviser:
Doctor of Physics and Mathematics Sciences,
prof. Vyvenko O.F.

Saint-Petersburg
2023

Table of contents

| | |
|--|-----|
| Introduction | 135 |
| Chapter 1. Extended defects and their properties in gallium nitride | 140 |
| 1.1. Basic concepts of the theory of dislocations | 140 |
| 1.1.1 Defects in crystals | 140 |
| 1.1.2 Definition of dislocation and slip system..... | 140 |
| 1.1.3 Properties of dislocations | 141 |
| 1.1.4 Dissociation of dislocations into partial ones..... | 145 |
| 1.1.5 Stacking faults..... | 147 |
| 1.1.6 Nodes of dissociated dislocations | 147 |
| 1.2. Extended defects in gallium nitride..... | 148 |
| 1.2.1 Crystal chemistry of gallium nitride..... | 148 |
| 1.2.2 Slip systems in wurtzite structure..... | 150 |
| 1.2.3 Stacking faults in the hcp structure | 151 |
| 1.2.4 Dissociation of a-type dislocations in the wurtzite structure. | 152 |
| 1.2.5 Luminescence of stacking faults in the structure of gallium nitride | 153 |
| 1.2.6 Review of studies of extended defects in gallium nitride by transmission electron microscopy and cathodoluminescence methods. | 154 |
| 1.3 Conclusions to chapter 1 and statement of the research problem. | 163 |
| Chapter 2. Description of research methods..... | 166 |
| 2.1. Transmission electron microscopy..... | 166 |
| 2.1.1 Basic principles of TEM and types of contrast | 166 |
| 2.1.2 Dislocation contrast in TEM | 170 |
| 2.1.3 Contrast from stacking faults in TEM..... | 173 |
| 2.1.4 Scanning transmission electron microscopy | 174 |
| 2.2. Cathodoluminescence as a research method | 175 |
| 2.2.1 Basic principles of the cathodoluminescence method in SEM | 175 |
| 2.2.2 Resolution of the cathodoluminescence method in the SEM..... | 176 |
| 2.2.3 Contrast from dislocations and stacking faults in cathodoluminescence..... | 178 |
| 2.2.4 Method of cathodoluminescence in a transmission electron microscope | 179 |

| | |
|---|-----|
| Chapter 3. Structure and luminescent properties of extended defects formed upon nanoindentation of n-GaN | 183 |
| 3.1 Sample preparation and analytical equipment | 183 |
| 3.2 Types and structure of extended defects introduced by nanoindentation into n-GaN: TEM study..... | 185 |
| 3.3 SEM-CL study of the spatial distribution and spectral characteristics of IRL near the indenter prick in a bulk n - GaN sample | 192 |
| 3.4 Resistance of the IRL band to electron beam irradiation and heat treatment | 199 |
| 3.5. Investigation by STEM-CL of the spectral characteristics of IRL in thin n-GaN foils..... | 201 |
| 3.5.1 STEM-CL overview map | 201 |
| 3.5.2 Distribution and spectrum of cathodoluminescence near individual dislocation nodes | 204 |
| 3.5.3 Difference between LO -phonon replicas of IRL and DBE..... | 208 |
| 3.5.4 Statistical analysis of STEM-CL data for IRL band properties | 210 |
| 3.5.5 Hyperspectral line maps near individual nodes and groups of dislocations. | 212 |
| 3.6 Discussion of the results of Chapter 3 | 215 |
| 3.7 Conclusions to chapter 3 | 218 |
| Chapter 4. Luminescence and structure of extended defects in semi-insulating gallium nitride doped with iron..... | 219 |
| 4.1 Sample preparation and equipment used..... | 219 |
| 4.2 SEM-CL examination of the indented surface..... | 220 |
| 4.3 Study of introduced dislocations in STEM | 227 |
| 4.4 Dissociation of dislocations and Coulomb forces between partial dislocations in gallium nitride | 234 |
| 4.5 Conclusions to chapter 4 | 237 |
| Main results and conclusions..... | 238 |
| Conclusion | 241 |
| Acknowledgments | 243 |
| References | 244 |

Introduction

The relevance and the extent of previous research of the scientific problem

Gallium nitride, GaN, is a direct gap semiconductor with a wurtzite crystal lattice and a band gap of 3.4 eV at 300 K, which is widely used in the production of light emitting and power electronic devices. To date, there is still no technology for growing bulk crystals of this material, and it is obtained in the form of heteroepitaxial films on commercially available orienting single-crystal substrates, such as sapphire or silicon carbide. Due to the notable difference between the lattice parameters of the substrates and gallium nitride, the growth of the layers of the latter is accompanied by disorderings in the stacking of the layers and residual mechanical stresses. With the increase of a film thickness, this process begins to be compensated by the formation of misfit dislocations, which gradually develop into a network of threading dislocations and other extended growth defects, which propagate throughout the entire volume of the crystal during high-temperature growth.

Despite the fact that growth dislocations in gallium nitride usually are centers of nonradiative recombination, their negative effect on the intensity of interband luminescence and the efficiency of its excitation is manifested only at rather high densities of them [1–5], which made it possible to create light-emitting devices in UV range based on GaN and other III-nitrides, which are widely included in our lives.

On the other hand, dislocations theoretically represent quasi-one-dimensional electronic systems with their characteristic peak-like form of the density of states, which should lead, in particular, to a significant increase in the probability of optical transitions between dislocation states. This property was attributed to the high efficiency of dislocation luminescence (DL), which was found in a number of semiconductors with tetrahedral coordination (CdS , ZnSe , Ge , Si) [6] .

Studies of the last decade [7–19] have also demonstrated this property for *a*-screw dislocations freshly introduced by plastic deformation in hexagonal crystals of gallium nitride. In this material, however, it turned out that both the spectral and polarization composition of the DL and the temperature range of stability of this radiation differ greatly in low-ohmic and semi-insulating crystals. Thus, according to the data of researchers from our group, Medvedev et al. [9–16], for low-ohmic samples, DL was characterized by a doublet spectral structure with energies of 3.1–3.2 eV (DRL band - dislocation related luminescence), in other words, with a binding energy of about 0.3 eV, the intensity of which exceeded the interband one up to 150 ° C. At the same time, according to the data of the Albrecht et al. [7] for dislocations of the same type in semi-insulating GaN doped with iron, the DL was a single line at 3.35 eV (DBE - dislocation bound exciton), i.e. with a binding energy of about 0.15 eV, which is half of that for low-ohmic samples.

As one of the possible reasons for variation in the properties of DL, the difference in the features of the atomic structure of dislocation cores in two types of samples was indicated in the literature. However, by the time the tasks of this study were formulated, no direct experimental evidence for this assumption had been obtained, and it remained unclear how the concentration of free carriers can affect the atomic structure of dislocation cores.

In addition to the DL recorded from long straight segments of *a*-screw dislocations, low-ohmic samples also exhibited characteristic luminescence at their dislocations intersection points with an emission peak energy of about 3.3 eV (IRL - intersection related luminescence), the position of which was quite close to the DBE bands in semi-insulating samples and I_2 stacking faults, but no definite data on the structural origin were obtained.

Thus, DRL in gallium nitride is a unique phenomenon in terms of its properties, which have not previously been observed in any of the related semiconductor materials, and the study of its structural-atomic origin is a relevant fundamental scientific problem important for expanding the understanding of the electronic properties of structural defects in semiconductors.

Goals and tasks of the thesis.

The general goal of the thesis was to form correct view on the relationship between the local features of the crystal structure of extended defects that arise during plastic deformation of gallium nitride and their electronic properties based on the data of a complex of methods of transmission electron microscopy and cathodoluminescence obtained on the same samples.

Based on the general goal of the study, the following tasks were formulated:

4. Development of a technique for creating thin foils in gallium nitride samples, which will include regions with introduced dislocations, suitable for simultaneously studying the structure in a transmission electron microscope and recording a cathodoluminescence signal;
5. Simultaneous study of the spectral properties of luminescence and of the atomic structure of the intersection points of introduced dislocations, IRL, in thin samples by methods of transmission electron microscopy;
6. Comparative study of luminescence and of the atomic structure of introduced dislocations by cathodoluminescence in a scanning electron microscope and transmission electron microscopy in low-ohmic and semi-insulating GaN samples.

Methodology and research methods.

Thin films and individual GaN crystals obtained by the method of hydride vapor phase epitaxy (HVPE) were used for the study, including samples similar to those investigated by Albrecht et al. Dislocations were introduced after growth by nano- and microindentation of the GaN surface. The luminescence of the introduced dislocations was studied by cathodoluminescence in a scanning electron microscope (SEM-CL), and their structure in a transmission electron microscope in basic

(TEM) and scanning mode (STEM). Thin samples for TEM experiments were made using mechanical and ionic thinning and polishing.

Also, for the simultaneous study of the dislocation luminescence and the structure of introduced dislocations, the most modern research method in this field of academic knowledge was used - cathodoluminescence in a transmission electron microscope in the scanning mode (SPEM CL), which made it possible to study the luminescence from individual extended nodes (linear parameter 15 nm) and segments of dissociated (5 nm) and perfect screw dislocations.

Scientific novelty.

6. An original technique has been developed for obtaining thin foils of samples with dislocations introduced by nanoindentation in GaN, suitable for studies by analytical transmission electron microscopy.
7. For the first time, at the intersections of *a*-screw dislocations, the formation of both ordinary single extended nodes and unusual conjugated double nodes containing triangular I_2 stacking faults, the sizes of which can vary over a wide range from one to several tens of nanometers, was discovered.
8. It has been directly demonstrated for the first time that the sources of the IRL luminescence band are extended dislocation nodes. The variability of the fine spectral structure of the IRL band is explained by the presence of two types of optical transitions – direct one only between the I_2 stacking fault's levels and indirect one with the participation of levels of partial dislocations.
9. For the first time in semi-insulating GaN, doped with iron and subjected to indentation, the coexistence of perfect, dissociated *a*-screw dislocations and extended nodes was shown, and luminescence bands characteristic of each of these three types of extended defects were recorded.
10. A generalized model for estimating the value of dislocation splitting is proposed, in which the classical model is supplemented with allowance for the Coulomb attraction between partial dislocations, which explains the difference in the equilibrium configuration of the dislocation core in polar materials with different concentrations of free charge carriers.

Theoretical and practical significance of the work.

DRL in gallium nitride is a phenomenon unique in its properties, which has not been previously observed in any of the related semiconductor materials, and therefore it can serve as a model material for studying the structure and properties of structural defects, and the new results obtained in the thesis are important for expanding the fundamental knowledge about the origin and mechanisms of electronic and atomic processes in semiconductors. The DL from dissociated dislocations, which is stable at operating temperatures common for semiconductor devices, can form the basis of new semiconductor-based light-emitting devices.

Arguments of a thesis to be defended:

- 6) A technique for preparing thin layers of indented samples, which allows simultaneous studies of the defect structure transmission electron microscopy and cathodoluminescence methods.
- 7) At the intersections of *a*-screw dislocations introduced by plastic deformation, stable single or predominantly paired extended nodes of irregular triangular shape are formed, consisting of sections (regions) of I_2 stacking faults, limited by segments of partial dislocations, the linear dimensions of nodes can vary over a wide range from one to tens of nm.
- 8) Extended dislocation nodes are a local source of their own luminescence band in the range of ~ 3.25 - 3.36 eV. The specified band of an individual node is characterized by a spectrally resolved or unresolved doublet structure. It is suggested that such a structure is caused by two types of optical transitions – direct one inside the stacking fault and another one with the participation of states of partial dislocations.
- 9) The fact of observing the dissociation of the cores of *a*-screw dislocations into partial ones in semi-insulating gallium nitride and establishing the origin of three spectral bands as luminescence of sections of dissociated dislocation, of extended nodes and of perfect dislocations.
- 10) A mechanism explaining the difference in the structure of dislocation cores in polar materials with different concentrations of free electrons, according to which the stable configuration of the core of *a* -screw dislocations is determined not only by the elastic, but also by the Coulomb interaction between partial dislocations.

Credibility and approbation of the work.

The reliability of the experimental results of the study of luminescence and the structure of the introduced dislocations is confirmed by the reproducibility of these experiments on different experimental setups in different types of GaN crystals with different methods of their deformation and subsequent sample preparation for research. The reliability of the interpretation of the obtained results is confirmed by the use of a well-founded theoretical basis for the applied methods, as well as a comparison with scientific works on similar phenomena both in gallium nitride and in other materials.

The results presented in the thesis were reported at conferences:

6. The Microscopy Conference 2019, MC 2019 in Berlin, Germany, September 1-5, 2019.

7. 22nd Russian Youth Conference on Physics of Semiconductors and Nanostructures, Opto- and Nanoelectronics in St. Petersburg, Russia, November 23-27, 2020 (online conference).
8. 31st International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS 31) in Oslo, Norway, July 26-30, 2021 (online conference).
9. 3rd International Conference and School "Nanostructures for Photonics" (NSP-2021) in St. Petersburg, Russia, November 15-17, 2021 (online conference).
10. 29th Russian Conference on Electron Microscopy (RCEM-2022) in Chernogolovka (Moscow region), Russia, August 29-31, 2022 (online conference).

The text of the thesis includes the author's works:

7. Master's thesis of the author "Structure of the core of dislocations and recombination properties of gallium nitride", 2018 [20]
8. Medvedev O., Vyvenko O., Ubyivovk E., Shapenkov S., Bondarenko A., Saring P., Seibt M. Intrinsic luminescence and core structure of freshly introduced a-screw dislocations in n-GaN//Journal of Applied Physics, 2018 Vol. 123, no. 16, P. 161427 [12] .
9. Medvedev OS, Vyvenko OF, Ubyivovk EV, Shapenkov SV, Seibt M. Correlation of structure and intrinsic luminescence of freshly introduced dislocations in GaN revealed by SEM and TEM//STATE-OF-THE-ART TRENDS OF SCIENTIFIC RESEARCH OF 7 ARTIFICIAL AND NATURAL NANOOBJECTS, STRANN-2018. – Moscow, Russia, 2019. – P. 040003 [13] .
10. Shapenkov SV, Vyvenko OF, Schmidt G., Bertram F., Metzner S., Veit P., Christen J. Characteristic emission from quantum dot-like intersection nodes of dislocations in GaN//Journal of Physics: Conference Series, 2021, Vol . 1851, no. 1, P. 012013 [21] .
11. Shapenkov S., Vyvenko O., Ubyivovk E., Mikhailovskii V. Fine core structure and spectral luminescence features of freshly introduced dislocations in Fe-doped GaN//Journal of Applied Physics, 2022, Vol. 131, no. 12, P. 125707. [22] .
12. Postgraduate thesis of the author "Relationship between the atomic structure and luminescent properties of extended defects in gallium nitride", 2022 [23]

Other works of the author on dislocations and dislocation luminescence in GaN:

3. Medvedev OS, Vyvenko OF, Ubyivovk EV, Shapenkov SV, Seibt M. Extended core structure and luminescence of a-screw dislocations in GaN//Journal of Physics: Conference Series, 2019, Vol. 1190, P. 012006 [14] .
4. Shapenkov S., Vyvenko O., Nikolaev V., Stepanov S., Pechnikov A., Scheglov M., Varygin G. Polymorphism and Faceting in Ga₂O₃ Layers Grown by HVPE at Various Gallium-to-Oxygen Ratios//physica status solidi (b), 2022, Vol. 259, no. 2, P. 2100331 [24] .

Chapter 1. Extended defects and their properties in gallium nitride

1.1 Basic concepts of the theory of dislocations

1.1.1 Defects in crystals

The structure of crystals is described by an idealized mathematical model - a crystal lattice, which is a set of symmetry operations. This lattice is repeated throughout the entire volume of the crystal. A symmetry transformation, by result of which a node of the lattice coincides with another nearest identical node, is called translation. Most of the atoms in real crystals obey the laws of this model. Deviations from it in a crystal are called defects.

In gallium nitride, dislocations introduced by plastic deformation after growth and stacking faults produced by specially oriented growth exhibit luminescence in the ultraviolet range. The fundamental work on the main properties and parameters of both dislocations and stacking faults is the “Theory of Dislocations” by J. Hirth and J. Lothe [25] , on which studies of extended defects in new materials are still based. The main outlines of this book in relation to dislocations and stacking faults, relevant for the thesis, will be considered in Section 1.1.

1.1.2 Definition of dislocation and slip system

Plastic deformation in crystalline solids is explained by the nucleation, movement and multiplication of dislocations [25] . Dislocations are a linear defect in the crystal structure, which is the boundary of an incomplete shear region. They are characterized by the direction of their line (\vec{u}), as well as by the Burgers vector (\vec{b}), which modulus is equal to the total shear and direction indicates the displacement of the structure. The Burgers vector can be locally defined as the circulation integral along dl of the elastic displacement \vec{R} (a vector that shows the change in the position of atoms relative to the initial) around the dislocation:

$$b = \oint_c \frac{\partial R}{\partial l} dl \quad (1.1)$$

The types of dislocations are distinguished by the relative orientation of the Burgers vector and the direction of the dislocation line. Dislocations with codirectional \vec{u} and \vec{b} are called screw (fig.

1.1 on the left), with perpendicular \vec{u} and \vec{b} - edge (which can be represented as an extra half-plane, fig. 1.1 on the right). If these two vectors form not a right angle, then the dislocations are referred to as a mixed type, and are named according to the size of the angle. In this case, dislocations of a mixed type can be decomposed into edge (extra half-plane) and screw (pure shear) components.

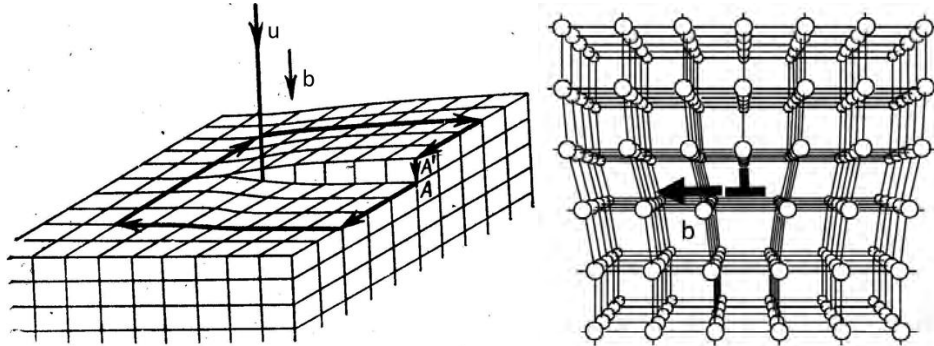


Figure 1.1 – Models of dislocations in a primitive cubic lattice: on the left – screw dislocation (pure shear); on the right – an edge dislocation (an extra half-plane). [25].

The vector product of \vec{b} and \vec{u} divided by the modulus of the resulting vector gives a unit vector perpendicular to the slip plane in which the dislocation moves (glides) without mass transfer (conservatively). The combination of the plane and the direction of gliding is called the slip system. If the dislocation movement does not occur in the slip plane, then it is called climbing and is accompanied by the formation of vacancies or interstitial atoms. For a screw dislocation, the angle between \vec{b} and \vec{u} is 0, therefore, the vector product is also 0, so for a screw dislocation, any plane containing it is a slip plane.

1.1.3 Properties of dislocations

The main properties of dislocations are derived intuitively from the definitions given in the previous section (for more details, see [25]). The first property of dislocations is that their line is continuous and can only end on another defect, on itself or on the free surface of the crystal. This fact can be somewhat proved using the models in figure 1.1: if an ideal atomic plane is attached to the ends of these dislocations, then either a cavity without atoms (a defect) or a region with atoms displaced to compensate for the deformations associated with the initial dislocation (thus, creating another dislocation) is formed between them.

Also, dislocations can enter into reactions with each other, which are interactions between two coplanar dislocations with the formation of a third one. Burgers vector of a latter one is equal to vector sum of Burgers vectors of reacting dislocations. The point from which three dislocations emerge is called a dislocation node (fig. 1.2 on the left) and an analogy of the Kirchhoff rule applies to it (it is

considered an axiom): the algebraic sum of all Burgers vectors for N dislocations encountered at the node is equal to zero:

$$\sum_{i=1}^N b_i = 0 \quad (1.2)$$

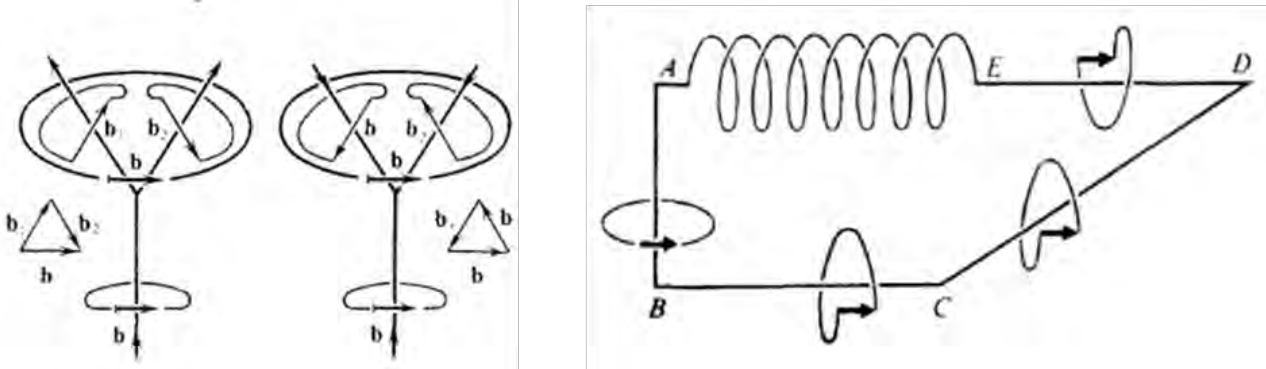


Figure 1.2 – On the left – a diagram of a dislocation node; on the right – a diagram of the change in the type of dislocations along one line. [25]

Since the Burgers vectors are equal in absolute value to the total shear, they will correspond to lattice translations, therefore, for each structural type, a set of orientations of elementary dislocations and Burgers vectors can be analytically determined (Section 1.2.2), and similarly, reactions between dislocations can be assumed. For example, the introduced dislocations in gallium nitride in the (0001) plane studied in this work are characterized by a reaction for Burgers vectors of the type:

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

Dislocation lines are not always straight, they can be bent both in the slip plane forming a kink and outside the slip plane - a jog. They can bend around point defects (impurities, intrinsic atoms in interstices and vacancies of atoms in the structure), when approaching each other (or a free surface, which is considered as a mirror plane for a dislocation) due to the forces of mutual repulsion or attraction, depending on Burgers vectors or the charge of the dislocation line. Also often partial dislocations are curvilinear (Section 1.1.4) because they act as stacking fault boundaries. [25]

An analogy of Kirchhoff's rule can be applied to a bending of a single dislocation if the points of direction change are considered to be nodes (fig. 1.2 on the right). Then it is obvious that the Burgers vector along one dislocation line is always preserved, while the type of dislocation changes at the nodes.

To further describe the properties of dislocations, it is necessary to introduce the concept of the core of a dislocation - the region that is nearest to its line with the significant distortion of the crystal structure, within which the linear theory of elasticity does not work. It has dimensions of the order of several Burgers vectors or less [25–27]. Next, the dislocation energy can be determined. It

has two components: first E_{el} is associated with the elastic deformation of chemical bonds in the crystal structure near the dislocation line, and the second one E_{core} is determined by inelastic deformations at the core of the dislocation. J. Hirt and I. Lotte [25] give a detailed derivation of formulas for calculating the elastic energy of dislocations and dislocation loops, both curvilinear and rectilinear, based on the generalized formula for the energy of elastic deformation from the theory of elasticity:

$$dE_{el} = 0.5 \sum_{i=x,y,z} \sum_{j=x,y,z} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} dV \quad (1.3)$$

where σ_{ij} is the mechanical stress tensor, ε_{ij} is the deformation tensor, and V is the volume under consideration. The main property of the elastic component of the dislocation energy is the dependence on the square of the Burgers vector, \vec{b} , regardless of the defect configuration. It can somewhat be obtained from this formula, since the deformation ε_{ij} is by definition proportional to the elastic displacement \vec{R} , i.e. to the Burgers vector according to its more general definition (formula 1.1). Mechanical stress σ_{ij} is related to strain ε_{ij} linearly in Hooke's law through shear moduli (for elastic strains), i.e. also proportional to the Burgers vector. The formula 1.3 for the elastic energy contains the product of these quantities, which gives a dependence on the square of the Burgers vector. Energy E_{core} cannot be derived directly from the theory of elasticity, it is taken into account by introducing parametric factors into the formula for elastic energy, considering the resulting expression as a formula for the total energy, and the value of the parameters is defined analytically. Thus, the total dislocation energy is also proportional to the square of the Burgers vector \vec{b} .

Due to the violation of the symmetry of the crystal structure, dislocations introduce changes into the electronic structure of the solid. In early theoretical studies [28–31], based on the model of a perfect edge dislocation (fig. 1 on the right) in classical semiconductors, it was believed that electrons from the conduction band can be captured on dangling or undercoordinated bonds in the dislocation core, creating deep acceptor levels (Read model). Therefore, a dislocation is a line that can acquire a negative charge in an n-type semiconductor, and a cylindrical region of positive charge is formed around it. Then the dislocation core pulls together the minority charge carriers and reduces their lifetime. This theory well explained the photoconductivity of dislocations and the dark contrast from them in studies by the EBIC method (electron beam-induced currents).

However, discrepancies in the results of calculating the dislocation density according to the Reed model and other methods, problems with the description of level occupation statistics, and the detection of positively charged dislocations led to a consensus that the formation and properties of dislocation deep levels are affected by impurities or other point defects that segregate near the cores of dislocations or are created during their movement [32]. For example, M. Kittler and W. Seifert [33] showed that the recombination contrast from dislocations in Si at room temperature strongly

depends on the transition element impurities. Also, with the introduction of high concentrations of impurities of transition elements, their limited complexes are formed in the structure (or precipitates) mainly near dislocations, for which the corresponding deep levels were registered in Si [34; 35] . When dislocations move, “traces” can remain, for which the formation of deep levels in Si with a high oxygen concentration was demonstrated , so the phenomenon was explained by the interaction of dislocations with an impurity, while it was probably accompanied by the formation of interstitial silicon atoms [36; 37] .

By using electron paramagnetic resonance in Si, it was found that unpaired electrons are present in much lower concentrations than the Read model predicts, which indicates the reconstruction of the dislocation core to reduce the number of dangling bonds, which is a more stable configuration in other materials [32]. Taking into account the ionization of donors and acceptors at room temperature, which leads to the participation of mobile charge carriers in the screening of a linear charge, the improved Reed model connects the type of deep dislocation level to the position of the Fermi level in relation to it: unoccupied levels in the dislocation zone are acceptors when the Fermi level is higher, and filled levels are donors when the Fermi level is lower [32].

Dislocations are also characterized by a long-range field of elastic stresses. The deformation potential associated with this field causes bending of the valence and conduction bands, creating local one-dimensional shallow electron and hole states [26], where non-equilibrium charge carriers can bind in the form of excitons¹². A screw dislocation is a purely shear deformation and, in the theory of deformation potential, should not affect the position of the edge of the conduction band with an extremum at the center of the Brillouin zone. However, recent studies and theoretical calculations [7] have shown that with the participation of orbitals following from the edge of the conduction band under conditions of a strong deformation field, such bending is possible and was observed in direct-gap GaN .

Generalized scheme (according to the written above) of possible dislocation states in the electronic structure of a solid has been compiled by Kveder V.V. and Kittler M. in article [40] and shown in fig. 1.3.

The formation of a space charge region near the dislocation line (Read's model) leads to increased rates of recombination at dislocations due to contraction of minority charge carriers.

¹² Excitons are quasiparticles corresponding to electronic excitation migrating through the crystal, but not associated with charge and mass transfer. In semiconductors, electrons and holes formed during generation experience the Coulomb interaction. This interaction leads to the fact that non-equilibrium electrons and holes should be considered in the coordinate space as a bound electron-hole pair - an exciton, i.e. it is a quasiparticle that occurs during currentless excitations in semiconductors. Depending on the nature of the bond, there are two types of excitons: large-radius free excitons, whose characteristic dimensions reach tens of interatomic distances, and small-radius bound excitons, whose dimensions do not exceed one interatomic distance. [38; 39]

Despite the large number of works in the study of the recombination properties of dislocations, it is difficult to generalize these results into a singular theory, since the specifically observed recombination mechanism is highly dependent on the properties of the material. Recombination at dislocations is usually divided into two types: intrinsic, i.e. directly related to the structural features of the dislocation, and extrinsic, associated with the atoms of impurities gathered by the dislocation. In latter case, it is possible that impurities or point defects collected by a dislocation may, on the contrary, become electrically inactive. By the models described above, recombination at dislocations should occur according to a mechanism close to nonradiative Shockley-Reed-Hall recombination, i.e. with the capture of charge carriers at a deep dislocation level associated with impurities or dangling bonds [32]. But in reality - this model is not final (which is the subject of research in this work), and radiative recombination (dislocation luminescence) is observed both in elementary semiconductors (Si [41] , Ge [42]), and in compound ones (CdS [43] , CdTe [44] , GaN [7] , etc.). In this case, the phenomenon of polarization can be observed for dislocation luminescence, for example, in Si [40] for some lines (D3, D4) in the spectrum, the luminescence signal was polarized along the Burgers vector of the dislocation; this phenomenon is of great importance for polar and diatomic semiconductor structures, including the studied GaN (Section 1.2.4).

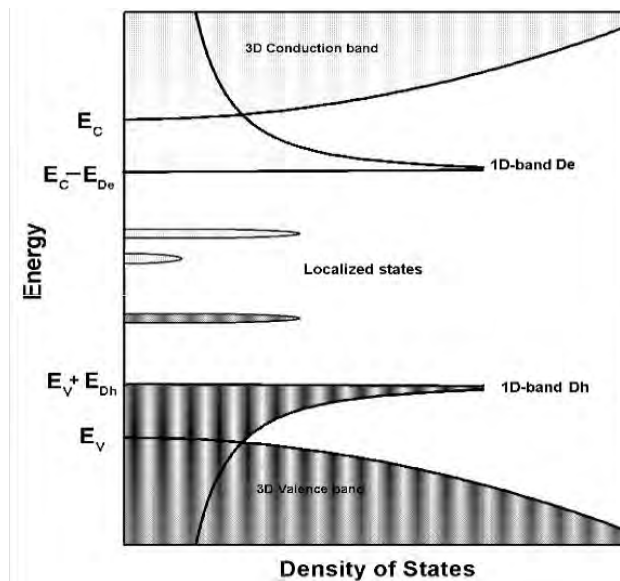


Figure 1.3 – Scheme of an energy diagram with possible electronic states created by dislocations. [40]

1.1.4 Dissociation of dislocations into partial ones

The process of dissociation (splitting) of dislocations into partial ones is possible in slip planes (fig. 1.4 on the left) with sum of their Burgers vectors being equal to the perfect dislocation's one [25]:

$$\vec{b}_{\text{perf}} = \vec{b}_{\text{part1}} + \vec{b}_{\text{part2}} \quad (1.4)$$

The dislocation energy is proportional to the square of the Burgers vector (Section 1.1.3), and the dissociation phenomenon is characterized by Frank's criterion: the sum of the squares of the Burgers vectors of partial dislocations must be less than the square of the total, then splitting is possible:

$$b_{\text{perf}}^2 > b_{\text{part1}}^2 + b_{\text{part2}}^2 \quad (1.5)$$

Partial dislocations can be of three types: Frank, or sessile (fixed), bounding a closed contour, inside which the stacking fault is enclosed (Section 1.1.5), and Shockley, gliding, and can also be of mixed type, Frank-Shockley.

A screw dislocation upon dissociation loses the ability to glide in any plane containing it, and its slip plane will be the dissociation plane.

In article [45] a detailed model presented for recombination at a dissociated 60° -dislocation in Si. At the dislocation line, the core is reconstructed, and, therefore, it does not form deep levels, but shallow one-dimensional rectangular levels D_e and D_h are created by the deformation field of the dissociated dislocation (fig. 1.4 on the right). It is also necessary to take into account impurities in the core of the dislocation, which can form a deep level E_m (fig. 1.4 on the right). Then there are three recombination mechanisms: through one-dimensional levels ($R_{C-D_e} - R_{D_e-D_h} - R_{V-D_h}$), through a deep level ($R_{C-M} - R_{V-M}$) and combined ($R_{D_e-M} - R_{D_h-M}$). Such model allowed to qualitatively and quantitatively explain the contrast enhancement in EBIC from dislocations with impurities in the core compared to pure dissociated dislocations (which have only one-dimensional levels associated with the deformation potential).

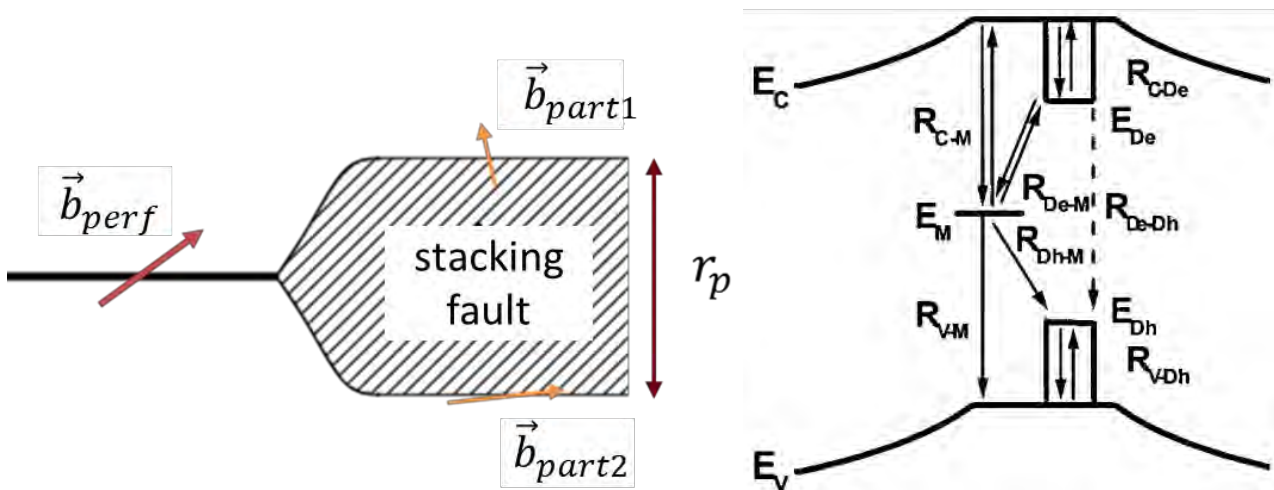


Figure 1.4 – On the left is a diagram of the dissociation of a dislocation into partial ones, on the right is a model of recombination on a 60° dissociated dislocation in Si [45].

1.1.5 Stacking faults

In the region between partial dislocations, a stacking fault is formed, or a disorder in the close-packing of the atomic layers in the considered structure, the energy of which is less than the energy of the core of a full dislocation. The stacking fault plane divides the sample into two regions shifted by \vec{R} (displacement vector) in relation to each other [46].

There are various mechanisms for the formation of stacking faults, but by their nature they can be divided into two types: extrinsic, when an extra layer appears, and intrinsic, with the departure of the one. They are denoted by capital letters E and I , respectively, with or without a number in the index, depending on the mechanism of formation (section 1.2.3).

Stacking faults themselves do not have a stress field, since their formation in close-packed structures does not change either the interatomic distances or the number of pair bonds in the first and second coordination spheres. There is a disorder in the symmetry of the placement of ions, leading to an excess of energy in the electronic structure. This excess is usually characterized by the stacking fault energy γ [47]. There are various approaches [25–27] for determination of γ from the splitting width of partial dislocations and the parameters of their nodes (Section 1.1.6). In such calculation of the stacking fault energy, the problem arises of choosing the shear modulus value μ (a value that characterizes the ability of a material to resist shear deformation), since it is different when determined by various methods: mathematical calculation, X-ray, Brillouin scattering, etc.

1.1.6 Nodes of dissociated dislocations

Dissociated dislocations lying in the same plane, as well as perfect ones, react with each other, but with the formation of "extended" (and compressed) dislocation nodes. They have been studied in detail for fcc (face-centered cubic) structures, where they have been used for calculating the stacking fault energy γ [26; 27; 48–53], especially in metal alloys, according to the node configuration [54; 55]. For practically isotropic fcc structures, two main types of extended nodes, K and P types, were distinguished on the basis of studies in transmission electron microscopy, while the rest are divided into their combinations [48; 55]. Both are triangular (or close to triangular) in shape, but the K type has an intrinsic stacking fault, and the P type has an extrinsic stacking fault, and it is at the intersection of three K-type nodes and can be compressed, as in fig. 1.5 on the left, and extended as in fig. 1.5 on the right. Studies of extended nodes in other, anisotropic structures [56; 57] showed the similarity of their configurations with those of fcc, but with the need to introduce corrections to the calculations of the stacking fault energy γ in structures with higher anisotropy [25].

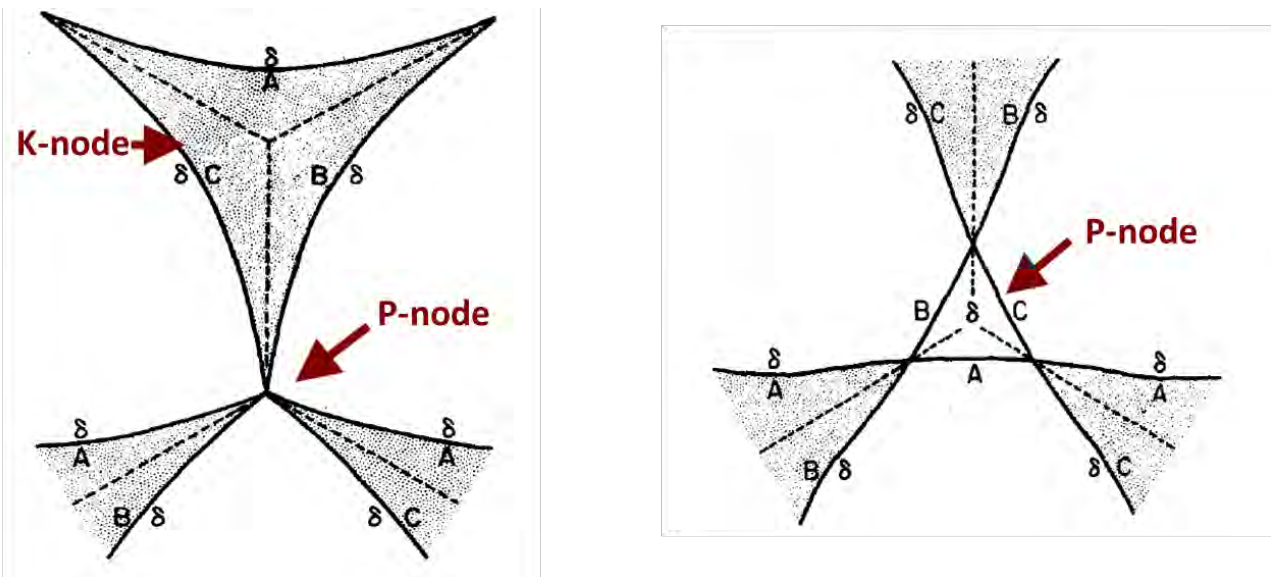


Figure 1.5 – Configuration of *K* (left) and *P* (right) nodes [48; 55]. One can see that the *P* node is located at the intersection of three *K*-type nodes, only in the figure on the left it is compressed, and on the right it is extended. The intrinsic stacking fault is darkened.

1.2. Extended defects in gallium nitride

1.2.1 Crystal chemistry of gallium nitride

Crystals and films of gallium nitride during the growth of massive samples on substrates by various epitaxial methods have predominantly the structural type of wurtzite (hexagonal syngony) $P6_3mc$ [2]. The atoms of gallium and nitrogen are closely packed according to the hexagonal law (hexagonal closest packing, hcp), i.e. they form layers in which each atom is surrounded by six atoms of the same type (position A), and the next layer of these atoms is shifted in its plane to the position of interatomic gaps (position B) formed in the previous one (fig. 1.6 on the left). Thus, two types of voids arise between two layers: tetrahedral, when an atom from the next layer is under the interatomic gap of the previous one, and octahedral, when the gaps of both layers coincide. In hexagonal packing the position of atoms in the plane of each third layer coincides with the first one, i.e. the alternation of layers can be written as: ... ABABA... . In the wurtzite structure different types of atoms are mutually allocated in the tetrahedral voids of another's packing, so they form two inserted hcp structures.

The possibility of transition of the wurtzite phase to the sphalerite one (cubic system) should be noted. The structural type of sphalerite is distinguished by the cubic law of close packing (fig. 1.6 on the right), in which every fourth layer coincides with the first in the position of atoms in the plane,

i.e. there is a third position of the layer C, and the alternation can be represented as: ... ABCABCA Just as in the wurtzite structure, atoms of one type are located in tetrahedral voids of the other, while the distances between these layers in both types of gallium nitride structures are close (~ 2.5 and ~ 2.3 Å). Consequently, to implement the transition within several monolayers between structures, it is sufficient to shift the layer in its own plane.

Unlike classical monatomic semiconductors, on the basis of studies in which the properties of dislocations were mainly described in Section 1.1., when studying and describing the electronic properties of defects in the wurtzite structure, it is necessary to take into account the phenomena connected to polarization. First, spontaneous polarization occurs, which is associated with the presence of an axis of symmetry of the 6th order along [0001] and deviation in the structure from the ideal tetrahedral coordination of atoms, which leads to different lengths of projections of bonds on the *c* axis in the Ga and N coordination tetrahedral [58]. Its influence on the electronic properties will be described in section 1.2.4. Secondly, polarization can manifest itself when dislocations dissociate: there can be atoms of different types in the cores of partial dislocations, i.e. these dislocations will be charged oppositely. Since the positions of gallium and nitrogen atoms can be considered equivalent (due to the fact that these are two hexagonal close packings with the same parameters), atoms of both types can be equally likely to be in nuclei with dangling bonds of both perfect and partial dislocations. Also, when reconstructing of the dislocation core occurs, it can be energetically favorable to find both gallium and nitrogen in the dislocation core (examples for GaN are given in [59]). The presence of oppositely charged dislocations in one crystal, regardless of its type of conductivity and without the participation of impurities, is very different from the improved Reed model in Section 1.1.3.

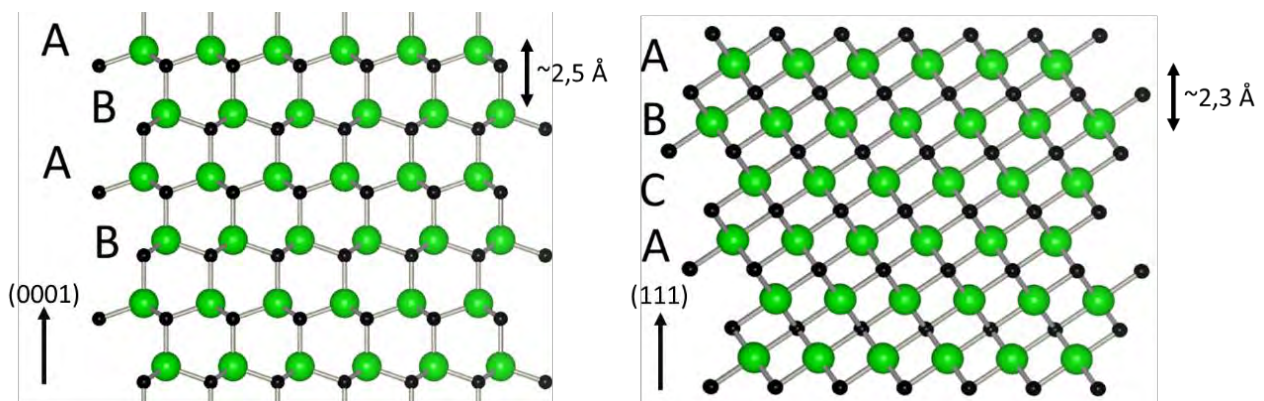


Figure 1.6 – Hexagonal close packing (left) and cubic (right) in gallium nitride. Green balls are gallium atoms; black balls are nitrogen. The double arrow shows the interplanar spacing. The arrow in the lower left corner shows the crystallographic direction of the close packing.

1.2.2 Slip systems in wurtzite structure

In the structure of gallium nitride, one can distinguish dense double atomic layers¹³ with three Ga - N bonds, which are $\sim 1.95 \text{ \AA}$ long [60; 61], at an angle of $\sim 20^\circ$ to the (0001) basal plane, lying in the prismatic planes $\{ \bar{1}2\bar{1}0 \}$. The Ga - N bonds between the layers themselves are $\sim 1.94 \text{ \AA}$ [60; 61] and are perpendicular to the basal plane (0001), i.e. they lie in all prismatic planes. Simple dislocation lines will propagate along or across these bonds in the prismatic (a , m) and basal (c) planes (fig.7 a-c), as well as in pyramidal slip planes r (fig. 7d).

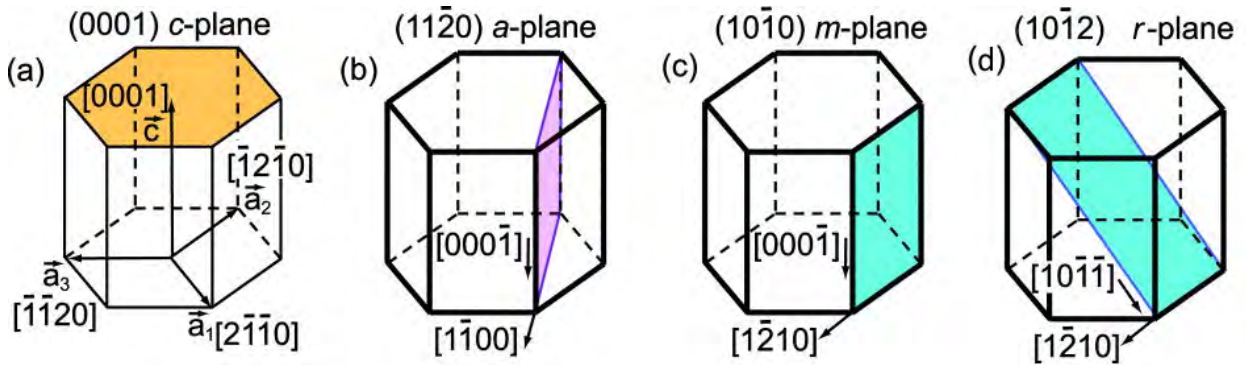


Figure 1.7 – Simple slip planes in the wurtzite structure: (a) – c -plane (0001); (b) – a -planes $\{ \bar{1}2\bar{1}0 \}$; (c) – m -planes $\{ \bar{1}100 \}$; (d) – r -planes $\{ 10\bar{1}\bar{1} \}$ [62].

Simple dislocations and their Burgers vectors are oriented along the directions of the smallest translations, which are in the wurtzite structure - $\langle 0001 \rangle$ and $\frac{1}{3} \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ or c - and a -translations, respectively. All other possible Burgers vectors can be represented as a combination of the above two groups. For example, the Burgers vector in the direction $[1\bar{1}01]$ can be decomposed as :

$$[1\bar{1}01] = \frac{1}{3}[1\bar{2}10] + \frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0] + [0001]$$

Thus, it is possible to distinguish among simple dislocations: two screw and two edge dislocations along the directions $\langle 0001 \rangle$ and $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$, as well as a mixed type - 60° along $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ with the Burgers vector along the direction from the same series, but making an angle of 60° with the dislocation line.

A detailed review of all possible dislocations and their reactions for the wurtzite structure was carried out in the works of Osipyanyan and Smirnova [63; 64]. In the research part of this work, dislocations along the $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ directions or parallel to the a axis will be considered, they are called a -type dislocations. The a -type dislocations in III-nitrides are the most important, since in deformed heterostructures based on III-nitrides grown in the a -orientation, it was possible to reduce the

¹³Not to be confused with layers in the closest packing model

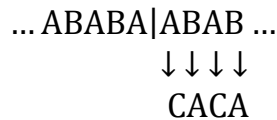
influence of the quantum-size Stark effect and thereby improve the efficiency of LEDs [7; 65; 66] . All theoretically possible a -type dislocations are listed in Table 1.1, with the exception of Frank's sessile dislocations. For the analysis of dislocations by the TEM method, an important characteristic of dislocations, in addition to the direction of the Burgers vector, is also its angle with the dislocation line and the length, which are indicated in Table 1.1.

Table 1.1. – Gliding dislocations of the a -type.

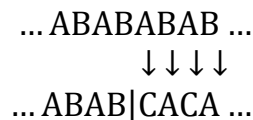
| Name | Type | \vec{b} | $ \vec{b} $ | $\vec{b} \wedge \vec{u}$ | slip plane |
|----------------------|---------|------------------------------------|--------------------|--|----------------------------|
| a - screw | perfect | $\frac{1}{3}\langle 1-210 \rangle$ | a | 0° | - |
| a - edge | perfect | $\langle 0001 \rangle$ | c | 90° | $\{01-10\}$ |
| 60° | perfect | $\frac{1}{3}\langle 1-210 \rangle$ | a | 60° | $\{0001\}$ |
| mixed | perfect | $\frac{1}{3}\langle 1-213 \rangle$ | $\sqrt{a^2 + c^2}$ | $\sim 58.51^\circ$ or $\sim 78.46^\circ$ | $\{10-10\}$ or $\{03-32\}$ |
| Shockley -30° | partial | $\frac{1}{3}\langle 01-10 \rangle$ | $a/\sqrt{3}$ | 30° | $\{0001\}$ |
| Shockley - edge | partial | $\frac{1}{3}\langle 01-10 \rangle$ | $a/\sqrt{3}$ | 90° | $\{0001\}$ |

1.2.3 Stacking faults in the hcp structure

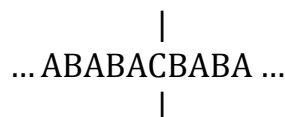
In the structure of gallium nitride (wurtzite) similarly to the hexagonal close packing, three types of stacking faults are possible. If you remove plane B above plane A and shift the next ones by $\frac{1}{3}\langle 1\bar{1}00 \rangle$, then we get the I_1 fault:



With direct shear, a stacking fault I_2 is formed:



Finally, when plane C is introduced, a stacking fault E is formed:



In later studies prismatic stacking faults were confirmed by TEM method [67–72], thus the described stacking faults are referred as the basal-plane ones with addition of type I_3 . In type I_3 one of the layers A or B gets into position C, and then the disorder of the close packing sequence has the form:



Prismatic stacking faults are probably formed by bending of the basal-plane stacking faults. In studies [67–72], they always end at basal-plane stacking faults. This can occur with the formation of so-called stair-rod dislocations (model Drum et al. [70]). This structure consists of two perfect dislocations, split into Shockley's partials, which are lying in different planes but intersecting. The line of intersection is called a sessile Lomer-Cottrell dislocation, and this whole defect structure is called a stair-rod dislocation. There is another model proposed by Blank et al. [68] and observed for prismatic stacking faults, which is the packing mismatch boundaries. It has the same displacement vector as the basal-plane stacking fault, so it can be distinguished by the absence of stair-rod dislocations that compensate in the Drum's model difference in directions and amount of displacement between defects.

As stated in section 1.1.4, stacking faults are characterized by a displacement vector \vec{R} . The vectors \vec{R} for stacking faults in hcp, as well as the specific energies γ determined for gallium nitride, are given in Table 1.2 (taken from [73]), where $p = \frac{1}{3}\langle 1\bar{1}00 \rangle$.

Table 1.2 – Parameters of stacking faults in gallium nitride.

| Type of stacking fault | Plane | \vec{R} | γ , meV/Å ² | Luminescence energy, eV |
|------------------------|------------------|------------|-------------------------------|-------------------------|
| I_1 | (0001) | $p + 0,5c$ | 1.1 | 3.40 - 3.42 |
| I_2 | (0001) | p | 2.5 | 3.32 - 3.36 |
| E | (0001) | $0,5c$ | 3.9 | 3.29 |
| prismatic | (11 $\bar{2}$ 0) | $0,5p$ | 72 | 3.21; 3.30; 3.33 |

1.2.4 Dissociation of *a*-type dislocations in the wurtzite structure.

Among the dislocations of the *a*-type in the structure of wurtzite (gallium nitride), only perfect screw and 60° dislocations can split into Shockley's partials (two 30° in the case of a screw, and into an edge and 30° in the case of a perfect 60°) according to the reaction for Burgers vectors:

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

I_2 is formed between partial dislocations, since the Burgers vectors have only prismatic components. It should be noted that cores of partial dislocations will be different: one will have a metallic (gallium) core, and the second one will have a non-metallic (nitrogen) core.

1.2.5 Luminescence of stacking faults in the structure of gallium nitride

The distances between the layers of the close packing in the hexagonal and cubic phases of GaN are close (fig. 1.6). Therefore, stacking faults in the basal plane (0001) are segments of the cubic phase (fig. 1.8a), which in case of GaN has a band gap of ~ 3.2 eV, which is smaller than for the hexagonal structured volume surrounding the stacking fault, ~ 3.4 eV, which leads to the anisotropy of electronic properties.

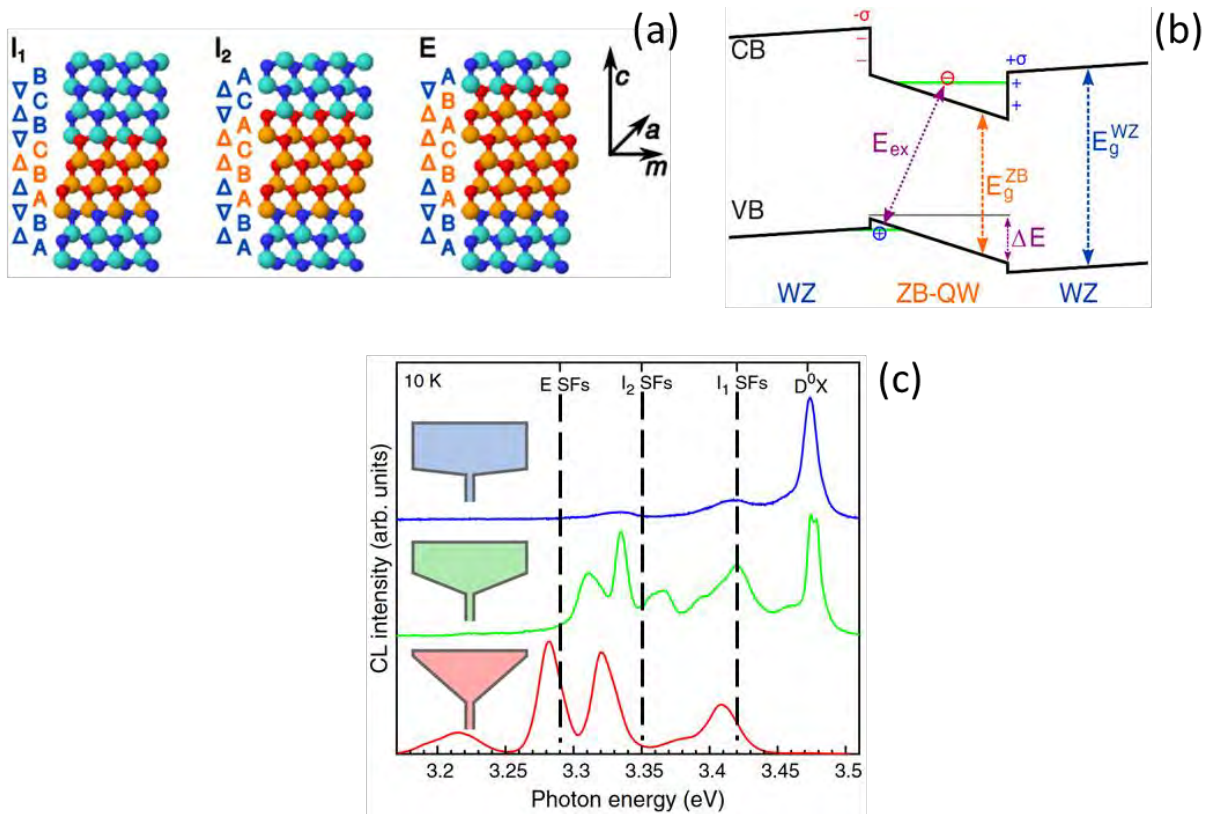


Figure 1.8 – (a) - structure of stacking faults in wurtzite; (b) - scheme of the change in the band profile for stacking faults in the wurtzite structure with taking into consideration the effect of spontaneous polarization (WZ is wurtzite; ZB is sphalerite; E_{ex} is the exciton energy; other designations are conventional); (c) - CL spectra from three GaN microcrystals from top to bottom: weakly, moderately and strongly deformed, compared with the energy values for stacking faults (dashed lines).[2]

The types of stacking faults differ in the number of cubic layers (orange triangles in fig. 1.8a): type I_1 corresponds to one layer, type I_2 - to two, type E - to three. The specific energy γ of these stacking faults in the first approximation is also proportional to the number of formed cubic layers [73], and as can be seen in the Table 1.2:

$$\gamma_{I_1} \approx \frac{1}{2} \gamma_{I_2} \approx \frac{1}{3} \gamma_E \quad (1.6)$$

According to the model proposed by Rebane et al. [74] and Rieger et al. [75], due to the smaller band gap (~ 3.2 eV), the segments of the cubic phase form rectangular quantum wells in the electronic structure, in other words, they create shallow levels in the band gap of wurtzite, in which excitons are localized. They contribute to the efficiency of the radiative recombination of the crystal.

Lähnemann et al. in a recent review [2] described the features of stacking fault luminescence in hexagonal GaN crystals based on the properties of the wurtzite structure. They noted that due to the polar direction along the sixth-order symmetry axis, spontaneous polarization occurs, and due to its interruption, a charged layer appears at the stacking fault boundary and leads to an electric field in the quantum well. As a result, the exciton emission energy undergoes a redshift (fig. 1.8 b), which is called the quantum size Stark effect, and the quantum well becomes triangular, which manifests itself in the fine structure of the luminescence spectrum. For example, in the spectra in fig. 1.8c, the positions of the cathodoluminescence peaks from stacking faults do not coincide both between the spectra themselves and with the literature data (shown by dotted lines for that article). The authors also showed that cathodoluminescence from stacking faults has larger bandwidths (~ 20 meV) compared to micro-photoluminescence (~ 2 meV), which is probably due to a decrease in the resolution of the method because of the diffusion length, thus several strips of stacking faults make the contribution to the cathodoluminescence spectrum. The data collected by the authors on the studied luminescence at low temperatures of (grown-in) stacking faults in gallium nitride are given in Table 1.2 in the fifth column.

1.2.6 Review of studies of extended defects in gallium nitride by transmission electron microscopy and cathodoluminescence methods.

The main problem in the operation of the first optoelectronic devices based on GaN in the mid-1990s was the high density of grow-in dislocations, which reduces the number of operation cycles (fig. 1.9, left). The attention of researchers was focused on the mechanisms of their formation and the atomic core structure, in order to characterize the effect of dislocations on the properties of

the material. The main results on the study of grow-in dislocations in samples acquired on various substrates and by different methods are given in [1;5;76;77].

Misfit dislocations are formed at the interface between the substrate (sapphire) and GaN for relaxation of stresses arising due to differences in structural parameters ($\sim 16\%$) when a certain critical thickness is reached. For the GaN samples grown on the sapphire basal plane, the epitaxial rule $(0001)_{\text{sap}} // (0001)_{\text{GaN}}$ and $[11-20]_{\text{sap}} // [10-10]_{\text{GaN}}$ was established. Thus, two types of dislocations are possible near the interface: screw and 60° ones along $[11-20]$, which glide or climb to the GaN surface during growth, creating a system of grow-in dislocations of various types [76; 77]. Propagation through the sample is associated with insufficient relaxation due to misfit dislocations near the interface. Also, the inhomogeneity of the substrate surface is compensated by the formation of stacking faults limited by partial dislocations [76].

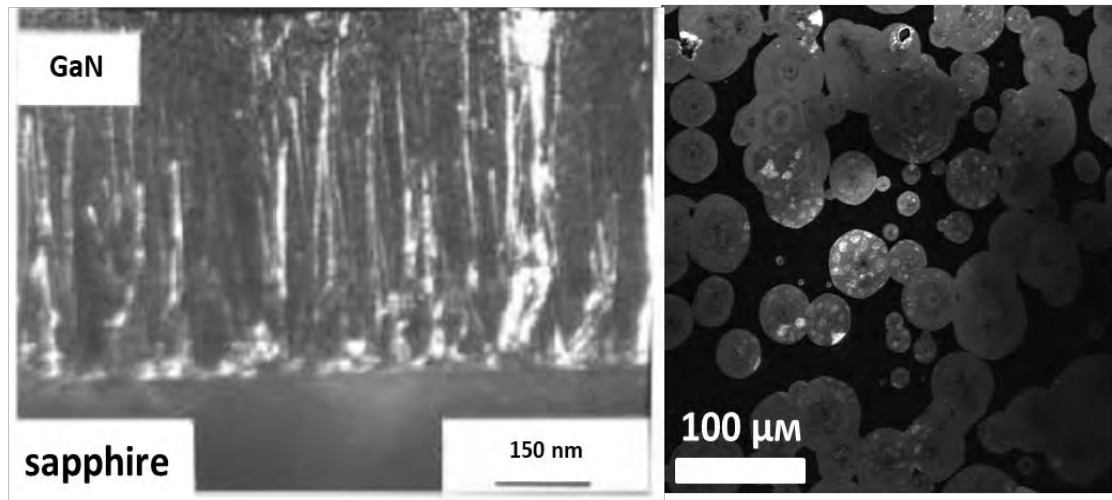


Figure 1.9 – Left – contrast from threading dislocations in DF TEM [1] ; on the right - pits in cathodoluminescence.

As mentioned earlier, misfit dislocations evolve in the course of growth into a network of dislocations passing through the entire crystal along the direction of growth. These dislocations are usually called threading ones. In conjunction with them, “tubes” are formed with a width from nanometers to tens of microns, called “pinholes” (or V-defects) or pits, they have the shape of craters on images in electron and light microscopes (fig. 1.9, right). They are formed in the gaps between the primary nuclei of gallium nitride on the surface of the substrate during gradual epitaxy. The pits are an inverted hexagonal pyramid consisting of $\{10-11\}$ planes. Threading dislocations are electrically active (deep acceptor levels) and detrimental to the transport, emission, and detection properties of gallium nitride-based devices. From the point of view of optical properties, these levels behave as centers of nonradiative recombination. At low doping levels, these deep levels can bind a significant fraction of the free charge carriers, making the material semi-insulating. At high doping levels, threading dislocations become electron traps and are linear charged scattering centers. Also, these

dislocations are shunts for leakage currents. The participation of impurities in the properties of threading dislocations remains undetermined clearly, some studies show segregation on these defects, others demonstrate the independence of recombination properties from them [5;78;79]. It was also shown in [79] that threading dislocations with the a -component in the Burgers vector were recombination-active.

Ponce et al. [80] investigated dislocations in a homoepitaxial sample (a thin GaN foil grown on a massive GaN crystal). Using the weak-beam dark-field (WBDF) method, dislocations of the basal, prismatic and pyramidal sets were determined, and partial dislocations in loops limiting stacking faults I_1 were studied. It should be noted that the features of the main technique for analyzing dislocations in TEM, invisibility criterion [46] (for more details, see 2.1.2), were demonstrated in application to GaN with an anisotropic wurtzite structure: only c -type screw and edge a -type dislocations completely lost contrast at perpendicularity of \vec{g} and \vec{b} , with latter one also requiring $\vec{g}(\vec{b} \times \vec{u}) = 0$. The rest ones had a residual contrast under similar diffraction conditions.

Liu et al. [71] performed joint TEM and CL studies of GaN samples grown on the r -plane of sapphire along the a direction (perpendicular to the prismatic plane). As a result of this growth, many I_1 stacking faults were formed, for which it was possible to establish the spectral position of CL equal to ~ 3.41 eV. Also, for partial dislocations limiting basic stacking faults, the CL with ~ 3.29 eV energy was determined. In addition, a wide halo-shaped peak near 3.33 eV was assigned to prismatic stacking faults in the a -plane, but without an exact determination of the type of defect. The subsequent publication of the same group [72] showed luminescence from prismatic stacking faults with a characteristic energy of 3.30 eV.

Schmidt et al. [81] used the method of cathodoluminescence in a transmission electron microscope to study a -plane grown gallium nitride (doped with silicon) on r -sapphire. Luminescence from grown-in stacking faults I_1 , I_2 and E was registered at wavelengths of 361 nm (~ 3.43 eV), 371 nm (~ 3.34 eV) and 375 nm (~ 3.31 eV), respectively. In regions of high concentrations of partial dislocations limiting stacking faults, a decrease in the luminescence intensity was observed, in contrast to [71]. On the other hand, at the points of intersection of dislocations, a jump in intensity was observed at a wavelength of 379.6 nm (~ 3.27 eV), which, according to the authors, corresponds to an optically active stair-rod dislocation formed at the intersection of the basal and prismatic stacking faults.

Stacking faults associated with the dissociation of grown-in dislocations in the basal plane were studied by high-resolution TEM (HRTEM) in [67;82]. In [82], partial dislocations were studied in cross section using the electron wave function reconstruction method, and the resulting dissociation width was about 1 nm. Zakharov et al. [67] analyzed the distribution and features of dislocations in samples grown on silicon carbide SiC through a buffer layer of aluminum nitride AlN to create

parallel crystallographic directions (in contrast to the above epitaxial rule for direct growth on sapphire). In the resulting crystalline films, basal-plane stacking faults of types I_1 , I_2 , and I_3 elongated along $[11\bar{2}0]$ were formed in the buffer layer with propagation in GaN, and then interrupted at prismatic stacking faults (by means of stair-rod dislocations) or partial dislocations. The dissociation width of a perfect dislocation with the Burgers vector $\frac{1}{3}[11\bar{2}0]$ into the corresponding 30° Shockley's ones in HRTEM was 5.5 nm.

Belabbas et al. in articles [59; 83] proposed stable atomic configurations for partial 30° and edge Shockley dislocations, which are formed upon splitting of 60° dislocations. The difference between the atomic structures of gallium and nitrogen partial dislocations of the same type was demonstrated. The resulting core structures for 30° -Shockley were shown in a real crystal with simulations over high-resolution TEM images since the phase contrast from nitrogen atoms cannot be directly observed by this method. For the gallium and nitrogen 30° -Shockley configurations, a characteristic feature is the difference in the angles between the bonds of an atom in the dislocation core and the direction of the dislocation line: for Ga, the bonds go along the dislocation line, and for N, at an angle to it, which will manifest itself in the polarization of the luminescence of these dislocations in [16]. Also Belabbas et al. registered a gradual "shrinking" of the I_2 stacking fault between 30° -Shockley dislocations during prolonged irradiation with an electron beam, which occurred in segments.

In works [84;85] the dislocations introduced by indentation were studied by the CL method, where they were centers of nonradiative recombination. Based on the angles between dislocations, the known slip system, and the obtained contrasts on micrograms, a mechanism for their propagation was proposed. From the region of indentation (or scratching), a -screw dislocations begin to glide along the prismatic planes. Near the front of their propagation, they cross the surface of the basal plane through loops ("quarter loop"), which are segments of edge and mixed dislocations (fig. 1.10). In addition, the influence of an electron beam on the glide of introduced dislocations was demonstrated.

Albrecht et al. [86] also researched dislocations introduced by indentation using cathodoluminescence in a transmission electron microscope. It was shown that 60° dislocations in the (0001) plane exhibit radiation with an energy of 2.9 eV. At the same time, the other types of dislocations in the basal plane had a dark contrast of varying intensity, indicating nonradiative transitions. The yellow luminescence observed separately from dislocations was attributed to point defects [3].

Albrecht et al. in article [7] noted the absence of dangling bonds in a -screw dislocations in the wurtzite structure. Shear stresses, according to the generally accepted theory, should lead to the bending only of the maximum of the p-type valence band (meaning the type of orbital in the electronic

structure), creating bound states for holes, and the bottom of the s-type conduction band will not be affected. They registered the luminescence of *a*-screw dislocations introduced by scratching in semi-insulating gallium nitride with a peak of 3.346 eV (DBE, dislocation bound exciton), shifted by ~ 0.15 eV in relation to a free exciton (characterizes the exciton band gap), and its exciton nature was proved by the dependence of intensity on temperature and excitation strength. According to numerical calculations performed by Farvacque and Francois in [87], the depth of hole levels cannot explain such a strong red shift of dislocation luminescence relative to the position of a free exciton. The TEM studies performed in the cross section showed perfect dislocation cores, which excludes the possibility of explaining this luminescence shift by the formation of stacking faults. To eliminate the discrepancy, it was proposed and confirmed by theoretical calculations that, due to the larger field of elastic stresses on these screw dislocations, the p-orbital above the bottom of the conduction band is bent in GaN, accompanied by hybridization of the s and p levels. Thus, a bending of the bottom of the conduction band arises, in which electrons can be bound. Within this model, a red shift of 0.2 eV of the dislocation peak relative to a free exciton is allowed.

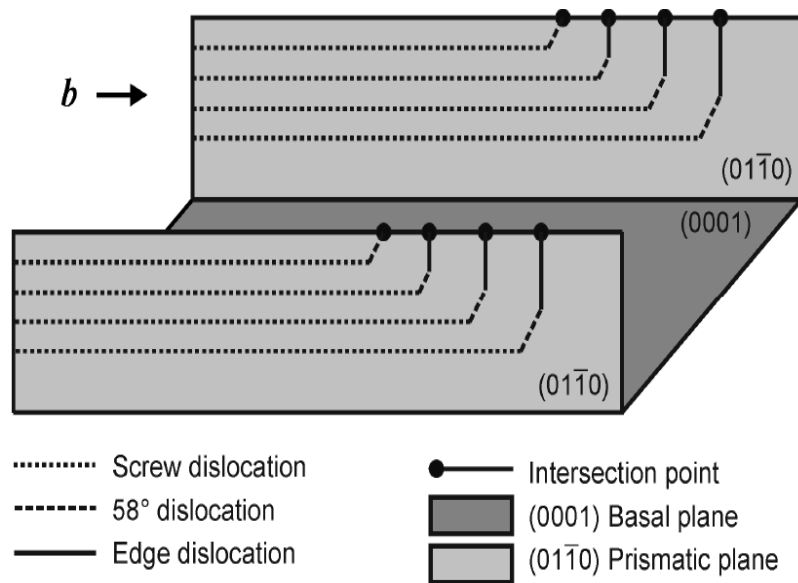


Figure 1.10 – Scheme proposed in [84] for the propagation of introduced dislocations in gallium nitride.

Huang et al. [8] studied dislocations introduced by nanoindentation in GaN. The position of the dislocation luminescence was assigned to a peak at 3.12 eV shifted by ~ 0.28 eV in relation to the free exciton. For explanation, it was proposed that formation of a gallium vacancy by the movement of a dislocation step is the source of the transition between the conduction band and an acceptor, accompanied by the luminescence. Similar conclusions were reached in studies by Vergeles et al. [17-19], pointing out the difference in the spectral position of luminescence from grow-in and introduced dislocations gliding under the electron beam, as well as the loss of contrast in cathodoluminescence only by dislocation segments during electron beam irradiation, which, according to them, is

energetically unfavorable if we assume that that it is dislocations themselves that move, rather than point defects segregated or generated by dislocations. In addition, they demonstrated a change in conductivity from intrinsic n -type to high-resistance p -type in regions with a high density of introduced dislocations, attributing this to the formation of point defects during their glide.

In our group's studies [9–16] of specially undoped low-ohmic gallium nitride, effective sources of luminescence were not only linear segments of introduced dislocations (DRL and phonon replicas DRL-LO in fig. 1.11) , but also their intersection points (IRL and IRL - LO in fig. 1.11) . They had bands of 3.15-3.18 eV and 3.31 eV at 70 K, respectively, with the position of the free exciton peak at 3.47 eV at 70 K (FE in Figure 1.11).

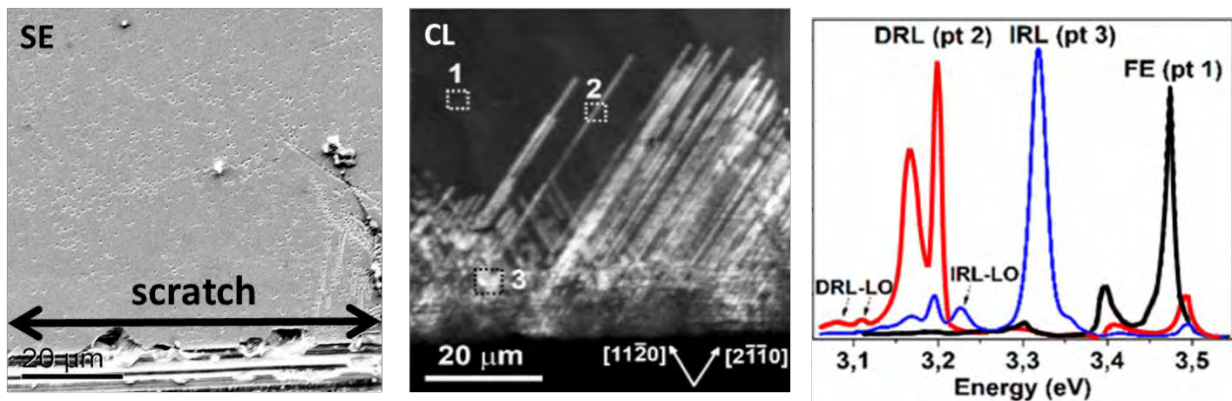


Figure 1.11 – Micrograms obtained simultaneously in SEM (left) and cathodoluminescence (center). On the right - luminescence spectra obtained at points 1-3, marked on the cathodoluminescence microgram in the center. [11]

Figures 1.12 a-f shows micrograms of two areas obtained in cathodoluminescence in monochromatic mode, i.e. when passing luminescence of a specific energy (a, d - NBE , near band edge emission; b,e - DRL and c,f - IRL). In the first area (fig. 1.12 a - c) the sets of introduced *a*-screw dislocations intersect at an acute angle, in the second one (fig. 1.12 d - f) - at an obtuse one. It can be seen that when the monochromator passes the wavelengths corresponding to the energy of 3.18 eV (DRL), linear light contrasts are visible, and at 3.31 eV (IRL) - bright points are visible. The white arrows show the directions of dislocation propagation – one can see that with an acute angle between these directions, fewer IRL spots are formed than with an obtuse one. This was put in correspondence in [11;88] with the formation of two dislocation nodes at the intersection points with two possible configurations, depending on the angle between dislocations. They differ by an edge (acute angle) or screw (obtuse) dislocation-bridge between these nodes (fig. 1.12 g). In addition, in [11;88] two possible structures of the nodes themselves (fig. 1.12 h) were discussed, based on the intersecting screw dislocations being dissociated: a combination of a extended and compressed node (Section 1.1.6) or a single extended node in case one of the dislocations ends in it [27].

The DRL dislocation band has a pronounced doublet fine structure at liquid nitrogen temperature, accompanied by phonon replicas (DRL - LO, fig. 1.11), and the high-energy component

DRL_H is well approximated by the Lorentzian, which is typical for exciton lines. At room temperature, the low-energy component DRL_L merges with DRL_H , becoming a shoulder peak (fig. 1.13a). Dislocation luminescence is stable upon annealing in a wide temperature range (up to 420K, fig. 1.13 b,c), and completely disappears only at temperatures above 1000 K (fig. 1.13 d,e). The position of the dislocations in relation to the point of introduction (the path they glide) changes, which indicates the intrinsic nature of the luminescence. The relative position and width of the FE and DRL bands kept in the temperature range 70K - 300K, and a higher DRL intensity corresponds to a lower FE intensity when recording the spectrum at one point. It was shown in more detail in [12] that both peaks are of an exciton nature and the processes to which they correspond are competing.

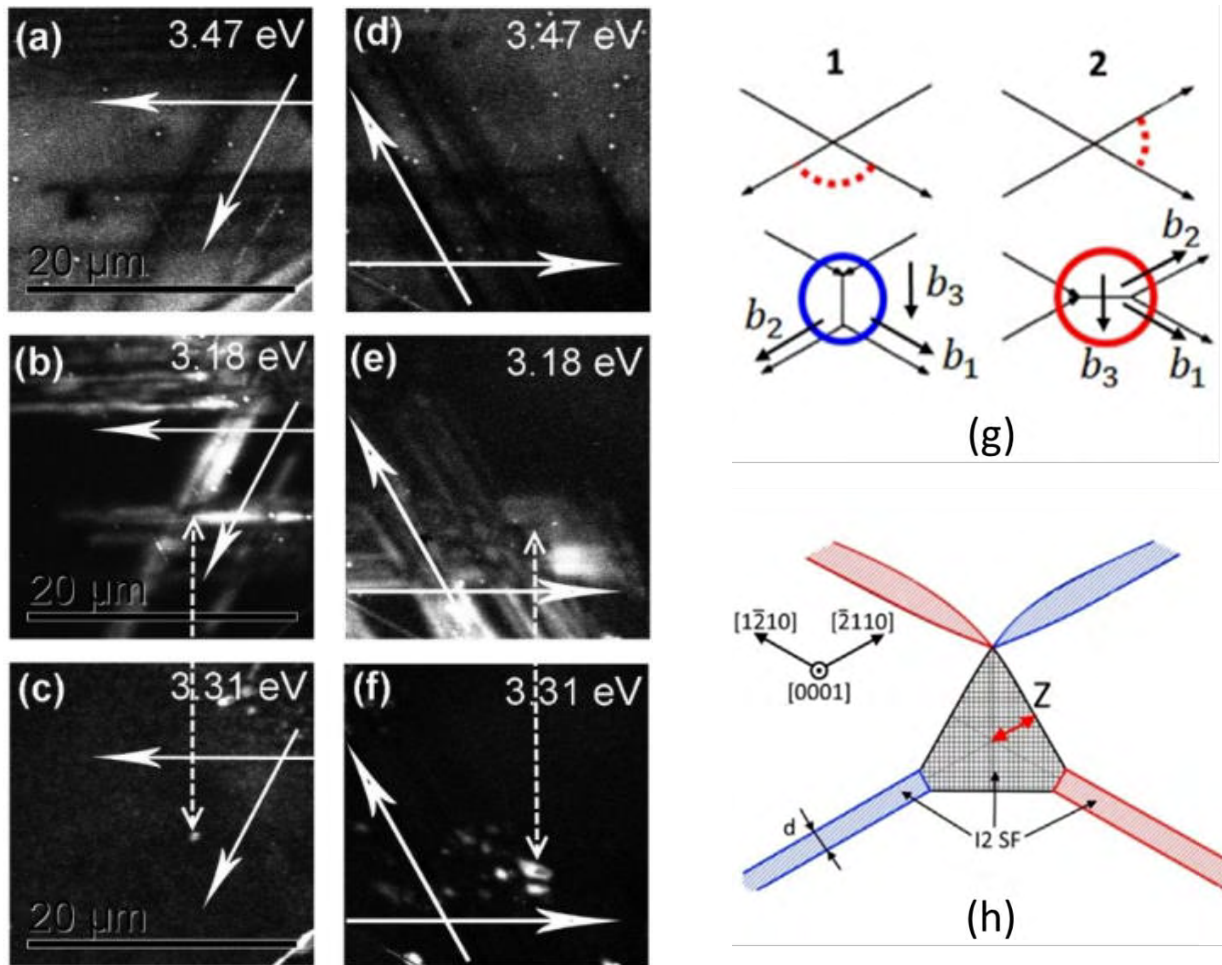


Figure 1.12 – Micrograms obtained in cathodoluminescence in monochromatic mode (a,d - NBE, b,e - DRL and c,f - IRL) of two regions where introduced a-screw dislocations intersect at an acute (a - c) and obtuse (d - f) angle; (g) - intersection configurations of dislocations introduced into the GaN basal plane, at an obtuse (1) and at an acute (2) angle; (h) - extended node structure. [11]

DRL_H and DRL_L components have different polarizations: DRL_H was polarized along the dislocation line, while DRL_L was polarized at an angle of 40° to it (fig. 1.14). This fact is related to the sensitivity of indirect optical transitions to the orientation of chemical bonds in a partial dislocation with nitrogen in the core (Section 1.2.4), predicted theoretically [16]. Therefore, DRL_H and DRL_L are direct and indirect optical transitions, respectively.

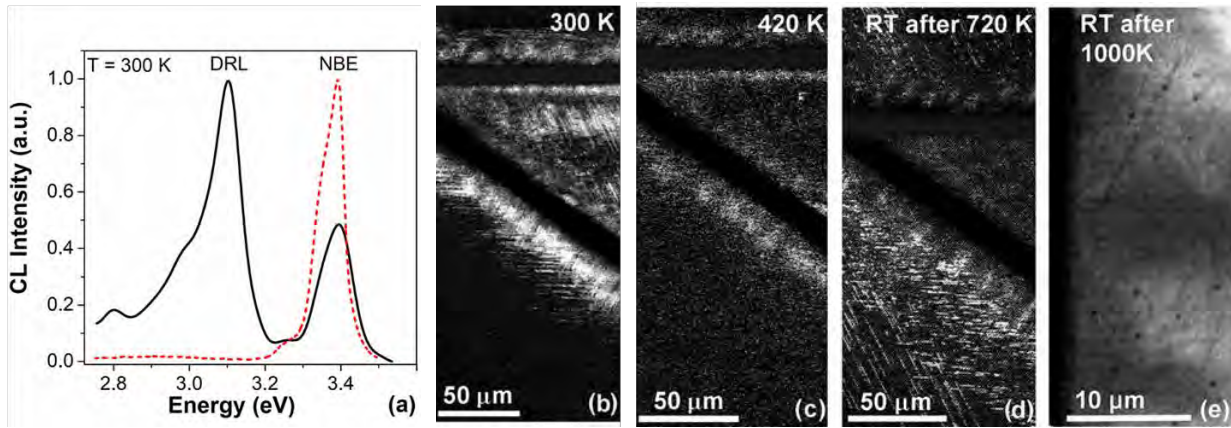


Figure 1.13 – (a) - cathodoluminescence spectrum of introduced dislocations at 300 K; (b-e) - change in the cathodoluminescence picture near two intersecting scratches (black thick lines) upon heating to 420K (b,c), then upon annealing up to 1000K (d,e). [12]

The change in the penetration depth of electrons, shown in fig. 1.15 a,b , showed that in addition to straight-line luminescent sections of a -screw dislocations and their intersection points, there are also recombination-active, but not radiating, curvilinear sections (thin dark curved contrasts in fig. 1.15 b). They are half-loops of edge and mixed dislocations, which propagate from a scratch and are accompanied by screw dislocations. The exit of screw dislocations to the surface - dark dots - can be observed in the inset in fig. 1.15a. On the basis of the obtained data, the scheme shown in fig. 1.15c was constructed, which improves on the model proposed in [84] and shown in fig. 1.10. In this model it is shown that introduced a -screw dislocations can form loops and half-loops in the basal plane in addition to the half-loops in the prismatic plane. Also, in the basal plane the loop can reach the surface or close on another dislocation.

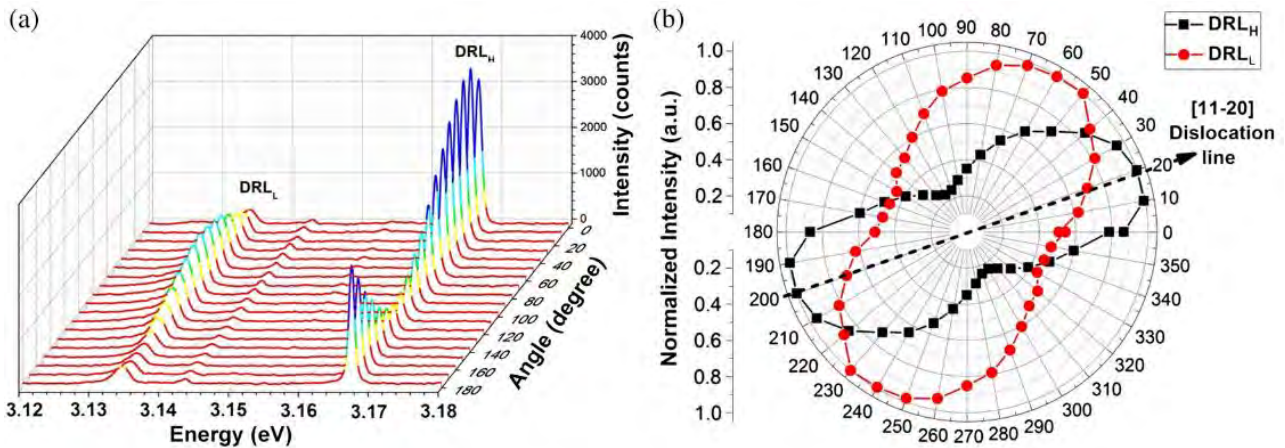


Figure 1.14 – Dependence of the intensity of the DRL components on the angle of the analyzer in the study by the method of μ -photoluminescence in linear (a) and polar (b) coordinates. [15]

It should be noted that in a recent article [89] by the Ishikawa et al. this scheme included $\langle \bar{1}2\bar{1}3 \rangle$ screw dislocations gliding in pyramidal planes $\{1\bar{2}12\}$. They propagate deeper in to the sample than the dislocations of the prismatic and basal sets, but are located directly under the indenter

imprint (near it). In this work, they, together with dislocations of other slip systems, were demonstrated using depth-resolved cathodoluminescence methods due to chemical-mechanical polishing and STEM. In addition, according to the proposed sliding mechanisms Ishikawa et al. proposed the depth distribution of these sets of introduced dislocations in the following order: prismatic-basic-pyramidal (the latter, as noted, goes along the full length of the imprint's boundaries).

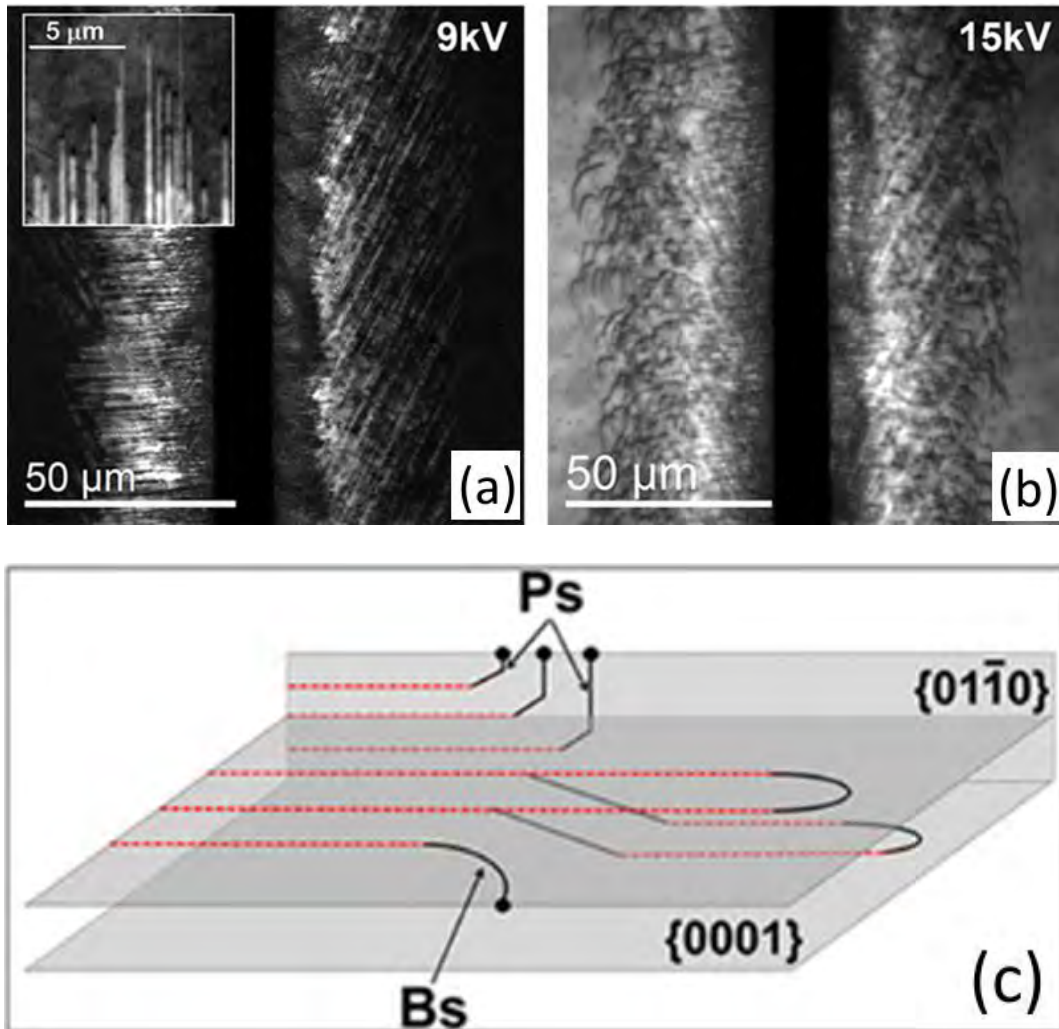


Figure 1.15 – (a,b) - cathodoluminescence of dislocations near a scratch at various accelerating voltages (indicated in the upper right corner), which regulate the depth of electron penetration; (c) - scheme of propagation of a -screw dislocations in the basal and prismatic planes.[12]

The dissociation of introduced *a*-screw dislocations with a contained I_2 stacking fault in-between partials and with the formation of extended nodes, found in TEM experiments [12–14], well explains the observed emission from dislocations (DRL) and their intersection points (IRL) in cathodoluminescence. For DRL, the doublet structure of the peak is due to the different atoms in the core of the partial dislocations (which, as written earlier, affects the polarization). The more intense and stable DRL_H corresponds to a direct transition from the quantum size stacking fault level near the conduction band to the shallow hole level of the gallium dislocation, while the less intense and weakening DRL_L upon annealing corresponds to the transition from the same stacking fault level to

the shallow hole level of the nitrogen dislocation. The hole levels themselves arise from the bending of the valence band under the influence of elastic deformations. The stacking fault width in dissociated dislocations (5 nm) is close to the size of an exciton in gallium nitride (6 nm), so dislocations are a 1D system (or quantum wires), and extended nodes probably behave like 2D systems, since they notably exceed the dimensions of the exciton.

1.3 Conclusions to chapter 1 and statement of the research problem.

In Chapter 1, the basic concepts of the "Theory of Dislocations" and the features of dislocations and stacking faults in GaN are analyzed, both in general studies of the structure of wurtzite, and in specific data on gallium nitride itself. Classical and modern examples were given of the influence of the properties of dislocations and stacking faults on the electronic structure of solids. Based on the totality of fundamental concepts of dislocations and stacking faults and the review of their features in GaN, we can formulate a well-established consensus on the luminescence of extended defects in GaN:

- 6) the structures and extended defects of the cubic and hexagonal GaN phases are considered in terms of close packing;
- 7) the difference between the GaN phases lies in the geometric position of each third layer of the closest packing with small difference between interlayer distances between phases;
- 8) stacking faults in the hexagonal phase create triangular (due to spontaneous polarization) quantum wells of the cubic phase, characterized by the corresponding luminescence bands;
- 9) grown-in threading dislocations in gallium nitride are recombination-active, but do not exhibit luminescence;
- 10) freshly introduced into hexagonal GaN *a*-screw dislocations exhibit luminescence in the spectrum range $\sim 3.10 - \sim 3.36$ eV.

The observed dislocation luminescence of the introduced *a*-screw dislocations has not only a different spectral position in experiments [7-19], but also different properties, which led to the proposition of various models for explaining this luminescence (fig. 1.16). In our group, the dissociation of dislocations in the regions of dislocation luminescence generation was demonstrated, confirming its intrinsic nature, which is also supported by the polarization and exciton properties of the DRL band. The hypothesis about the generation or segregation of point defects by dislocations cannot explain the polarization and stability of the luminescence to high temperatures, and, most likely, it has a secondary role. It is possible that impurities are involved in the formation of a

continuous luminescence signal in the region of 2.9 - 3.1 eV, which we sometimes observed in CL spectra.

On the other hand, the influence of the strong deformation potential of perfect a -screw dislocations in semi-insulating gallium nitride, proposed in [7], explains well the DBE peak observed in these experiments and correlates with the structure of the studied dislocations, but it should be noted that the model is based only on calculated bends of the zones, rather than localized states of the deformation potential, the position of which was not determined and remained unknown.

Thus, it remained an open question whether the observation of different peaks of dislocation luminescence is a feature of the material type or depends on the method and parameters of the introduction of dislocations, as well as what is the relation between dislocation bands. The study of this problem has become one of the tasks of the research part of this work. To do this, it was decided to conduct a study using the methods of cathodoluminescence in a scanning electron microscope (SEM- CL) and transmission electron microscopy (TEM) of dislocations introduced by indentation into a semi-insulating crystal of gallium nitride, grown by an a -plane and doped with iron, i.e. similar to that studied by the Albrecht et al. [7].

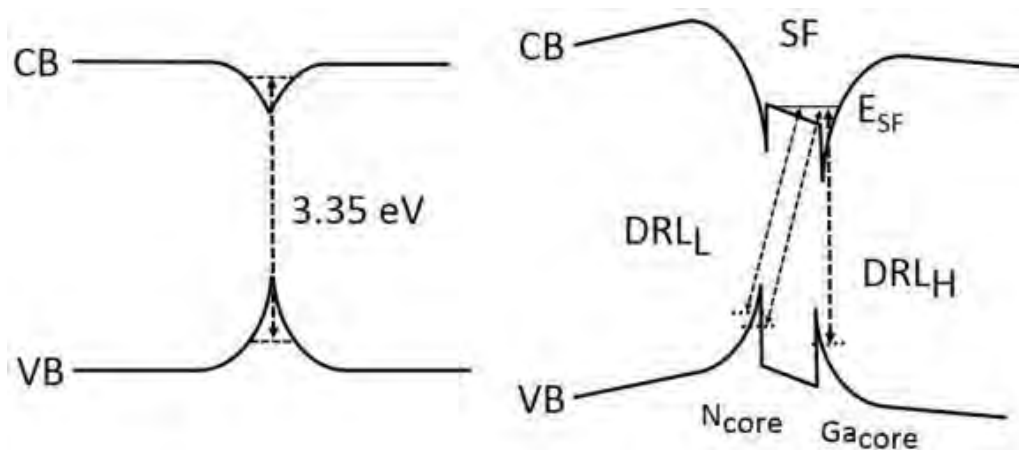


Figure 1.16 – On the left is the model of radiative recombination on a perfect a -screw dislocation proposed by the Albrecht group. et al. [7] ; on the right - the model of radiative recombination on a split dislocation, taking into account the effects of polarization, proposed by our group [12].

Another task of the study was a more detailed study of the spectral characteristics of the dislocation luminescence bands using alternative cathodoluminescence techniques not previously used for their analysis. The main motivation was the insufficient research data on the IRL band for a complete interpretation. If in the case of DRL there is a correlation between linear contrasts in cathodoluminescence and dissociated dislocations on TEM micrograms, then in the case of contrasts in the IRL range, they are spots in cathodoluminescence, which do not carry detailed information about the details of the sources geometry. Also, data on the properties of the IRL band is needed in order to distinguish it from the close DBE band. The study of the spectral characteristics of the IRL band was carried out by hyperspectral mapping in SEM-CL on dislocations introduced by

nanoindenter - which creates long dislocation branches with well-separated IRL sources. The same samples were also studied by the STEM-CL method, the resolution of which is sufficient to study the luminescence from individual nodes and dislocations with direct comparison with their structure, and therefore gave new data on dislocation luminescence. The first approach made it possible to describe the dislocation luminescence bands as a whole, and the second one, as radiation from individual objects.

Chapter 2. Description of research methods

2.1. Transmission electron microscopy¹⁴

2.1.1 Basic principles of TEM and types of contrast

The TEM image is formed by an electron beam passing through a thin (<200 nm at accelerating voltages up to 200 kV) sample on a luminescent screen or CCD camera. Resolution in TEM is determined by lens defects (spherical aberration, chromatic aberration, and astigmatism) that cause image blurring, and by the quality of the prepared sample. There are two sets of lenses in TEM: first one is above the sample (fig. 2.1a), which projects a parallel electron beam onto the sample, the second one is behind the sample (fig. 2.1b), which forms an image of the sample on the screen.

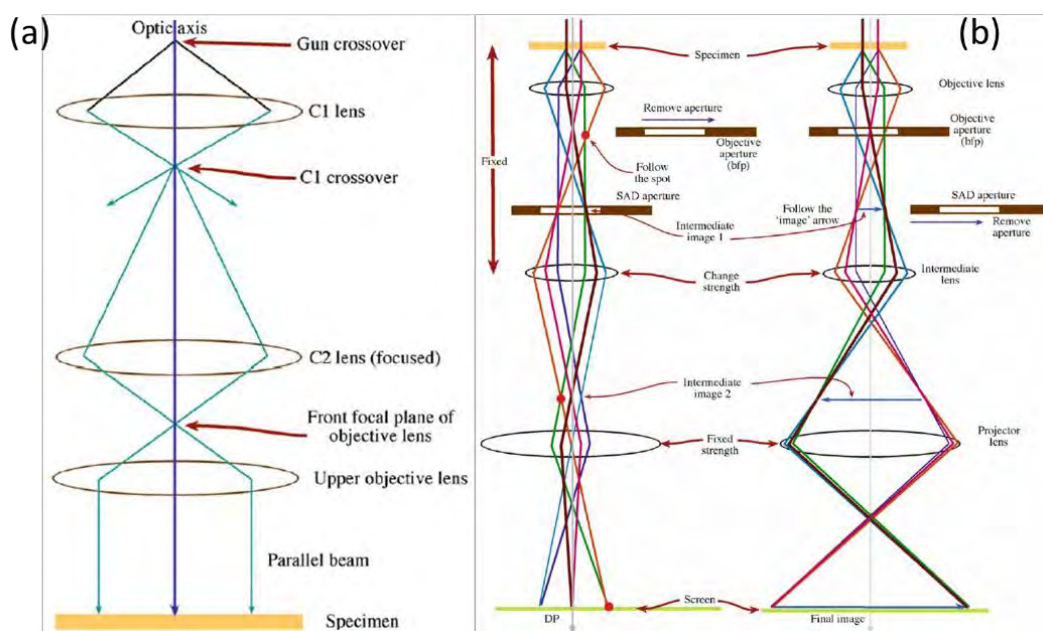


Figure 2.1 – Scheme of electron beam path in TEM: (a) - above the sample; (b) - behind the sample, on the left is the diffraction mode, on the right is the imaging mode [91].

Similar to an optical microscope, TEM implements a bright-field mode, BF, when the image is built by beams that slightly deviated from the original direction after passing through the material, and a dark-field mode, DF, when - by strongly deviated ones (fig. 2.2). A special feature is the diffraction mode (fig. 2.1), in which the path of electron beams is visualized after passing through the

¹⁴Section 2.1. is written on basis of [46; 90; 91], materials of lectures of St.Petersburg State University of Yu.V. Petrov on electron microscopy, lectures of MSU of N.G. Chechenin's (http://danp.sinp.msu.ru/dist_obraz.htm) TEM and materials of the websites <http://ism-data.misis.ru/index.php/lections/pem>, <https://www.jeol.co.jp> and <https://www.gatan.com>. Section 2.1. is taken from master's thesis of the author [20].

sample, which makes it possible to orient the structure of the crystal in relation to the electron beam (or microscope axis) with an accuracy of degrees. Also there is a scanning mode (STEM, section 2.1.4), in which the incident beam is focused at one point and a raster image is formed by scanning area of interest. STEM also allows to register highly deviated electron beams with the HAADF (high-angle annular dark-field) detector.

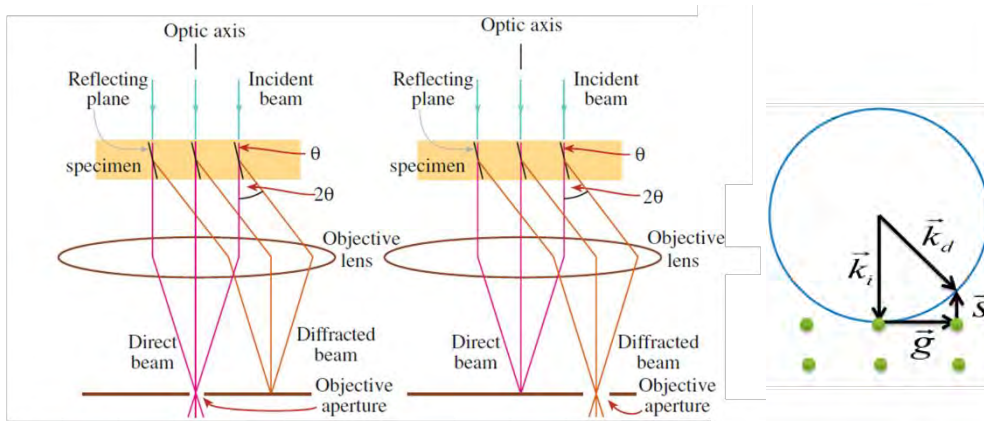


Figure 2.2 – On the left is the electronic beam path in BF and DF, respectively, on the right is the Ewald's sphere for TEM.

There are two main types of contrast in TEM: amplitude one, which includes mass-thickness and diffraction ones, and phase contrast [91]. This separation is rather conditional and it is made for the description of the techniques used in the TEM, because both types of contrast are interconnected and are present together at the TEM images. The phase contrast is used in the HR TEM method (high resolution, to about several angstrom), and is very specific. Due to results of the HR TEM being not presented in research part of this work, detailed description of the method will not be given here.

The amplitude contrast is created by the difference in quantity of the electrons which have reached the image plane on different trajectories and is defined by incoherent Rutherford scattering. In the specific cross section of the scattering there is a low-angle range (less than 5°), where the main contribution to amplitude contrast is caused by differences in density and material thickness, which increase makes the contrast darker in BF and brighter in DF. The intensity decreases significantly at the high-angle part of the cross section and the contrast is defined only by atomic number, Z , of the elements in the composition of the sample that is used in STEM for obtaining mass contrast of high resolution (to separate atoms of heavy elements) using the HAADF detector.

Important type of amplitude contrast is a diffraction one. Diffraction of electrons in the TEM is described closely to the diffraction of X-rays because electrons can be considered as waves. On the other hand, scattering of electrons happens on both nuclear and electronic subsystems due to them being charged particles unlike quanta of X-ray emission which interact mainly with electronic subsystem. Similarly, concepts of wave vectors of the falling \vec{k}_i and the diffracted \vec{k}_d beams,

diffraction vector \vec{g} (of reciprocal lattice), are introduced and the Ewald's sphere with the radius equal to the reciprocal wavelength of electrons (fig. 2.2) is plotted in the reciprocal space.

For constructive interference of the X-rays, close coincidence of the sphere with the point or, more precisely, with a ball of a small (neglectable) radius, which is called deviation vector \vec{s} , is required. This point corresponds to series of crystallographic planes in the reflecting position (Bragg's condition). But for electrons Ewald's sphere has significantly bigger radius, and in principle can locally be considered as the plane, in addition, the balls become relrods with bigger \vec{s} than for the diffraction of X-rays due to the size effects connected to the small thickness of sample. Thus the deviation vector \vec{s} plays more significant role [55] and for its certain interval there is a constructive interference. Thus for calculation of structural factor F_{cell} vector $\vec{K}=\vec{g}+\vec{s}$ enters the formula unlike for X-rays where it is only diffraction vector \vec{g} :

$$F_{cell} = \sum_{i=1}^N f_i(\theta_B) e^{2\pi i \vec{K} \vec{r}_i} \quad (2.1)$$

where f_i – scattering amplitude on atom i , \vec{r}_i – radius vector for atom i , θ_B – Bragg angle; sum is performed on all atoms in the unit cell. The intensity of the diffracted beam is proportional to square of the F_{cell} . The given equation is part of the kinematic description of diffraction, which assumes single scattering and the weak diffracted beam, which is not interacting with direct beam. This is correct only for very thin samples ($\leq 100 \text{ \AA}$). On the other hand, it allows to predict "the forbidden reflexes" and to analytically output diffraction patterns for crystals of various structural types. For this purpose \vec{s} is neglected, then the multiplication $\vec{K} \vec{r}_i = hx_i + ky_i + lz_i$ where hkl are plane coordinates, and $x_i y_i z_i$ are coordinates of atom i . If the structural factor is equal 0, then the reflex is "forbidden" and will be absent on the diffraction pattern.

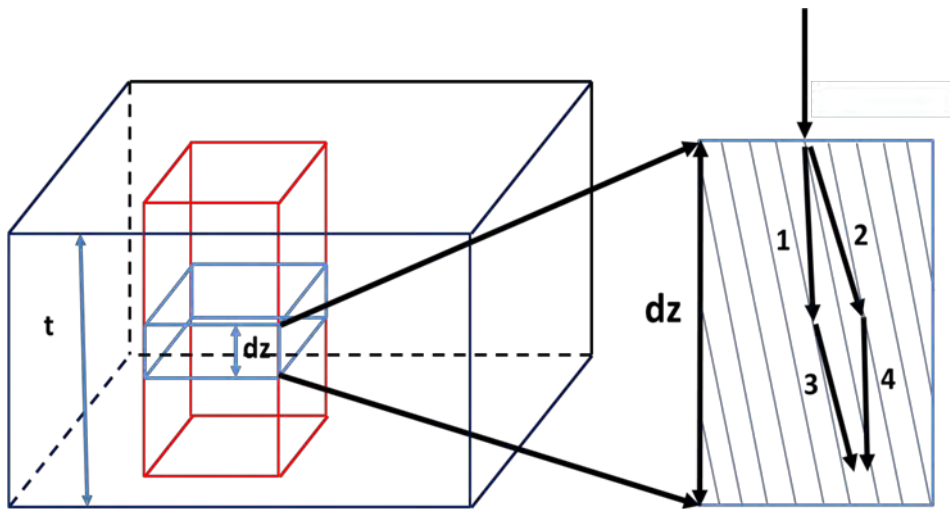


Figure 2.3 – Column approximation scheme. [46]

For the further description of diffraction in the dynamic theory the "column" approximation is used (fig. 2.3) which considers effects of multiple reflection and interaction of the direct and

diffracted bunch [46]. The approximation is described in dual-beam geometry: the sample is oriented so that two reflexes are bright in the diffraction mode, one of which will be direct beam and another one – diffracted beam.

The crystal is divided into columns of a small cross section, oriented along the direction of the primary beam (taken as the z axis), and diffraction in each column proceeds independently of the others, which is appropriate due to the small Bragg angles for electrons (10^{-2} rad). The incident beam (fig. 2.3) diffracts on the surface and part of its intensity passes into beam 1 and diffracted beam 2. Beams 1 and 2 also diffract inside the sample and create beams 3 and 4, respectively. The change in the amplitudes of the beams in the column dz is expressed by the Howie-Whelan equations:

$$\frac{d\varphi_0}{dz} = -\pi \frac{\xi_g}{\xi'_0} \varphi_0 + \pi \left(i - \frac{\xi_g}{\xi'_g} \right) \varphi_g \quad (2.2)$$

$$\frac{d\varphi_g}{dz} = \pi \left(i - \frac{\xi_g}{\xi'_g} \right) \varphi_0 + \left(-\pi \frac{\xi_g}{\xi'_0} + 2\pi i \omega \right) \varphi_g \quad (2.3)$$

where φ_0 and φ_g are the amplitudes of the primary and diffracted waves, ξ_g is the extinction¹⁵ length corresponding to the reflection \vec{g} , $\omega = \xi_g s$ is the parameter characterizing the deviation from the reflecting position (\vec{s} is parallel to the direction of the primary beam, and in the formula for ω can be written in scalar form), ξ'_g and ξ'_0 - parameters of anomalous absorption, having the meaning of extinction lengths for waves propagating in the reflected and forward directions, respectively. The first equation describes the interference of beams 1 and 4, the second describes the interference of beams 2 and 3. The linear coordinates in the equations are dimensionless and are normalized to ξ_g . The resulting expressions can be simplified by taking a sample of a specific thickness t (in units of ξ_g) and the absorbance being equal to 0:

$$\frac{d\varphi_0}{dz} = \pi i \varphi_g \quad (2.4)$$

$$\frac{d\varphi_g}{dz} = \pi i \varphi_0 + 2\pi i \omega \varphi_g \quad (2.5)$$

The analytical solution of the system will be:

$$|\varphi_g(t)|^2 = 1 - |\varphi_0(t)|^2 = \frac{1}{1 + \omega^2} \sin^2 \left(\pi t \sqrt{1 + \omega^2} \right) \quad (2.6)$$

The intensities of the direct I_0 and diffracted I_g waves are equal to the square of the corresponding amplitudes obtained from the Howie-Whelan equations (the incident wave has a single unit amplitude in the model). In two-beam geometry, the contrast in BF is determined by the direct beam, in DF it is determined by the diffracted beam, and the images are mutually complementary at low adsorption levels. Changes in the parameter ω cause oscillations in the resulting intensity, so a

¹⁵Extinction is the length for which the amplitude of the incident wave is zeroed once, while that of the diffracted wave reaches its maximum, or vice versa with further penetration of the beam into the sample [91].

series of lines appear associated with the bending of the crystal, called bending contours. The dependence of the intensity on t manifests itself in thickness contours in wedge-shaped crystals, the distance between adjacent contours corresponds to a change in thickness by ξ_g .

In practice (including this study), when analyzing diffraction contrasts, a slightly different approach for obtaining specific vectors \vec{g} is used instead of two-beam geometry: it is called diffraction in the selected area (selected area diffraction, SAD). The region of interest is selected and aligned with the zone axis, i.e. it is the state when the vector of the crystallographic plane of the studied sample surface is parallel to the axis of the TEM optical system. Then, the intensity of the electron beam is uniformly distributed over the first-order reflections in the diffraction pattern. After that, a specific reflection is chosen by the selective aperture for imaging, and now vector \vec{g} is directed from the zone axis to this reflection. Despite the loss in image intensity, it is possible to study the change in contrast in the selected area from the vector \vec{g} , varying only the reflection selected by the aperture, without having to tilt the sample every time when the vector \vec{g} is changed as in the case of the two-beam geometry.

2.1.2 Dislocation contrast in TEM

The contrast from stacking faults and dislocations is also the diffraction one (fig. 2.4, left): they are considered in formulas 2.2–2.3 by introducing the displacement vector \vec{R} , which takes into account the nonequilibrium position of atoms in the cell [46]. Then, the Howie-Whelan equations take the form:

$$\frac{d\varphi_0}{dz} = -\pi \frac{\xi_g}{\xi'_0} \varphi_0 + \pi \left(i - \frac{\xi_g}{\xi'_g} \right) \exp(2\pi i g R) \varphi_g \quad (2.7)$$

$$\frac{d\varphi_g}{dz} = \pi \left(i - \frac{\xi_g}{\xi'_g} \right) \exp(-2\pi i g R) \varphi_0 + \left(-\pi \frac{\xi_g}{\xi'_0} + 2\pi i \omega \right) \varphi_g \quad (2.8)$$

The displacement caused by dislocations is given by the Burgers vector \vec{b} . To calculate \vec{R} through \vec{b} two coordinate systems can be introduced: xyz in relation to the electron beam and $x'y'z'$ - to the dislocation. Then, in prime coordinates, the components of \vec{R} of the mixed dislocation with decomposition of \vec{b} into edge \vec{b}_e (normal) and screw \vec{b}_s (tangential) components, will be written as:

$$\vec{R}_{x'} = -\frac{\vec{b}_e}{2\pi} \left[\arctg \frac{z'}{x'} + \frac{1}{2(1-\vartheta)} \frac{x'z'}{(x')^2 + (z')^2} \right] \quad (2.9)$$

$$\vec{R}_{y'} = \frac{\vec{b}_s}{2\pi} \arctg \frac{z'}{x'} \quad (2.10)$$

$$\vec{R}_{z'} = -\frac{\vec{b}_e}{2\pi} \left[\frac{1-2\vartheta}{2(1-\vartheta)} \ln \sqrt{(x')^2 + (z')^2} + \frac{1}{4(1-\vartheta)} \frac{(x')^2 - (z')^2}{(x')^2 + (z')^2} \right] \quad (2.11)$$

where ϑ is Poisson's ratio. Then for a screw dislocation $\vec{b} = \vec{b}_s$ and $\vec{R}_{x'} = \vec{R}_{z'} = 0$, and for an edge dislocation - $\vec{b} = \vec{b}_e$ and $\vec{R}_{y'} = 0$. It should be noted that this notation does not take into account the anisotropy of the crystal, that is, it is completely valid only for isotropic crystals of the cubic syngony.

As can be seen from the Howie-Whelan equations, the contrast from dislocations is determined by the vector product $\vec{R}\vec{g}$. Using the resulting expressions for the components of \vec{R} , we can replace this product with the parameter $g \cdot b = n$, called the image order, which is a real number and equal to the number of contrasts from one dislocation (the integral intensity remains constant). Another important parameter for describing dislocation contrasts is their position in relation to the free surface. A dislocation can be parallel to the crystal surface, cross it, or be perpendicular to it. Taking into account the position of the dislocation in the sample and described above parameters (t , ξ_g , ω , n), it is possible to distinguish the main features of the dislocation contrast in TEM [46].

As can be seen in fig. 2.4, left, dislocations in BF graph have a dark contrast. In DF, the contrast for dislocations parallel to the image surface is determined by the deviation from the exact Bragg position (ω). At small deviations ($\omega \leq 1$), a “dynamic” DF image is observed, which practically coincides with BF. At larger deviations ($\omega > 1$) a “kinematic” DF image is observed, which has a bright contrast and supplements BF. For significant deviations ($\omega \approx 10$) dislocations have a very thin contrast in DF, used in the weak beam method, weak beam dark field - WBDF, to resolve dislocation structures.

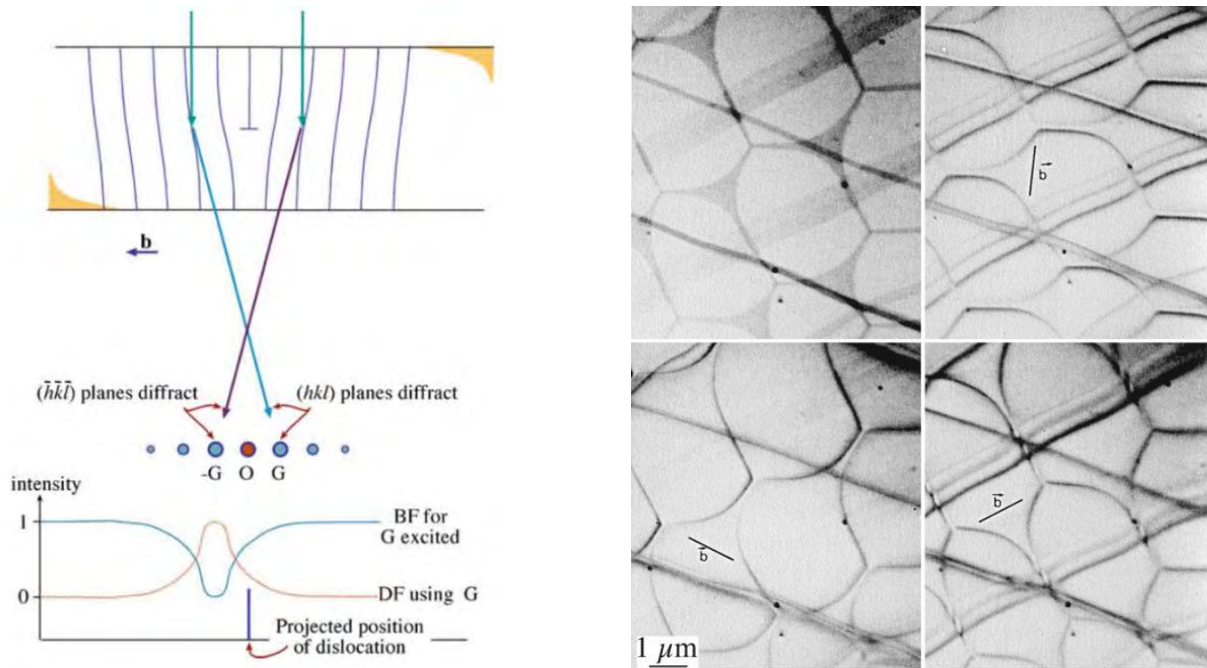


Figure 2.4 – On the left is a diagram of the formation of diffraction contrast from dislocations; on the right is the application of invisibility criterion to networks of screw dislocations in graphite. [91]

For inclined dislocations, the contrast is complex. It either oscillates or meanders along the entire dislocation line or at its ends, making it possible to determine the exit points to the surface. The BF image is symmetrical with respect to the average cross section of the crystal in thickness, while the DF image is asymmetric. Oscillations can also provide an estimation of t , since their period is equal to ξ_g at $0 \leq \omega \leq 0,5$.

The contrast from dislocations perpendicular to the surface is determined by the surface relaxation. It consists of two or more dark and light petals separated by a line of no contrast, parallel to \vec{g} in BF image. The symmetry of the petals is determined by ω and with its deviation from 0 falls. At $n = 0$, the contrast has the form of a dark spot.

The observed contrast of dislocations, as can be seen in the graph below the dislocation in fig. 2.4, on the left, is shifted relative to the actual position of the dislocation by an amount equal to $\omega(\vec{g} \cdot \vec{b})$ with taking the sign into account. Also, the contrast can be double (then the real position is in the middle). Double images appear at $n = 2, \omega = 0$; at multibeam scattering, when there is more than one system of planes in the reflecting position; in highly anisotropic crystals at $n = 1$; for an edge dislocation, when $n = 0$ and $\vec{g}(\vec{b} \times \vec{u}) \neq 0$, where \vec{u} is the dislocation line vector, and also for $n = 1$ in dislocations decorated with impurities.

Also, the contrast from dislocations has a width p , which is determined by the formula:

$$p = \frac{\vec{g} \cdot \vec{b}_e}{\vec{g} \cdot \vec{b}} \quad (2.12)$$

The main tool for analyzing dislocations in TEM is the parameter $g \cdot b$ (fig. 2.4, right) [46; 91]. It can be used freely in isotropic crystals. In anisotropic ones, dislocation line should be perpendicular to the plane of symmetry of the crystal (which is satisfied by a -type dislocations in the basal plane of hexagonal GaN). In other cases, a preliminary calculation is required. For screw dislocations, the perpendicularity of \vec{g} and \vec{b} is enough for the disappearance of the contrast; edge dislocations also require $\vec{g}(\vec{b} \times \vec{u}) = 0$ (both conditions together are called criteria of invisibility). In the case of mixed dislocations, under these conditions, the smallest (or residual) contrast is observed. Therefore, it is possible to accurately determine the direction of the Burgers vector of the dislocation and its type. The explanation is that the contrast from dislocations is formed by displacements perpendicular to the reflecting planes used to form the image. The displacement of atoms in the planes themselves does not give constructive contrast. In the diffraction mode of the TEM, it is possible to put specific planes in the reflective position and choose different $g \cdot b$ conditions for dislocation analysis.

2.1.3 Contrast from stacking faults in TEM

As shown in Section 1.1.5, in the bulk of a crystal, the stacking fault is limited by partial dislocations and is characterized by the displacement vector \vec{R} , which characterizes the magnitude and direction of displacement of the parts of the sample that border through the stacking fault. The direct and diffracted waves undergo a phase shift $\alpha_{SF} = 2\pi|\vec{R}||\vec{g}|$ [46]. The change in amplitude can be described by the scheme in fig. 2.5. Then the contrast calculation is presented in matrix form:

$$\begin{pmatrix} \varphi_0(t) \\ \varphi_g(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp(-i\alpha) \end{pmatrix} A(t_2) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp(i\alpha) \end{pmatrix} A(t_1) \begin{pmatrix} \varphi_0(0) \\ \varphi_g(0) \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

$$A(z) = C \begin{pmatrix} \exp 2\pi i \gamma_1 z & 0 \\ 0 & \exp 2\pi i \gamma_2 z \end{pmatrix} C^{-1} \quad (2.14)$$

$$C = \begin{pmatrix} \cos(0,5 \arctg \omega) & \sin(0,5 \arctg \omega) \\ -\sin(0,5 \arctg \omega) & \cos(0,5 \arctg \omega) \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

$$\gamma_{1,2} = -\pi \frac{\xi_g}{\xi_0'} + i\pi \left[\omega \pm \sqrt{1 + \omega^2 - \left(\frac{\xi_g}{\xi_0'}\right)^2} + 2i \frac{\xi_g}{\xi_0'} \right] \quad (2.16)$$

For a horizontal stacking fault, since \vec{R} is a constant, it will have a uniform contrast, darker or lighter than the general background, depending on \vec{R} . For an inclined stacking fault, the contrast consists of a system of strips along which the depth is same. For each strip, the contrast corresponds to a horizontal stacking fault at the same depth as the strip.

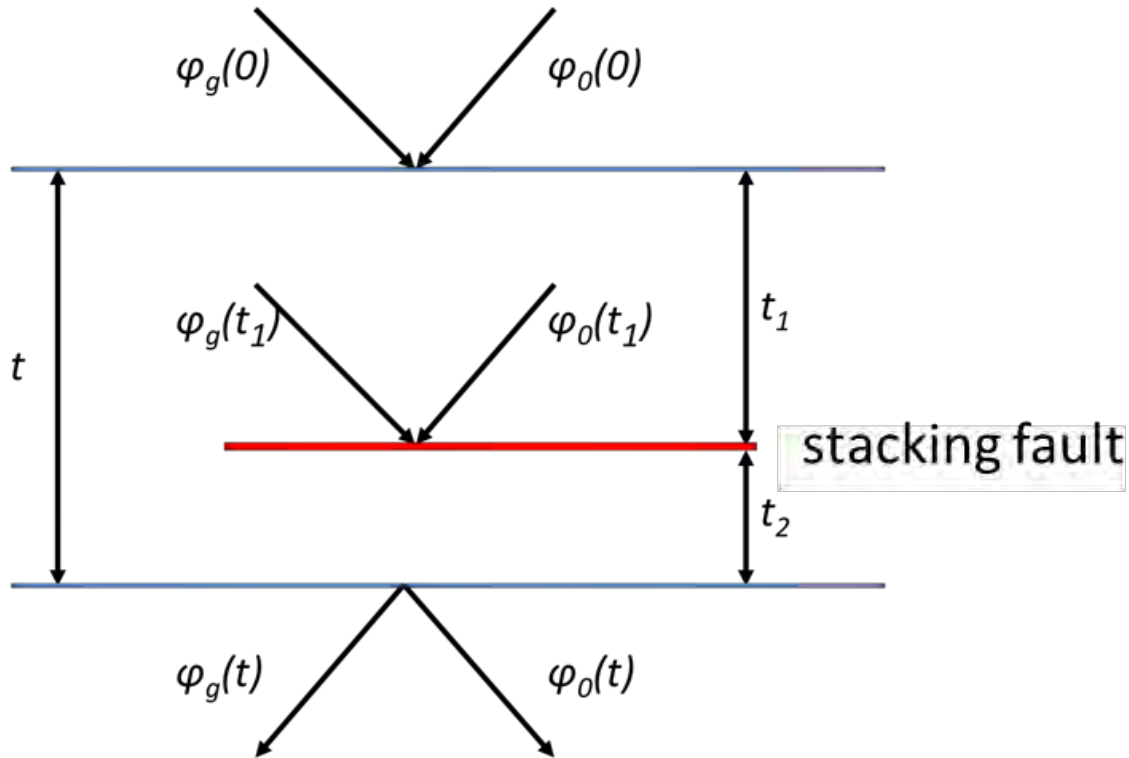


Figure 2.5 – Scheme of electron beam transmitted through a stacking fault [46].

2.1.4 Scanning transmission electron microscopy

The image in the scanning mode is formed using detectors located directly behind the sample. From the TEM point of view, the microscope is in diffraction mode, which also allows fine orientation of the sample [91].

STEM has a number of advantages over classical TEM, which improve image quality. First, the lenses behind the sample are not used for imaging, and their defects do not affect the image quality. Image resolution is limited only by the size of the beam probe obtained in the lens system above the sample. As a result, the transparent thickness and the overall sharpness of the resulting image are increased when beam is properly focused. Secondly, one can choose a smaller volume for orientation to the specific diffraction conditions (which was used, for example, in the study of dislocation nodes in this work), since it is set only by the size of the scan area.

Diffraction contrasts in STEM are weakened and some of them may be absent compared to images obtained in classical TEM (fig. 2.6, left) [91]. On the one hand, the intensity of bending and thickness contours decreases, which is useful when studying other types of contrasts. But, as seen in fig. 2.6, left, some of the defects on the microgram may disappear (in the area marked with a red oval, for example), in particular, the dislocation. Therefore, the problem of solid interpretation of diffraction and contrasts in STEM and TEM arises. To solve it, it is proposed to use the "principle of reciprocity": the angle of convergence in classical TEM α_T should be equal to or close to the angle of collection in STEM β_S , and the angle of collection in classical TEM α_S should be the angle of convergence in STEM β_T (fig. 2.6, right). The angle of convergence of the incident beam α_T in our experiments is close to 90° and the implementation of the principle of reciprocity is not possible, so we compared the contrasts obtained in TEM and STEM.

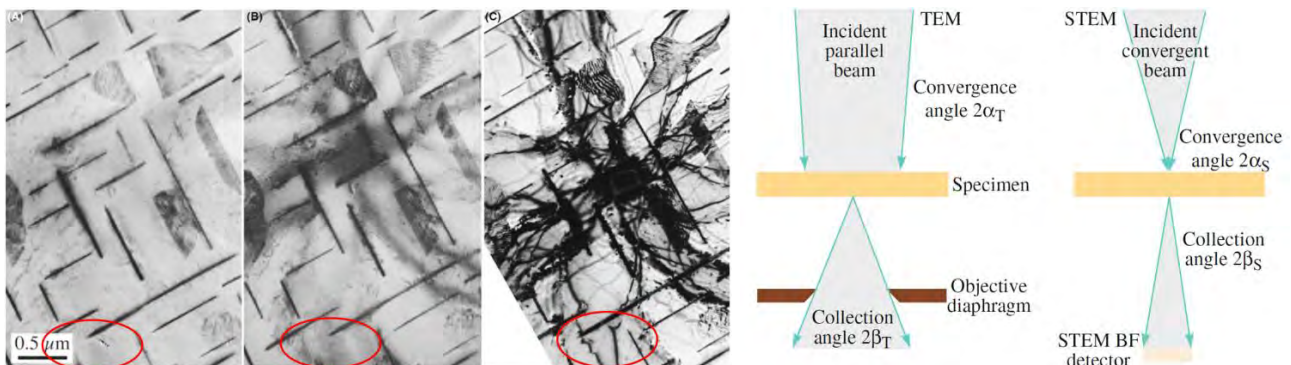


Figure 2.6 – left - comparison of the diffraction contrast in STEM and TEM: (A) - microgram in STEM without following the "principle of reciprocity"; (B) - microgram in STEM with following the "principle of reciprocity"; (C) - microgram obtained in TEM mode; right - the principle of reciprocity between STEM and TEM. [91]

2.2. Cathodoluminescence as a research method¹⁶

2.2.1 Basic principles of the cathodoluminescence method in SEM

In a scanning electron microscope (fig. 2.7), the sample is irradiated with an electron beam, which significantly exceeds the band gap of the semiconductor under study (the energy of the electron beam in the SEM is from 1 to 40 kV), then, as a result of cascade processes, the energy of primary electrons is transferred to the electronic subsystem of the semiconductor and forms a set of electron-hole pairs, the recombination of which can be radiative. and if the energy of such radiation (band-band transitions, transitions through defect levels, etc.) lies in the visible, ultraviolet or infrared region of the spectrum (cathodoluminescence), then it can be registered using a parabolic mirror to collect photons. It is inserted perpendicularly to the incident beam and has a hole in the central part for the passage of electrons. Collected photons through a system of mirrors fall on a diffraction grating, which can be used as a monochromator. The photons are then directed to either a PMT or a CCD camera. The image is constructed by synchronizing the coordinates of the scanned point and the intensity obtained in the detector. In parallel, the image of the sample can be obtained using electron detectors (for example, Everhart-Thornley as in figure 2.7) and correlate information about cathodoluminescence with the type of contrast obtained from electrons.

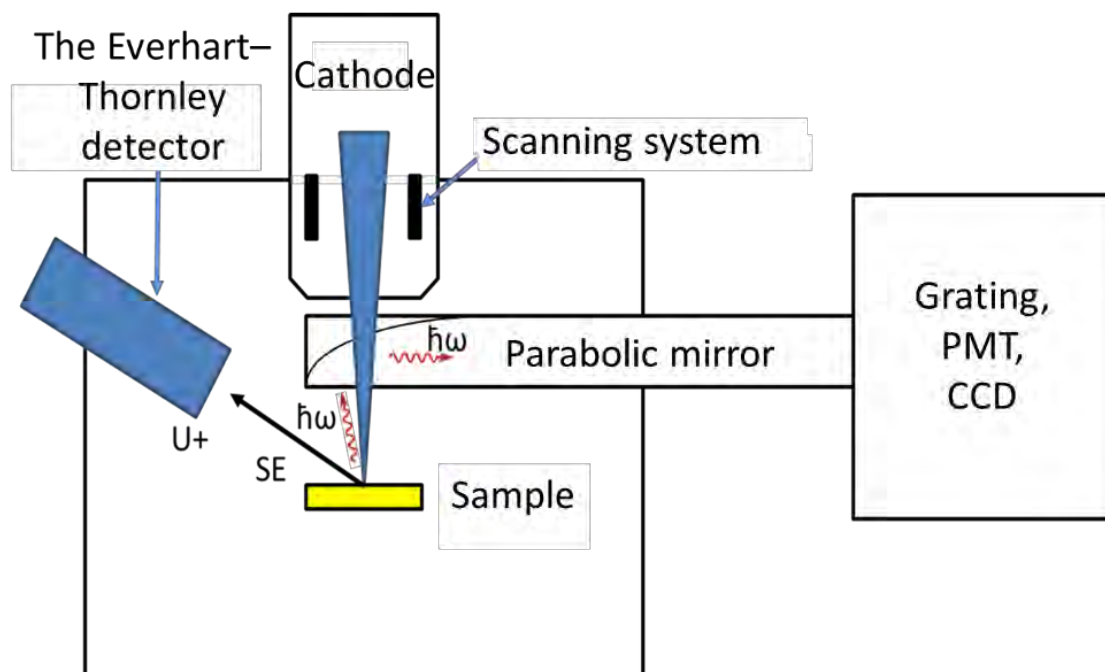


Figure 2.7 – Scheme of the experimental setup used in the cathodoluminescence method, without specifying the details of the electron optics of the SEM.

¹⁶Section 2.2 is based on [90; 92], on lectures of Yu.V. Petrov on electron microscopy read at St. Petersburg State University. Part of section 2.2 is taken from the master's thesis of the author [20].

2.2.2 Resolution of the cathodoluminescence method in the SEM

The spatial resolution of cathodoluminescence in SEM depends on the diameter of the scanning probe and the size of the area of interaction between the beam and the sample (fig. 2.8). The diameter of the scanning probe is a value that basically characterizes the resolution in the SEM, in other words, it is the diameter of the spot into which the electron beam is focused on the sample. The probe size is determined based on the fact that the current density in the focused beam is distributed according to the Gauss law, and then the probe size is the diameter d_0 inside which ~85% of the beam current I_b is contained. Taking into account chromatic (d_c) and spherical (d_s) aberrations introduced by electron optics and the diffraction error (d_d) associated with the wave nature of electrons, the effective probe size (d_{ef}) is calculated as the square root of the sum of the diameters of these errors and the diameter obtained from the Gaussian distribution:

$$d_{ef} = \sqrt{d_0^2 + d_c^2 + d_s^2 + d_d^2} \quad (2.17)$$

In this case, d_0 obtained from the Gaussian current density distribution is logically directly proportional to the beam current strength I_b , and the chromatic aberration d_c in an electron microscope arises as a result of beam energy fluctuations and has an inverse dependence on the initial beam energy E_b . This leads to the same dependencies for the effective value.

The beam energy directly affects the dimensions of the interaction region (fig. 2.8) of the incident electronic beam with the material, where the cathodoluminescence signal is formed. This size is determined by the maximum electron loss, which approximately corresponds to half of the electron projection length (Bethe radius) R_e , for which there are several analytical approximations, for example, the Kanaya-Okayama empirical formula:

$$R_e = \left(\frac{0.0276\bar{A}}{\rho\bar{Z}^{0.889}} \right) E_b^{1.67} (\mu\text{m}) \quad (2.18)$$

where \bar{A} is the average atomic weight, \bar{Z} is the average atomic number, ρ is the density in g/cm^3 . This equation shows that in SEM it is possible to change the depth under study (from hundreds of nm to 2.5 microns in gallium nitride, for example) by varying the energy of the incident electrons, and this is not necessarily only for the cathodoluminescence method.

Another important factor for cathodoluminescence is the generation of electron-hole pairs by an incident electron beam. The energy of the electron beam affects the number G of electron-hole pairs generated per incident electron, according to the formula:

$$G = E_b (1 - \gamma)/E_i \quad (2.19)$$

where γ is a parameter characterizing the fraction of reflected electrons, E_i is the ionization energy. The beam current strength affects the local generation rate g according to the formula:

$$g = \langle g \rangle GI_b / e \quad (2.20)$$

where $\langle g \rangle$ is the normalized distribution of the ionization energy in the generation region, and e is the electron charge.

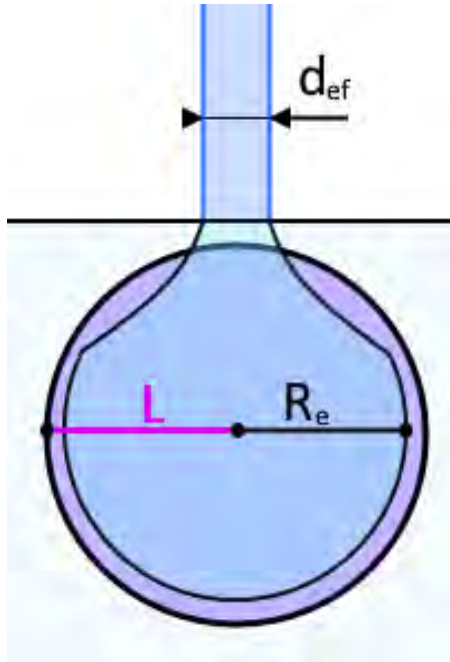


Figure 2.8 – Visual representation of the parameters that affect the resolution of cathodoluminescence in the SEM.

Thus, duality arises in determining the ideal parameters of an electron beam for studying extended defects by the cathodoluminescence method in SEM. On the one hand, it is necessary to achieve the maximum resolution, since the studied defects have longitudinal dimensions of units and tens of nm, which corresponds to the minimum current and maximum beam energy. On the other hand, it is necessary to generate a sufficient number of electron-hole pairs for a constructive contrast (аццк good signal-to-noise ratio), which corresponds to high beam currents, and it is also necessary to have the dimensions of the interaction region only slightly larger than the probe diameter in width, for better signal localization, which corresponds to lower values of the beam energy.

Also, the diffusion of minority charge carriers can affect the spatial resolution of cathodoluminescence (fig. 2.8). The minority carrier diffusion length L actually expands the size of the generation region. For simple semiconductors, where the diffusion length reaches several micrometers, this effect is significant, while for gallium nitride with a diffusion length of no more than 200 nm [93], blurring of the CL image becomes significant at rather low accelerating voltages.

The spectral resolution of cathodoluminescence, in addition to depending on the experimental setup (detector sensitivity, diffraction grating period) and the type of the studied material, is also determined by its temperature. At low temperatures (from liquid nitrogen to liquid helium), the electron-phonon interaction in the sample decreases, which in most cases leads to narrowing of the CL lines and, thereby, increases the spectral resolution.

2.2.3 Contrast from dislocations and stacking faults in cathodoluminescence

The signal intensity in cathodoluminescence L_{CL} is the number of photons released per unit of scan time. It is determined by the efficiency of radiative recombination $\eta = \tau/\tau_{rr}$ (the ratio of the lifetime of minority charge carriers to the lifetime of radiative recombination) and, in the first approximation, can be expressed as a linear function of the recombination rate $\Delta n/\tau$ (the ratio of the concentration of minority charge carriers to their lifetime) in distance coordinates from the center of the generation area (r):

$$L_{CL}(r) = \int_V f \frac{\Delta n(r)}{\tau_{rr}} d^3r \quad (2.21)$$

where f is a parameter characterizing the imperfection of the analytical setup and the fact that not all photons generated in the material are emitted due to absorption or reflections. Then the contrast C_{CL} from a defect that introduces changes in the electronic structure of the crystal can be generally determined by the formula:

$$C_{CL} = \frac{(L_{CL} - L_{CLD})}{L_{CL}} \quad (2.22)$$

where L_{CLD} is the cathodoluminescence intensity near the defect.

Dislocations, as mentioned in section 1.1.2, can create shallow and deep levels, and, therefore, affect the concentration of minority charge carriers and their lifetime, thereby affecting the value of L_{CL} . It was shown in [94] that the lifetime of minority charge carriers τ depends on the concentration of dislocations N_d in classical semiconductors (Ge, Si) according to the formula:

$$\sigma_R = \frac{1}{N_d \tau} \quad (2.23)$$

where σ_R is the recombination efficiency per dislocation length unit. Thus, the presence of dislocations reduces the concentration of minority charge carriers, and they should give a dark contrast in cathodoluminescence caused by optical band-band transitions. An example of such a phenomenon is recombination near threading dislocations in gallium nitride.

On the other hand, dislocations can be sources of their own cathodoluminescence signal in the spectrum. Despite the fact that there is no generalized theory for dislocation luminescence, researchers (described in [6; 92]) came to the conclusion that its main causes may be the splitting of dislocations into partial ones with the formation of a stacking fault (intrinsic luminescence) or the segregation of point defects by dislocations (extrinsic luminescence). In addition to the luminescence mechanism described in Section 1.2.4, radiative transitions at stacking faults can also be associated with states arising due to attraction between partial dislocations. Point defects can also be luminescent

centers, their optical properties and interaction with dislocations are described in detail in [95], this description is omitted here, since it is not required for the interpretation of the results.

2.2.4 Method of cathodoluminescence in a transmission electron microscope

In a transmission electron microscope, the cathodoluminescence method is usually implemented in the scanning mode, STEM. In contrast to the method in SEM, where the main CL signal is formed due to radiative recombination of electron-hole pairs generated by an electron beam, in STEM, the formation of photons must be considered in more detail, primarily due to relativistic effects. As seen in the graph in fig. 2.9 for the range of accelerating voltages of electrons corresponding to the SEM CL method, the influence of relativistic effects is insignificant, and the speed of the incident electron beam does not exceed the speed of light in the case of GaN. In STEM CL usually [96] an accelerating voltage of 80 kV is used to reduce sample damage by an electron beam, while maintaining the ability to study nanostructures in good resolution at high magnifications, but there are a number of studies [96–98] where higher accelerating voltages are also used up to 200 kV, for example, in the study of surface plasmons in metals. As can be seen from the graph in fig. 2.9, at such accelerating voltages, the influence of relativistic effects becomes significant, and in the case of GaN, the electron velocity exceeds the speed of light in GaN, which can lead to the Cherenkov radiation.

To describe cathodoluminescence in STEM, the production of photons is divided into coherent and incoherent processes involving plasmons or guided modes in nanoobjects [99]. The difference between these processes is that the parameters of coherent radiation are determined by the parameters of the incident beam, that is, it carries information about the excitation, while incoherent radiation is determined by the properties of the material. Incoherent processes are the formation of bulk plasmons in a thin film, which quickly decay, transferring energy to several electron-hole pairs, these pairs can then recombine radiatively. An example of the mechanism of a coherent process is the formation of a surface plasmon on a metal nanorod: a passing electron polarizes the rod with its electromagnetic field, the particle experiences free oscillations, which can lead to the formation of a photon [99]. The formation of surface plasmons occur at the boundaries between a conductor and a dielectric (semiconductor) or nanoparticles, i.e., it is not significant in the case of studying extended defects in GaN. On the other hand, there are another types of coherent radiation that can be detected in the range of the cathodoluminescence method: Cherenkov radiation, transition radiation, the Purcell effect, and others, described in detail in the review by FJ García de Abajo [100]. Most of them are taken into account at the instrumental level using calibrations for the area without a sample. The

transition radiation is background radiation and is subtracted from the recorded spectra; it is noticeable only in the case of a weak cathodoluminescence intensity from the material itself. On the other hand, Cherenkov radiation can be quite strong [97], distorting the information about cathodoluminescence associated with defects. It usually presents a plateau in the spectra with a noticeable intensity coming from the peaks of incoherent radiation. In the range of 2.9 – 3.7 eV studied in this work, such discrepancies between the spectra of SEM CL and STEM CL were not found (Sections 3.1, 3.4).

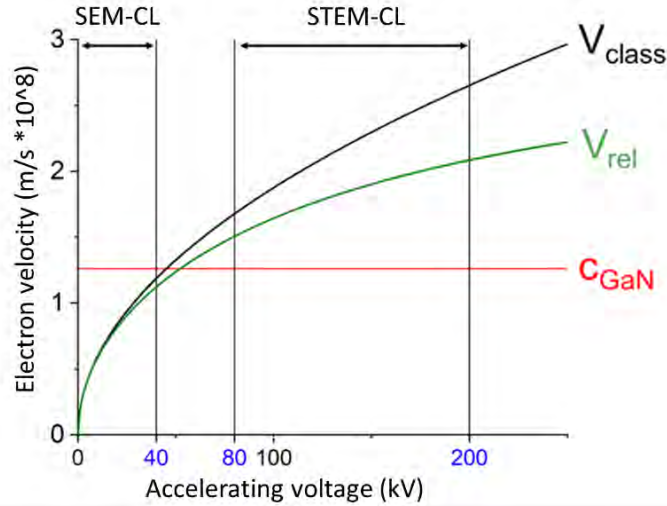


Figure 2.9 – Electron velocities without (black graph) and with (green graph) the relativistic correction in the electron microscope, calculated by the formulas, respectively, $v_{class} = (2eV_a/m)^{0.5}$ and $v_{rel} = (c^2 - c^2 / (1 + eV_a / m_0 c^2))^{0.5}$; the red line is the speed of light in GaN (the refractive index is 2.37966).

Another important difference from the study of cathodoluminescence in SEM is the parameters of the generation region in STEM CL. In SEM CL, it has a pear shape, as shown in fig. 2.8. In STEM CLs in GaN at small thicknesses, the generalized electron trajectory even at an accelerating voltage of 60 kV [99] is almost a straight strip, which significantly increases the resolution of the method compared to SEM CL one. Figure 2.10a shows the energy loss profiles (in a cross section with common scale) of incident electrons in a thick sample in SEM (5 μm GaN on a sapphire substrate, the blue dotted line is the surface of the sample) and a thin sample in STEM (300 nm GaN, red dotted lines are foil boundaries), which correspond to the region of generation of secondary particles, including photons. They were calculated using the CASINO program [101] for 50,000 electrons, the density of GaN was taken as 6.15 g/cm [99]. The generation area in the STEM CL is a frustum (fig. 2.10 b), the diameter of the lower base D_e of which can be calculated as the square root of the sum of the squares of the diameter of the electron beam divergence in the material and the diameter of the electron probe D_{probe} ($\sim 0.56 \times 10^{-7}$ cm in experiments) [102; 103]:

$$D_e = \sqrt{(1,05 \times 10^5 \left(\frac{\rho}{\bar{A}}\right)^{0,5} \frac{\bar{z} \left(1 + \frac{E_e}{E_0}\right)}{E_e \left(1 + \frac{E_e}{2E_0}\right)} d_{foil}^{1,5})^2 + D_{probe}^2} \text{ (CM)} \quad (2.24)$$

, where d_{foil} is the film thickness in cm, E_0 is the electron self-energy, 511000 eV, E_e is the incident beam energy in eV. The top base of the cone corresponds to the size of the electron beam probe.

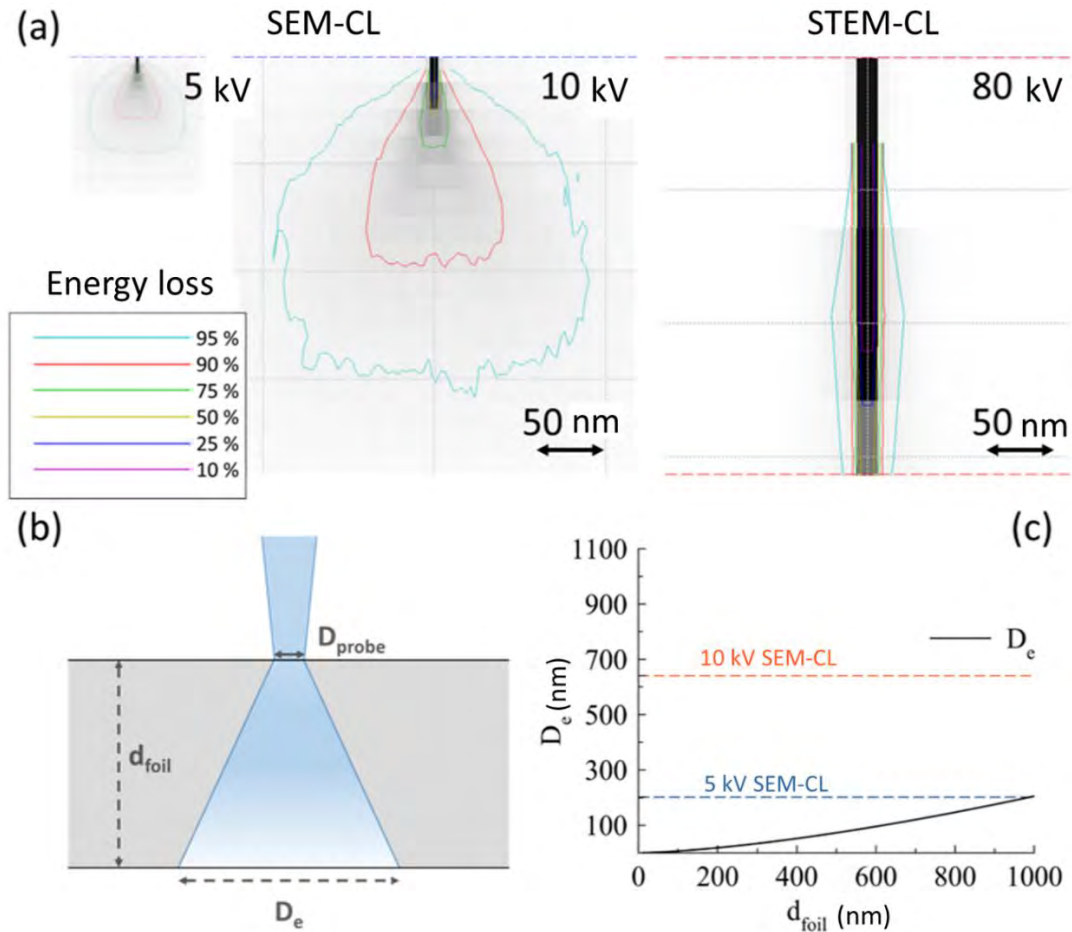


Figure 2.10 – (a) - simulations of energy loss by electrons in GaN in SEM and STEM using CASINO [101]; (b) - is the region of interaction of the electron beam with the sample in the STEM CL; (c) - is the dependence of the diameter of the generation region in the STEM CL D_e on the sample thickness d_{foil} in GaN; for comparison, the blue and red dotted lines show the Bethe radius, R_e for GaN at an accelerating voltages of 5 and 10 kV in the SEM CL.

As can be seen from formula 2.24, the size of the generation region in the STEM CL is strongly affected by the thickness of the sample d_{foil} , and since the accelerating voltage in the STEM CL is constant, 80 kV, d_{foil} becomes the determining parameter for the value of D_e . Figure 2.10c shows the dependence of D_e on d_{foil} for GaN plotted using formula 2.24, and for comparison, the Bethe radii R_e calculated using formula 2.18 for a thick GaN sample in SEM are shown. For thin samples, the difference between the parameters of the generation region in STEM and SEM can reach 200 times,

i.e., in SEM CL the spectrum always characterizes a group of introduced dislocations and their extended nodes, while in STEM CL one can obtain a resolution corresponding to even one split dislocation ($\sim 5-6$ nm). On the other hand, the lower limit (disregarding the diffusion of minority charge carriers) of the resolution in STEM CL will be the Bohr radius of free excitons in GaN ~ 3 nm [3].

Chapter 3. Structure and luminescent properties of extended defects formed upon nanoindentation of n-GaN

In the previous works of our group on the study of luminescence associated with the introduction of *a*-screw dislocations by scratching or microindentation of the basal plane of specially undoped low-ohmic n-GaN, the main focus was on the properties of the DRL band associated with the linear sections of these dislocations, since it was possible to study it in detail with the available methods of SEM-CL, photoluminescence and TEM. For DRL, spectral characteristics were determined and a correlation with the lines of the dissociated *a*-screw dislocations was shown.

Another discovered luminescence band IRL, associated with the intersection points of these dislocations, has not been studied in such detail. This required creation of longer, regularly intersecting dislocation rosettes, as well as a reliable way to separate IRL from a closely spaced band of perfect dislocations DBE, which is not so easy to implement within the classical approaches of the described methods. In the presented results, these problems are resolved using alternative approaches. Long intersecting dislocation branches were created by nanoindentation of the GaN basal-plane surface with a sufficiently high load. Detailed description of the properties of the IRL band with separation from DBE (according to the structure of the defect and the intensity of phonon replica) and identification of the source, the extended nodes of the introduced dislocations, was performed using hyperspectral mapping in SEM-CL and STEM-CL, with the second method allowing one to directly study the luminescence parameters from individual defects.

3.1 Sample preparation and analytical equipment

Grown on a sapphire *c*-substrate (thickness 450 μm) by the epitaxial method HVPE (hydride vapor phase epitaxy), specially undoped, low-ohmic, $\sim 10 \mu\text{m}$ thick with a dislocation density of $\sim 10^8$ - 10^9 cm^{-2} crystalline films of n-GaN were used for studying by SEM-CL and making foils for experiments in STEM and STEM-CL. They had their own peak of near band edge emission (NBE) in the free from introduced dislocations region around 3.46 eV. Sample preparation for TEM involves the creation of a region so thin that the incident electrons pass through at a given accelerating voltage.

At the first stage, the sample was thinned by rough mechanical grinding from the sapphire side to a total sample thickness of about 100 μm ; then, using a thin diamond wire, squares with a side

of ~3 mm were cut, which fitted a TEM sample holder. For further sample preparation, the principle schematically depicted in fig. 3.1 was utilized.

At the second stage, on the growth surface corresponding to the basal plane (0001) of gallium nitride, a grid of 6x6 indenter pricks was introduced to the central part of squares with a step of ~70 μm and a load of ~600 mN with a Berkovich tip (triangular pyramid) in the “Nanoindenter G 200”; the indenter faces were oriented perpendicular to the directions of propagation of α -dislocations $\langle 1\bar{2}10 \rangle$. The size and position of the grid were selected due to the need to increase probability of a prick getting into a thin area. The load was chosen based on Ratschinski's et al. research [84] to minimize the formation of cracks, since gallium nitride is a rather brittle material and has a small thickness in studied samples.

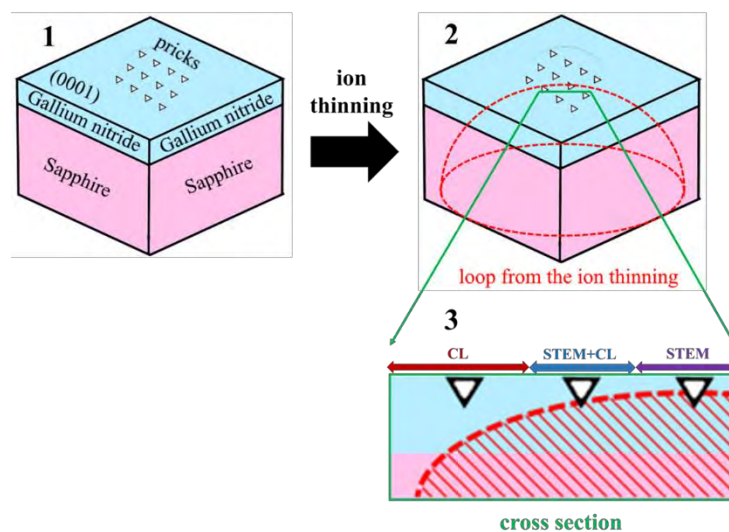


Figure 3.1 – Introduction of a grid of indenter pricks and a thin area acquisition.

After this stage, samples were studied by the SEM-CL method: hyperspectral CL maps were recorded at a temperature of 6 K at an accelerating voltage of 5 kV and a beam current of 300 pA in a JEOL JSM 6400 SEM with a self-made attachment for recording a CL signal.

The third stage involved thinning of the sample to thicknesses at which it is transparent for electrons. The sample with the grid of pricks could not withstand the load and broke during the traditional mechanical creation of the dimple (dimpling), so this step as well as subsequent thinning, until a thin section is obtained, were performed using argon ions in Gatan PIPS at angles of incidence of 6-8° and an accelerating voltage of 5-6 kV. After polishing which also was carried out by argon ions, but with a gradual decrease in the accelerating voltage from 3 to 0.5 kV at an angle of 3°. By improving the sample preparation process, it was possible to obtain thin regions of a sufficiently large area, in which, on one hand, there were thin regions, on which detailed structural studies of introduced dislocations in TEM were carried out on Zeiss Libra 200FE and Philips CM200 setups at room temperature with an accelerating voltage of 200 kV. On the other hand, there were areas of sufficient thickness to collect a signal in a CL and to obtain a structural picture in the STEM mode, for which

the thickness transparent for electron beam is larger than for standard TEM and can reach several microns at an accelerating voltage of 80 kV. This corresponds to the standard mode of the STEM CL method in the used TEM setup FEI Tecnai F20 with Gatan MonoCL4 attachment at 16 K [105; 106].

3.2 Types and structure of extended defects introduced by nanoindentation into n-GaN: TEM study

The structure of the introduced dislocations was studied by TEM and STEM at room temperature and an accelerating voltage of 200 kV. Figure 3.2 shows at different magnifications the region with dislocations introduced by nanoindentation of the (0001) basal-plane surface. In the large-scale image 3.2a, it can be seen that the dislocations propagate from the prick imprint in 6 crystallographic directions.

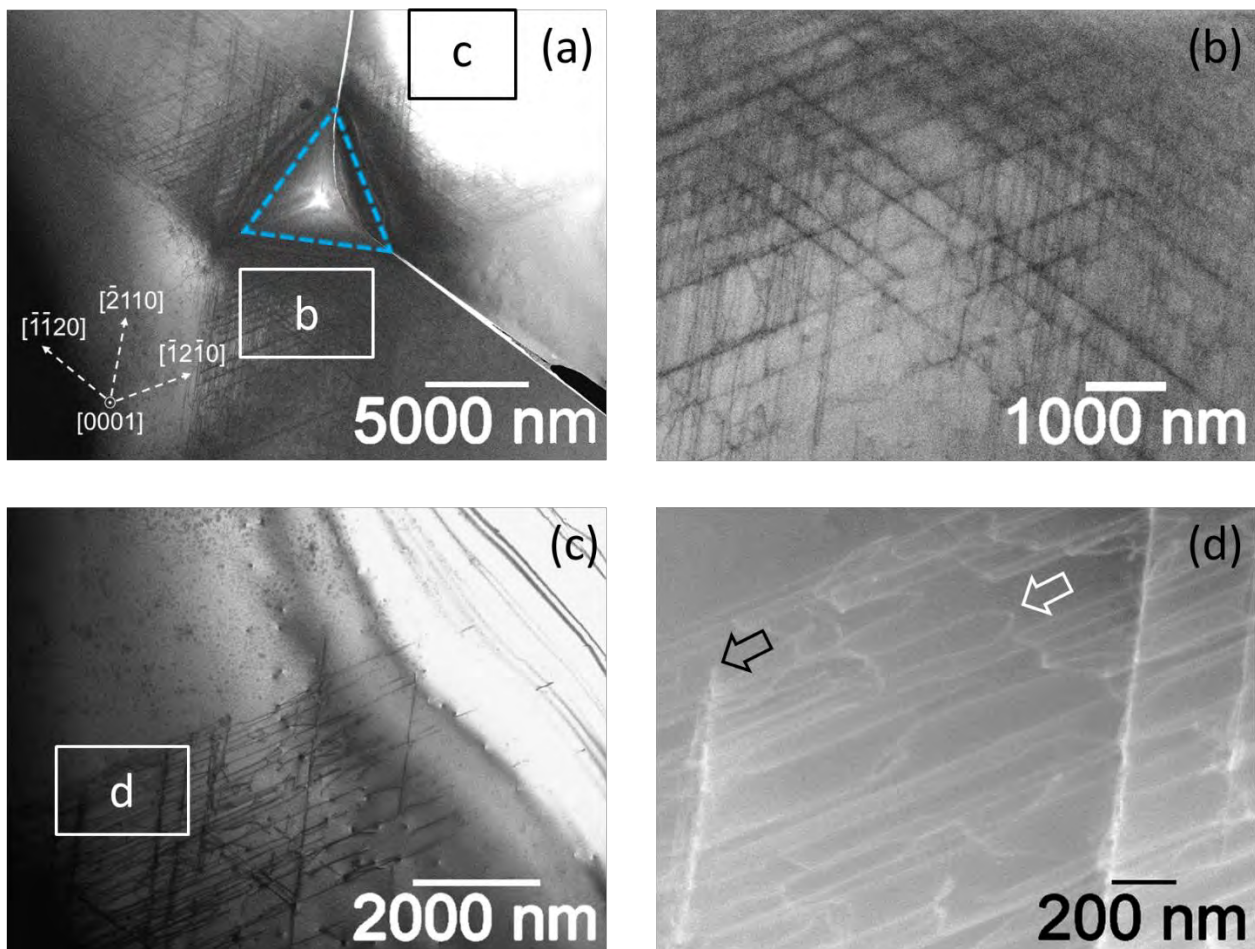


Figure 3.2 – (a) - STEM micrograms of the region near the indenter prick (dashed triangle) in the (0001) GaN plane; white arrows show crystallographic directions; (b-d) - areas indicated in (a) and (c) recorded with higher magnification and resolution in STEM; white and black hollow arrows show dislocations gliding in the prismatic and basal planes, respectively. (300 K, 200 kV)

To establish the type and direction of propagation of the introduced dislocations, the parameter $g \cdot b$ was used. It was determined under two-beam conditions in a TEM (Section 2.1.2), as shown in Figure 3.3 a - c . In the region chosen for analysis near the prick, there are two sets of introduced dislocations with different direction of propagation. By comparing the TEM images and the corresponding diffraction patterns, it was found that the dislocations glide in the $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ directions, i.e. they are of the a -type, and lose contrast almost completely when the vector \vec{g} is perpendicular to their line. Since dislocation lines are observed for other orientations of \vec{g} , which lie in the basal plane, the vector \vec{b} of these dislocations also lies in the basal plane (otherwise the contrast would not have been observed, see Section 4.2 for more details) and is parallel to their lines, which makes these dislocations a -screw.

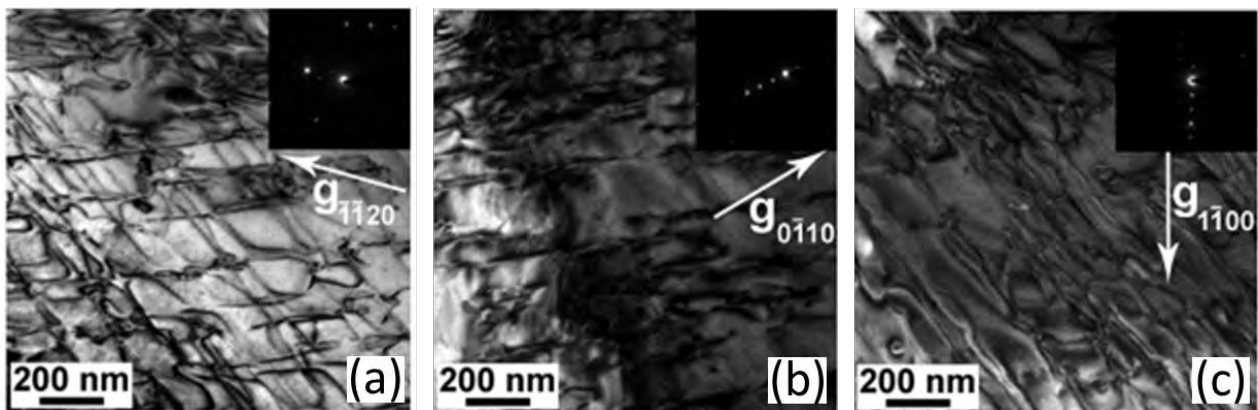


Figure 3.3 – (a-c) TEM micrograms of one region of introduced dislocations, recorded under different diffraction conditions (\vec{g}) in two-beam geometry; diffraction patterns are shown in the upper right corner. (300 K, 200 kV)

If we consider the introduced dislocations with respect to a specific indenter face (side of dashed triangle in fig. 3.2a), then they glide either perpendicular to it (one direction) or at an angle of 30° (two directions), i.e. three sets of dislocations can be distinguished¹⁷. The perpendicular set propagates as loops (white hollow arrow in Figure 3.2d) in the basal plane. 30° -set's dislocations glide either as loops in the basal plane (white hollow arrow in Figure 3.5) or as half-loops in the prismatic plane (black hollow arrow in Figure 3.2d). In the second case, the intensity of their contrast is greater than that of other dislocations in the STEM, which is associated with their near-surface positioning (Section 1.2.6), and they also twist (collect) other dislocations around themselves, which makes their contrast wider. This is probably due to the fact that they act as a barrier for the glide of dislocations of the perpendicular set. This also explains why they form denser branches with smaller distances between individual dislocations.

¹⁷Not to be confused with the prismatic, basic and pyramidal sets described in section 1.2.6, here the description refers specifically to groups of dislocations propagating in different directions from one face of the indenter, while they can glide in any of the given planes.

In section 1.2.6. (fig. 1.14) the configurations of formation of dislocation nodes at different angles between the directions of gliding dislocations were discussed on the basis of studies in CL. Based on the directions of propagation of introduced dislocations described in fig. 3.2, three types of their intersections are possible near a single nanoindenter prick: between perpendicular and 30° sets (acute angle), between two 30° sets (obtuse angle), and between all three directions simultaneously. At high magnifications, the STEM actually found three configurations of such intersections, as shown in Figure 3.4. But they do not correlate with the scheme described in Chapter 1 (fig. 1.14) regarding the angle between directions of gliding. Extended dislocation nodes are formed only at an acute angle between the directions of propagation of dislocations gliding in the basal plane, while the dislocation bridge assumed in [11] does not arise. The formation of extended nodes is quite regular, and, despite deviations in shape, two main types can be distinguished among them: the most common double node, consisting of two triangles (fig. 3.4a) and a single triangular node (fig. 3.4 b). These nodes have linear dimensions of the order of several tens of nanometers. If dislocations from all three sets intersect, then a complex structure is formed, shown in fig. 3.4c in the HAADF STEM image, where the small dark triangles correspond to the areas of the stacking faults.

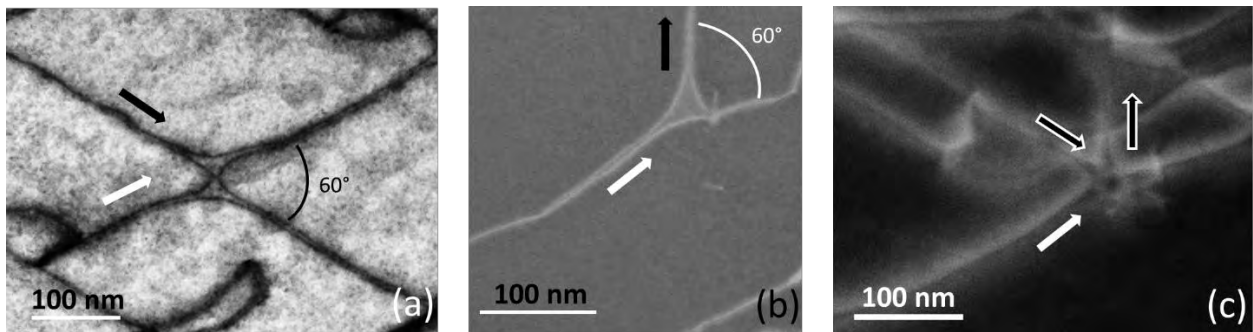


Figure 3.4 – Two types of extended nodes formed at the intersection of introduced dislocations: double (a) and single (b); (c) - a structure formed at the intersection of all three sets of dislocations. (STEM BF (a), DF (b) and HAADF (c), 300 K, 200 kV)

Another important established experimental fact, in addition to the formation of extended nodes, is the dissociation of the introduced a -screw dislocations into 30° -Shockley partials (according to the reaction described in section 1.2.4) with a measured dissociation width of ~ 4 -6 nm, which can be clearly seen in fig 3.4 a,b. They are extended segments of the I_2 stacking fault, and which are not localized only near nodes, as, for example, in [104].

In fig. 3.5, the white dashed rectangle highlights the region where the dislocations from two 30° sets should have intersected at an obtuse angle, but the dislocation density in this region drops sharply. Some extended nodes are discernible near the margin of the indenter imprint, but they are also either double or single with no identifiable direction of propagation. Only far from the indenter face there is a point of intersection (shown by a wide white arrow) of dislocations at an obtuse angle, but probably located in different slip planes. As can be seen, the number and variety of intersection

points (and extended nodes) in two dislocation rosettes above and below the selected area is quite large.

The observed extended nodes differ from the classical models presented in section 1.1.6, first of all, because they do not have a pronounced combination of K - and P - nodes, i.e. of intrinsic and extrinsic stacking faults. There is only intrinsic stacking fault of I_2 type, otherwise there would be an inversion of the color of the stacking fault contrast on micrograms of STEM in fig. 3.4 (and 3.6) associated with a change in vector \vec{R} direction for different types of stacking faults (Section 2.1.3).

As shown in fig. 3.6, when varying the diffraction vector \vec{g} while studying these two types of extended nodes it can be seen that in the center of the double node and on the boundary of a single node (shown by the arrow) there is an intersection of partial dislocations. A similar node configuration was previously demonstrated by Ives et al. [105] in HCP alloys of silver and tin, for which they also proposed a mechanism of formation and structure diagram shown in Figure 3.7a. According to their model, such a double node is formed at the crossing of stacking fault ribbons with oppositely directed vectors \vec{R} and sliding in planes at a distance that is a multiple of half the lattice parameter c . The discrepancy between the Burgers vectors is compensated in these intersections of partials in the center of the node and at the exiting points of the stacking faults ribbons from the node.

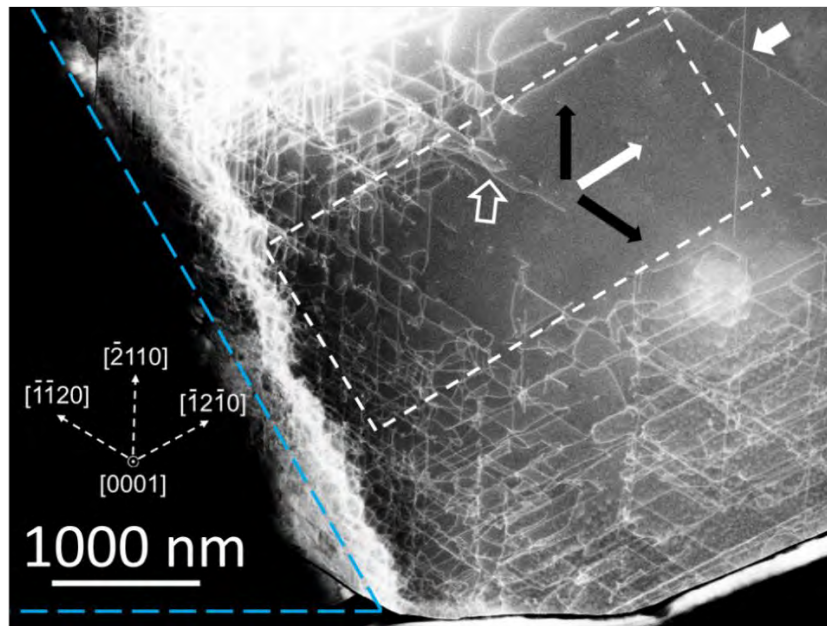


Figure 3.5 – STEM microgram of the area near one of the sides of the nanoindenter prick; the blue dashed line shows the boundaries of the indentation imprint; the white dashed rectangle is the region of the most probable intersection of dislocations from two 30° sets (at an obtuse angle); a wide white arrow indicates the intersection of two dislocations from these sets; one white and two black arrows indicate the glide directions of dislocations from the perpendicular and 30° sets, respectively; a hollow white arrow indicates a loop in the basal plane of dislocations of the 30° set; dashed white arrows are crystallographic directions. (300 K, 200 kV)

Despite the fact that the above schemes are quite logical in terms of Burgers vectors, the figures in the Ives article et al. [105] do not present TEM micrograms that will prove the existence of these intersection points, but only show the disappearance of contrast from partial dislocations forming a double node. Having additionally analyzed the obtained micrograms for introduced dislocations in GaN, we found STEM images confirming the Ives et al. structure. They are shown with explanation in fig. 3.7 b-d, where they are contrasted with the Ives et al. scheme in figure 3.7a. On the other hand, when changing the diffraction vector in fig. 3.6, oscillations or local broadening of contrasts (Section 2.1.2) from partial dislocations forming a node are not observed, which indicates that dissociated dislocations are either at the same depth relative to the c axis, or this distance is minimal, i.e. half of the c parameter. Also, based on the contrasts in fig. 3.6 a-f, the intersection point in the center of the double node is not has a more complex rounded shape.

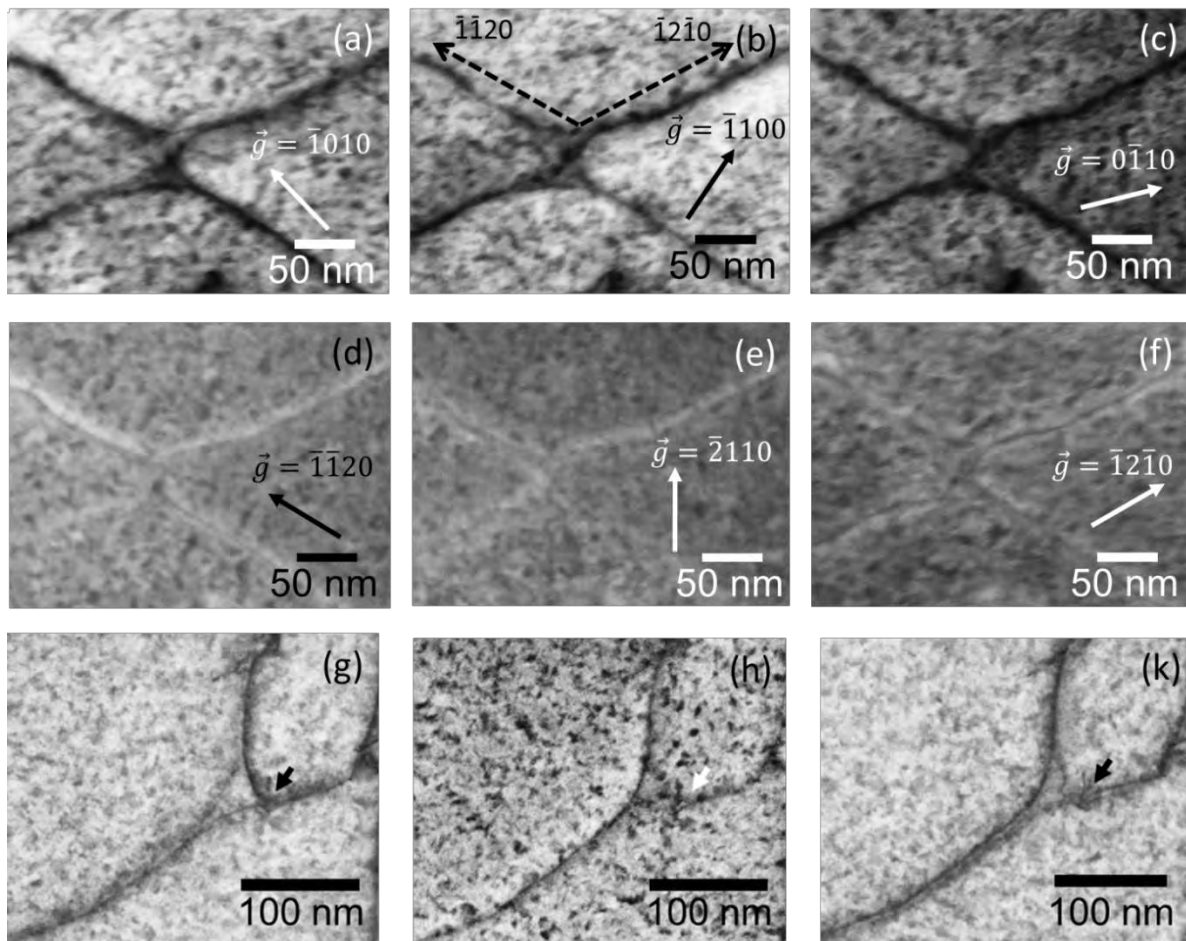


Figure 3.6 – STEM micrograms of double (a-f) and single (g-k) nodes, recorded at different \vec{g} (for g-k, it was not precisely determined); dashed arrows indicate crystallographic directions; the small arrow in (g-k) indicates the intersection point, discussed in text. (300 K, 200 kV)

Thus, a more correct model for double nodes in hexagonal GaN is the one shown in fig. 3.7e, where blue dashed arrows show (abstractly) the directions of the Burgers vectors of partial dislocations (30° Shockley), based on disappearance of contrasts in fig. 3.6 a-f that belong to the direction set $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. The change in the Burgers vector in the central intersection point is not possible

to analyze. Hypothetically, by analogy with the classical node model shown in Section 1.1.6, this intersection point is a compressed P-node with an embedded stacking fault of E type formed by a mechanism similar to that described in [54]. Then it provides the boundary of various defects on the one hand (it is a pinning point), and on the other hand, it makes the structure of the extended node stable [55]. which leads to its greater resistance to physical impacts compared to the linear DRL sections, which will be demonstrated in section 3.4. But it is not possible to confirm or refute this assumption on the basis of the obtained results, and, since the node is compressed (in other words, its area close to zero). It is hardly possible within the luminescence methods, to separate the optical transition on the spectrum associated with the quantum well created by the E type stacking fault from the I_2 one.

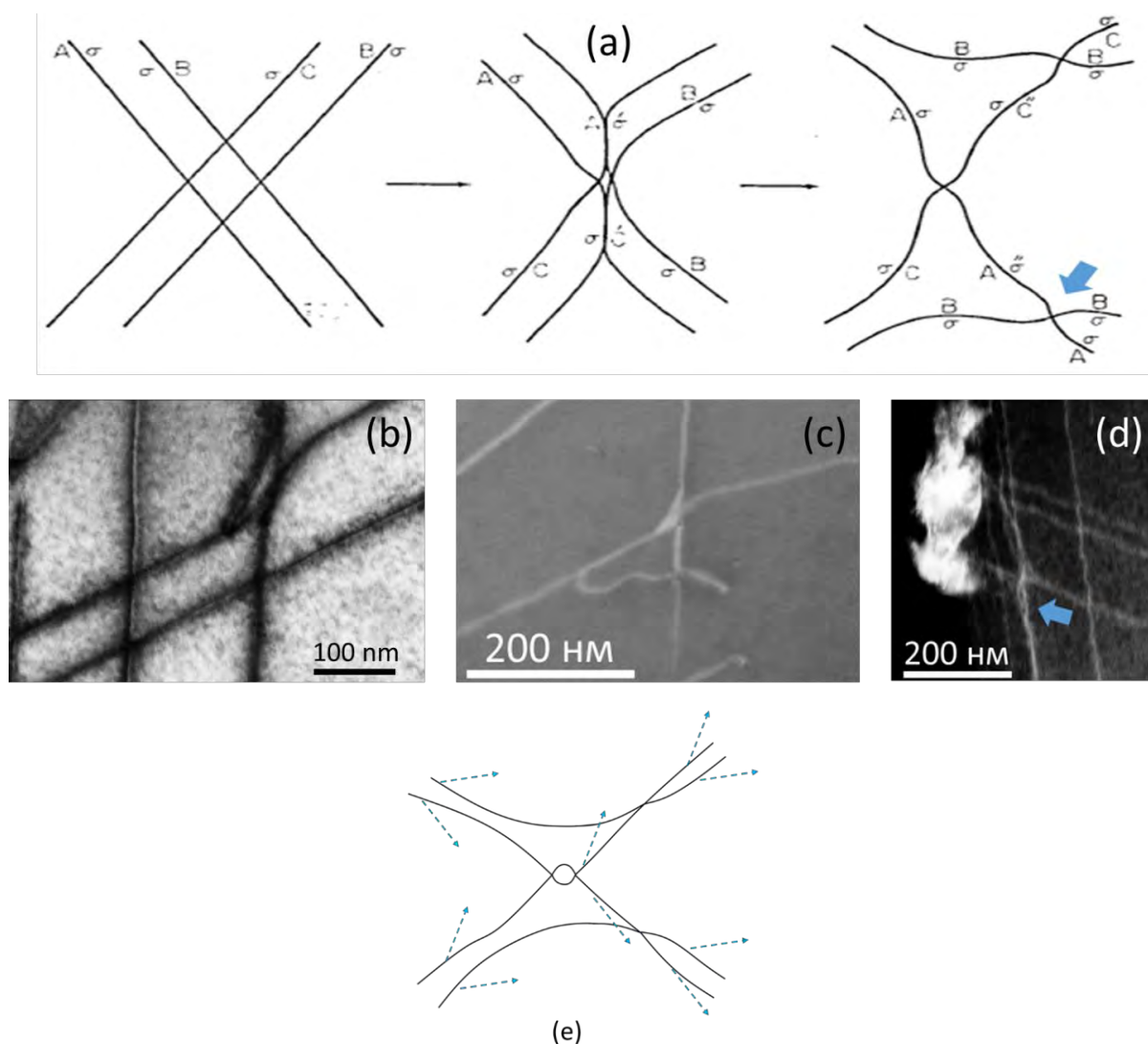


Figure 3.7 – (a) Double node formation scheme proposed by Ives et al. [105], (b-d) - STEM (300 K, 200 kV) micrograms of introduced dislocations in GaN, correlating with the proposed structure in (a): (b) - intersection of two stacking fault ribbons; (c) - the beginning of their curvature; (d) - is an additional intersection point of partials at the exit of the ribbon from the node, which is necessary to equalize the Burgers vectors of partial dislocations of different ribbons (shown by blue arrows in (a) and (d)); (e) - scheme for a double node in hexagonal GaN.

Figure 3.8 shows a region with introduced dislocations from the same sample as in fig. 3.2-3.7, but after additional polishing with argon ions, which slightly reduced the dislocation density and also improved the quality of the resulting image. Because of this, in fig. 3.8, the features of extended nodes of various types are clearly distinguishable, some of which are highlighted with white circles and signed. First of all, it can be seen that the sizes of the nodes differ, for example, a single node 4 is comparable in size to a double node 3 and larger than triangular contrasts in 5. For double nodes 1,2,3 and 6 there is a variation in the ratio of the areas of triangular segments and the length of the central intersection, while they are differently oriented in relation to the direction of dislocation lines: node 2 was formed between two parallel dislocations, and node 6 is turned in relation to nodes 1 and 3, although they are formed at the intersection of the same sets of dislocations.

The most important information is that the node density is non-uniform along the propagation of introduced dislocations and three possible situations can be distinguished:

- 4) nodes 4 and 6 are located at a distance that is greater than the diffusion length of minority charge carriers in 150-200 nm from other nodes;
- 5) nodes 1-3, which are close to each other, as they are formed in the region of regular intersections between two sets of dislocations;
- 6) in circle 5, the nodes practically overlap each other.

Thus, it is possible to analyze individual nodes by cathodoluminescence methods, but it is also worth considering the probability of their very close relative position. How this affects the spectral characteristics will be demonstrated in Sections 3.3 and 3.5.

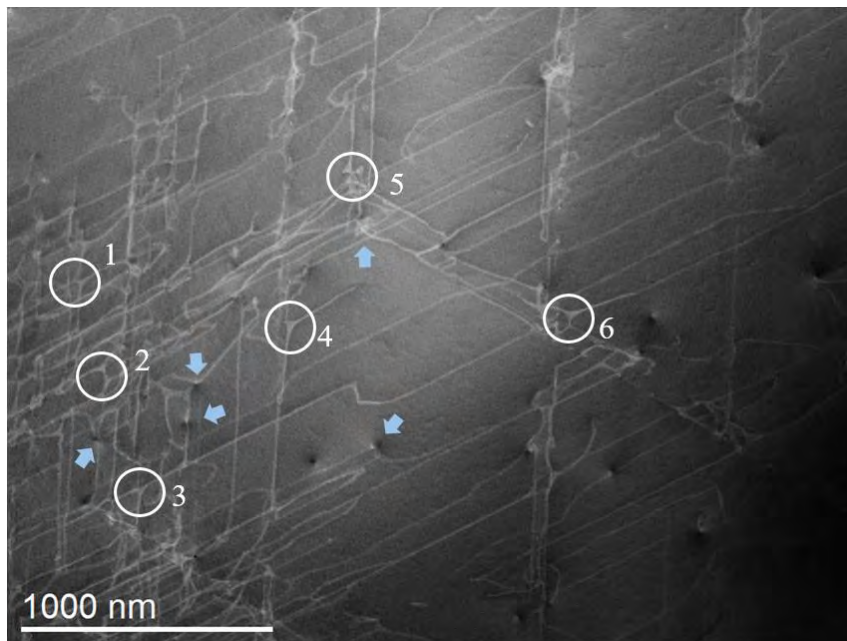


Figure 3.8 – STEM (300 K, 200 kV) microgram of the area where the features of the group of nodes (white circles) and the interaction between threading and introduced dislocations (blue arrows) are visible, recorded after additional ion polishing of the sample.

Also, to compile a complete picture of the structure of introduced dislocations, it is important to evaluate the influence of grown-in dislocations. Figure 3.8 shows exiting points on the surface of grown-in threading dislocations in the form of distortion figures («twist figures») [91] (Section 1.2.6, fig. 1.10), which are visible in this image probably due to a decrease in the density of introduced dislocations as a result of additional ion polishing. The blue arrows mark the places where they clearly interact with the introduced dislocations; some of them act as barriers when the introduced dislocations glide. In this section of the sample, it is difficult to analyze the reaction between threading dislocations, which are c -screw, c -edge, and mixed-pyramidal [1], and introduced a -screw ones, but in the case of dislocations with a non-zero c -component, the resulting dislocation will have a Burgers vector, perpendicular to the pyramidal plane. Thus, the interaction with threading dislocations can also locally lead to gliding in the pyramidal plane.

In this section, we presented data from a detailed study of the types and structure of extended defects near the nanoindenter prick. It has been established that in the dislocation rosettes there are sections of rectilinear screw dislocations, bundles of closely spaced dislocations of this type and nodes of dislocation intersections. The density of the latter is so great that in some parts of the rosette the average distance between them is much less than the diffusion length of nonequilibrium charge carriers, which can lead to their simultaneous excitation when registering cathodoluminescence.

Essentially new among these results was a detailed analysis of the types of nodes of intersecting dislocations. It has been found that among the large number of visible dislocation intersections, there is a large number of extended nodes consisting of triangular segments of type I_2 stacking faults bounded by partial dislocations. In this case, most of the extended nodes form pairs of nodes that are closely conjugated along one of the vertices of the triangular segments, and the linear parameter of the size of the nodes can vary within $\sim 10\text{-}30$ nm.

3.3 SEM-CL study of the spatial distribution and spectral characteristics of IRL near the indenter prick in a bulk n - GaN sample

In this section, we present new data on the spectral properties of the IRL luminescent band, which was previously attributed to extended nodes. In contrast to previous studies of this band, the hyperspectral mapping method was used. Hyperspectral CL maps are a set of CL spectra measured at each spatial point in the recording area (256×200 pixels) with a spectral resolution of 0.156 nm in the range of 340 nm - 430 nm (~ 2.9 - ~ 3.7 eV), which includes all known luminescence bands associated with the introduced dislocations and stacking faults in GaN (described in Sections 1.2.3 and 1.2.6). Each complete map consisted of 256×200 dots (pixels), the distance between which depended on the actual size of the scanned area. Monochromatic or hyperspectral line maps ("

linescan ") were constructed by sampling from hyperspectral data. This approach made it possible to obtain new information about the change in the average spectral position of the IRL band with distance from the indentation center with respect to the position of the interband emission peak, as well as to reveal some features of its fine spectral structure.

Figure 3.9a shows an image of the sample surface near the Berkovich indenter prick in the secondary electrons in the SEM, and in fig. 3.9 b is a hyperspectral CL map, in which the color at each point reflects the wavelength of the maximum signal of the CL at that point. As can be seen from the CL map in fig. 3.9 b the nanoindenter prick creates luminescent dislocation branches with a length of about 10 μm , predominantly emitting in the spectral region DRL (yellow color) and propagating in three crystallographic directions $\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$. On each of the branches, green spots are clearly distinguishable, which, in terms of spectral position, correspond to the luminescence of the points of intersection of dislocations, IRL. As can be seen, there are quite a lot of them and they are separated almost along the entire length of the branches, which allows them to be analyzed in more detail, in contrast to previous experiments, where dislocations were introduced by scratching [11]. According to fig. 3.9b, it can be falsely assumed that luminescent dislocations propagate only in the direction from the indenter faces and do not intersect. The propagation of dislocation lines is also demonstrated on the CL maps in the DRL range in Figure 3.10 d, where it can be seen that the luminescent dislocation branches, like the lines of introduced dislocations in the STEM in Section 3.2, propagate from the indenter faces both perpendicularly and at an angle to them, creating series of intersection points.

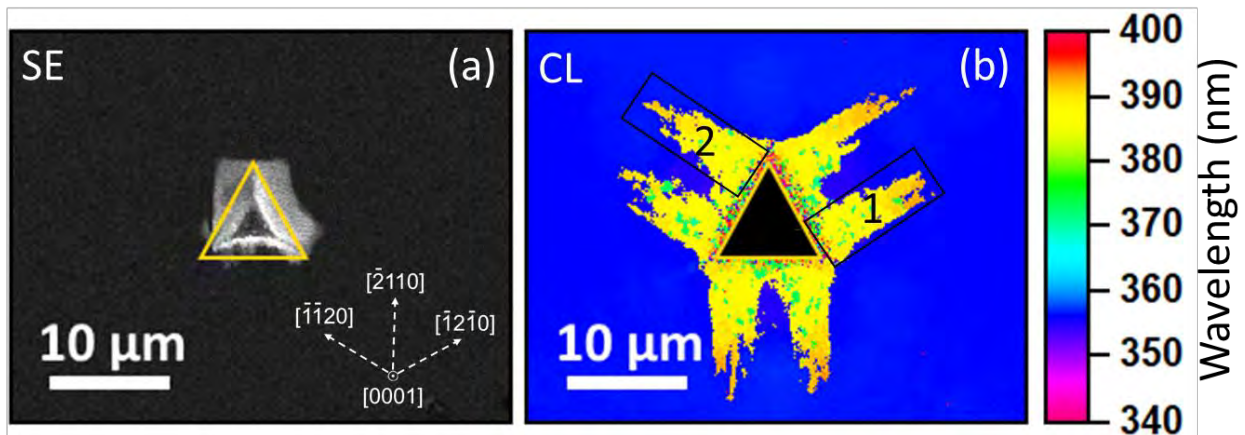


Figure 3.9 – (a) - secondary electron SEM image of the region near the prick made by the Berkovich indenter (highlighted by a yellow triangle); white arrows show crystallographic directions; (b) - image of the same area as in (a) in CL as a map of wavelengths, the prick is marked with a black triangle with yellow borders; rectangles with numbers 1 and 2 show the areas shown in fig. 3.11 and 3.12, respectively. (6 K, 5 kV, 300 pA).

Figure 3.10a shows the spectrum obtained by summing the spectra over all points of the hyperspectral map shown in Figure 3.9b. The highest intensity has a relatively narrow peak at a wavelength of 356 nm (~ 3.49 eV) - near band-edge emission, designated as NBE. The position of the

peak is somewhat shifted with respect to the literature value for unstressed gallium nitride (3.47 eV) [106], which is associated with the presence of residual mechanical stresses near the indenter prick, and its high intensity is due to a large dislocation-free area on the 3.8b map. The CL map in the NBE range is shown in Figure 3.10b. The main NBE peak is accompanied by a low-intensity peak, which is marked as NBE - LO, separated from the main one by the energy of the longitudinal optical phonon (90 meV), i.e., being a phonon replica of the NBE peak. A wide band between 382 nm and 398 nm (3.12 - 3.25 eV) corresponds to linear contrasts on the CL map in the DRL range (fig. 3.10 d) and according to [12] is due to the luminescence of dissociated *a*-screw dislocations. In the integrated signal, the IRL band between 370 nm and 380 nm ($\sim 3.27\sim 3.36$ eV) is less noticeable. This is due to the fact that the CL signal comes from luminous dots, which sizes are only a small fraction of the total area, as can be seen from the CL map in the IRL range in fig. 3.10c.

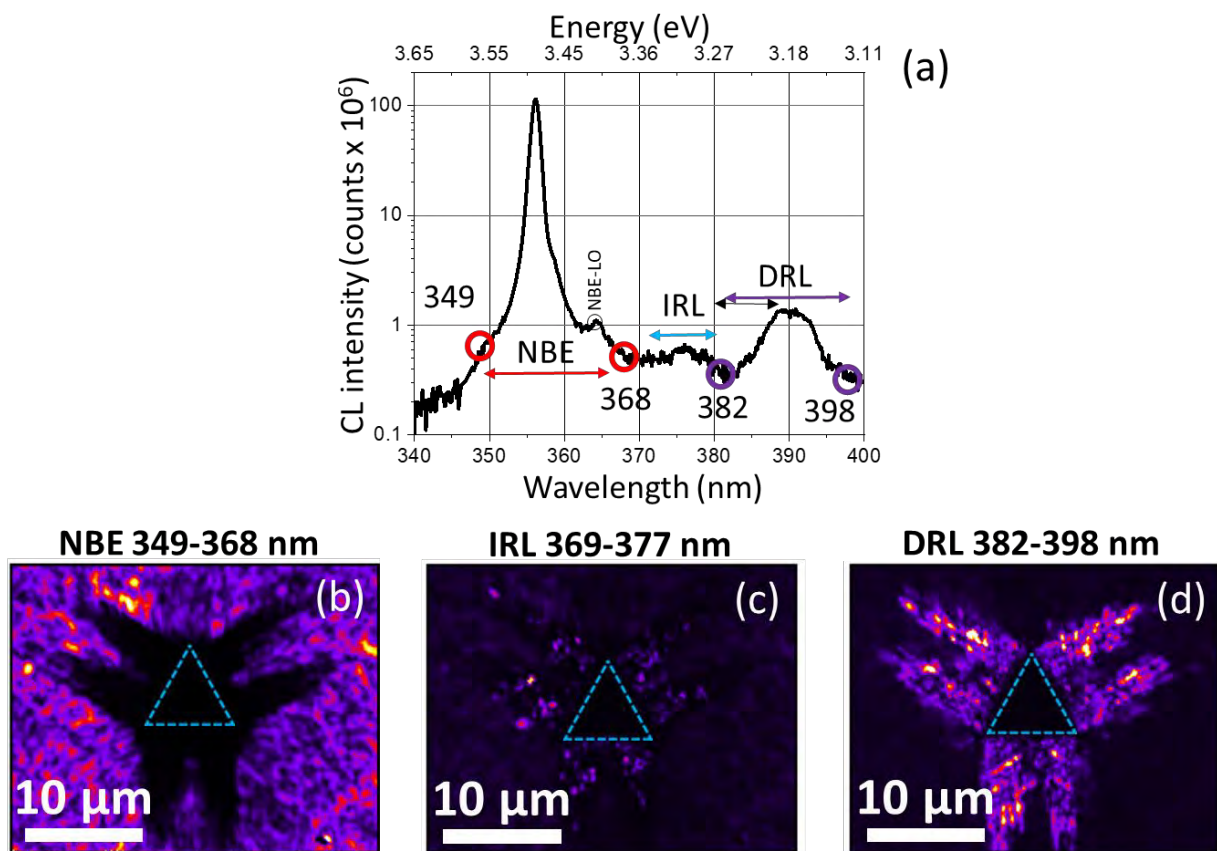


Figure 3.10 – (a) - the CL spectrum summed from all points on the hyperspectral map in fig. 3.9b; (b-d) monochromatic CL maps at the wavelengths indicated in the figures: NBE (b), IRL (c) and DRL (d); blue dashed lines show the boundaries of the indenter prick. (6 K, 5 kV, 300 pA)

These luminescent dots are rather irregularly distributed around the indenter prick. Therefore, to estimate the change in the position of the peaks of their luminescence bands with distance from the indenter prick, i.e. with a decrease in mechanical stress, we obtained the dependence of the intensity of the CL signal averaged over the width of the CL hyperspectral map of the dislocation rosette, which is shown with a black rectangle in fig. 3.9b (where it is also marked with number 1) and 3.11 (on the left). In other words, the spectrum at a specific distance from the indenter face was obtained

by summing the spectra at points located on the horizontal segment inside the rectangle, an example is shown by the red dashed line in fig. 3.11. The result of such plot for this dislocation branch is demonstrated in the diagram in fig. 3.11 on the right. On it, the distance from the corresponding indenter imprint face is plotted along the vertical axis, the wavelength is indicated along the horizontal axis, and the gray level gradation shows the luminescence intensity (in this case, white is the maximal emission, and black is the minimal one).

As can be seen from fig. 3.11, in the radial direction, the DRL band experiences a redshift of about 40 meV so that its center gradually changes from 387 nm (~ 3.21 eV) near the prick to the 392 nm (~ 3.17 eV) at the end of the dislocation branch. The position of the center of the NBE band changes in the first approximation similarly to the DRL, which indicates their shared dependence on the change of mechanical stress, which decreases with distance from the indenter prick. This property is consistent with previous studies of dislocations introduced by scratching [12; 88], which served as one of the confirmations of the excitonic nature of the DRL.

In the case of IRL, its redshift as a whole is also observed, which is similar to DRL and NBE, but the center of the IRL band changes position only by 20 meV from 372.5 nm (~ 3.33 eV) to 374.5 nm (~ 3.31 eV), which is somewhat less, than for DRL. This is apparently due to the inhomogeneous distribution of residual mechanical stresses in the direction transversal to the dislocation branch propagation, since the residual mechanical stresses in the middle part of the dislocation branch, located between two dislocation branches and in which most of the IRL centers are concentrated, differ from those on branch boundaries.

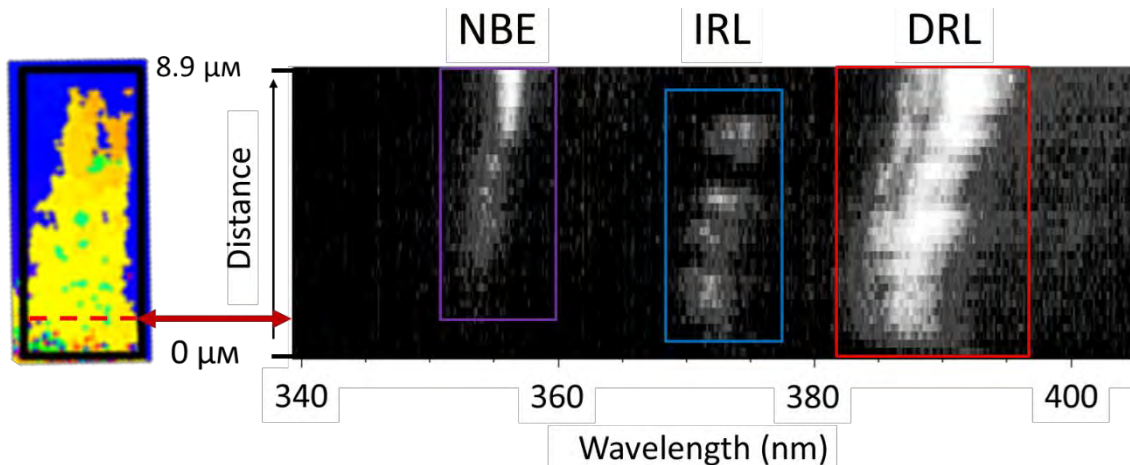


Figure 3.11 – The dependence of the CL signal obtained by averaging over the data width of the hyperspectral CL map shown on the left. (6 K, 5 kV, 300 pA)

A more detailed study of the spectral characteristics of IRL was carried out in the region marked in fig. 3.9b with a rectangle with the number 2. A hyperspectral map was recorded in it at a higher magnification, from which spectra were selected at individual luminescent spots, and also hyperspectral CL maps were built in a narrower spectral range than those presented previously.

Figure 3.12a shows the CL map in the range of 369-377 nm, which includes CL contrasts in IRL range over the entire area of the dislocation rosette. All bright spots between points (b) and (c) have a spectrum similar to that shown in fig. 3.12b, with a single sharp peak between 371 nm and 372 nm ($\sim 3.34 - \sim 3.35$ eV). Closer to the end of the dislocation branch, which is far from the indenter face, the spectrum shown in fig. 3.12d is characteristic for IRL spots, with a main peak between 374 nm and 375 nm ($\sim 3.31 - \sim 3.32$ eV) and a shoulder peak between 372.5 nm and 373.5 nm ($\sim 3.25 - \sim 3.33$ eV). The spectrum of the spot marked as (c) exhibits a fine IRL doublet structure with components centered between 372 nm and 373 nm ($\sim 3.33 - \sim 3.34$ eV) and between 374 nm and 375 nm (~ 3.31 eV - ~ 3.32 eV).

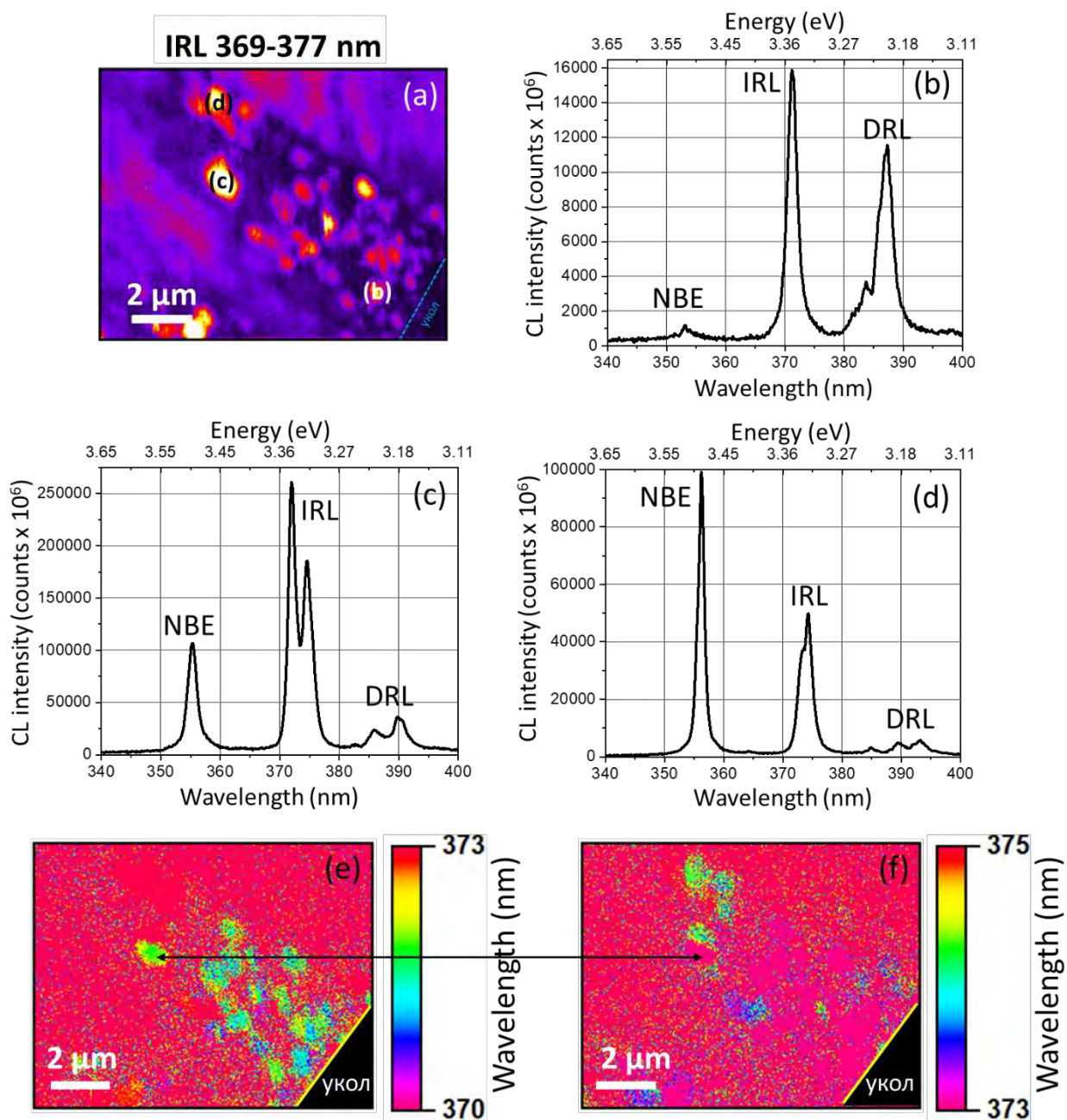


Figure 3.12 – (a) CL map in the IRL range, recorded in the area marked with a black rectangle with the number 2 in fig. 3.9b; (b-d) - spectra recorded in the corresponding spots marked in (a); (e), (f) – wavelength maps of region (a) in the ranges corresponding to the IRL peaks in the spectra (b-d). (6 K, 5 kV, 300 pA)

Hyperspectral CL maps for two narrow spectral ranges corresponding to each of the two components of the doublet are shown in Figs. 3.12 e,f. Note that these two maps were obtained by sampling data from the hyperspectral map in fig. 3.12a, which guarantees the absence of any shift in coordinates. The ends of the horizontal arrow drawn between these maps correspond to the same coordinates. It is easy to see that the selected point in the left figure 3.12e is the source of radiation from one of the doublet components in the 3.12c spectrum with a wavelength of about 372 nm, and the radiation of the other component of the doublet at a wavelength of 374 nm is localized $\sim 300\text{-}400$ nm higher (fig. 3.12f) than the first. Thus, the origin of the doublet is associated with the presence of two different closely spaced nodes.

Spectra in fig. 3.12 (b-d) show the first noticeable differences between IRL and DRL. DRL has a constant splitting width of the peaks in the doublet (~ 30 meV), regardless of their spectral position, while the FWHM of the high-energy DRL_H component varies in accordance with the NBE width [12]. The splitting of IRL into components is not constant, while the splitting width varies with respect to NBE (fig. 3.13 and Table 3.1), also the FWHM of the IRL components varies irregularly from 13 to 20 meV and can be either less or greater than FWHM of NBE (12-25 meV). IRL spot sizes are also irregular and in some cases exceed the diffusion length of minority charge carriers ($\sim 150\text{-}200$ nm [107]). These facts cannot be explained only by the variation of the mechanical stress near the indenter's prick. Consequently, the model proposed earlier for the origin of IRL as the luminescence of I_2 stacking fault macroregions [11] does not allow one to explain the observed variation in its spectral position, and therefore, its reconsideration is required.

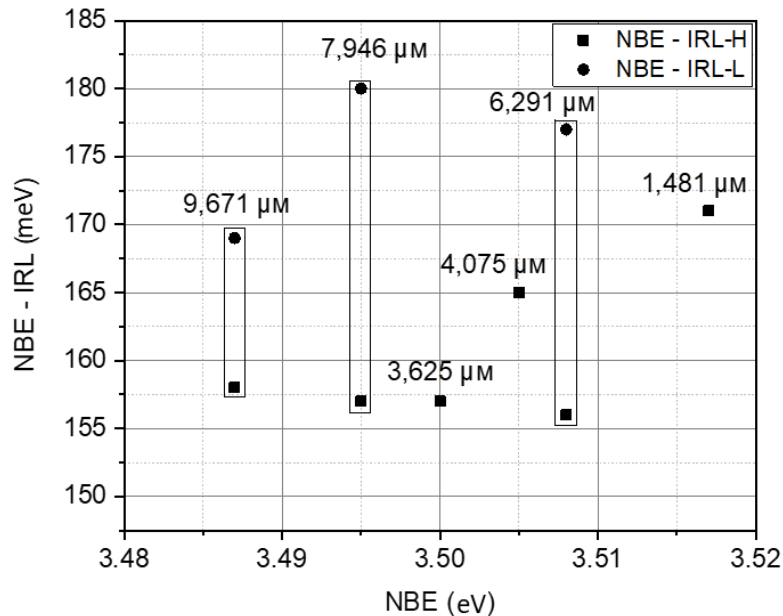


Figure 3.13 – Difference between NBE emission energy and IRL component as a function of NBE spectral position. Rectangles encircle the values at the points where the IRL bands have both components: high-energy IRL-H (squares) and low-energy IRL-L (circles), the distance from the position of the spot center to the indenter edge is labeled near the points. (6 K, 5 kV, 300 pA)

It can be assumed that the observed variations in the spectral characteristics of the IRL band are due to their dependence on the shape, size and number of sources that fell into the region of excitation (by an electron beam), as is the case of a system of self-organized quantum dots [108; 109], which are characterized by a spread of their sizes within certain limits. Section 1.2.5 shows that the thickness of the I_2 stacking fault in the structure of gallium nitride (wurtzite) corresponds to two layers of the cubic phase, i.e. based on the model of the I_2 stacking fault structure in fig. 1.9, it is approximately equal to four distances between the layers of the closest packing: $\sim 2.3\text{-}2.5 \text{ \AA} \times 4 \sim 1 \text{ nm}$, which satisfies the condition of a strong quantum-size effect for the quantum well, which they form for electrons. It is when the size quantization is experienced by two components of the electron-hole pairs separately and the energy of the system is determined by the position of the level of size quantization, which for the I_2 stacking fault in gallium nitride is the level of an electron in the quantum well in the conduction band, which is about 150 meV. In the case of DRL, a larger red shift of the band relative to the spectral position of I_2 is caused by the electric field created by closely spaced and oppositely charged partial dislocations. In the case of IRL, it seems that the width of the stacking fault at the nodes is of the order of several tens of nm, which corresponds to the condition of a weak quantum-size effect, when size quantization is experienced by an electron-hole pair as a particle whose motion is limited by the size of the node, which differ for different nodes, as shown in Section 3.2. Possible deviations from the average value of the node size can be considered as a small perturbation, which leads to a variation in the position of the IRL line. Some considerations about the evaluation of the latter will be given in discussion of the results of this chapter.

Table 3.1 – IRL band parameters in individual spots in SEM-CL.

| Distance from point to edge of indenter | IRL-L | | IRL-H | | NBE | |
|--|---------------|--------------|---------------|---------------------|---------------|--------------|
| | center, eV | FWHM, meV | center, eV | FWHM, meV | center, eV | FWHM, meV |
| 1.481 μm | - | - | 3.346 | 1.481 μm | - | - |
| 3.625 μm | - | - | 3.343 | 3.625 μm | - | - |
| 4.075 μm | - | - | 3.340 | 4.075 μm | - | - |
| 6.291 μm | 3.331 | 14.0 | 3.352 | 6.291 μm | 3.331 | 14.0 |
| 7.946 μm | 3.315 | 16.5 | 3.338 | 7.946 μm | 3.315 | 16.5 |
| 9.671 μm | 3.318 | 13.4 | 3.329 | 9.671 μm | 3.318 | 13.4 |

Thus, the main new result of this section is the discovery of the variability of the spectral position and structure of the IRL luminescent band among different emitting points, including the presence of a doublet spectral structure for some of them. Together with the data of TEM studies, this

result can be explained by the fact that, due to the small size of extended dislocation nodes, as sources of IRL, their groups can simultaneously fall into the region of generation of electron-hole pairs (in SEM-CL 150-200 nm for GaN, as shown in section 2.2.2), while the luminescence associated with a particular node will be determined by its geometric parameters and the influence of residual mechanical stresses.

3.4 Resistance of the IRL band to electron beam irradiation and heat treatment

Previous studies of bulk samples in SEM-CL showed that in n-GaN dislocation luminescence DRL rapidly degrades under constant electron beam irradiation, starting from accelerating voltages of 10 kV, which was accompanied by the formation of luminescent points at the intersections of dislocations, which was explained by the phenomenon of recombination-enhanced dislocation glide [12; 110], which can lead, among other things, to their exit through the surface, which should be especially evident in thin samples used in TEM studies. On the other hand, the above structural studies of TEM on thin foils showed that the position of extended dislocation nodes and their configuration did not change during long-term multiple TEM measurements of the same sample area. In addition, another explanation for the degradation of luminescence can be not only the disappearance of the source itself, but also a change in its properties due, for example, to a change in the atomic structure or interaction with radiation defects. Therefore, before planning experiments with thin foils intended for the simultaneous observation of luminescence and TEM images of defects, it was of interest to study the dynamics of changes in the luminescence properties of thin foils after the irradiation with high-energy electrons in TEM, as well as after the high-temperature annealing. Figure 3.14 shows the results of such experiments.

Figure 3.14 is a monochromatic CL map at the DRL wavelength immediately after the preparation of the foil from the indented bulk sample. It shows bright rectilinear contrasts elongated in the direction of propagation of *a*-screw dislocations. Their density is noticeably less than on similar maps in fig. 3.9b and 3.10d for the bulk sample. On the CL maps of the same sample, obtained after it was irradiated with electrons during the TEM experiment at an accelerating voltage of 200 kV, one can see the almost complete disappearance of line contrasts in the DRL range (fig. 3.14b) and the presence of numerous bright spots in the IRL range (fig. 3.14c).

Figure 3.14d shows CL spectra recorded at liquid nitrogen temperature (~70 K) at the same luminescent point in a group of scratch-introduced dislocations before and after annealing at 500°C for 30 minutes in a rapid annealing furnace (RTA). As can be seen, the signal in the DRL range

disappeared along with the phonon replica DRL - LO, while the CL signal of IRL slightly increased and changed its spectral position a little.

The demonstrated properties of DRL and IRL can be explained in terms of the models proposed earlier for them, described above in sections 1.2.6 and 1.3. A dissociated dislocation consists of two oppositely charged partial dislocations, the attraction between which, caused by electrostatic forces and stacking fault, is compensated by the forces of elastic repulsion of dislocations. When irradiated with an electron beam or heated, the glide of a dissociated a -screw dislocation is stimulated, which is done through the formation and propagation of kinks of partial dislocations. These kinks can come to the surface under the influence of image forces or close a dissociated dislocation (a detailed model is given in chapters 3.7 and 3.8 in [88]), transforming it into a perfect one, which can move in any direction. With prolonged irradiation or strong heating, the probability of these processes increases significantly.

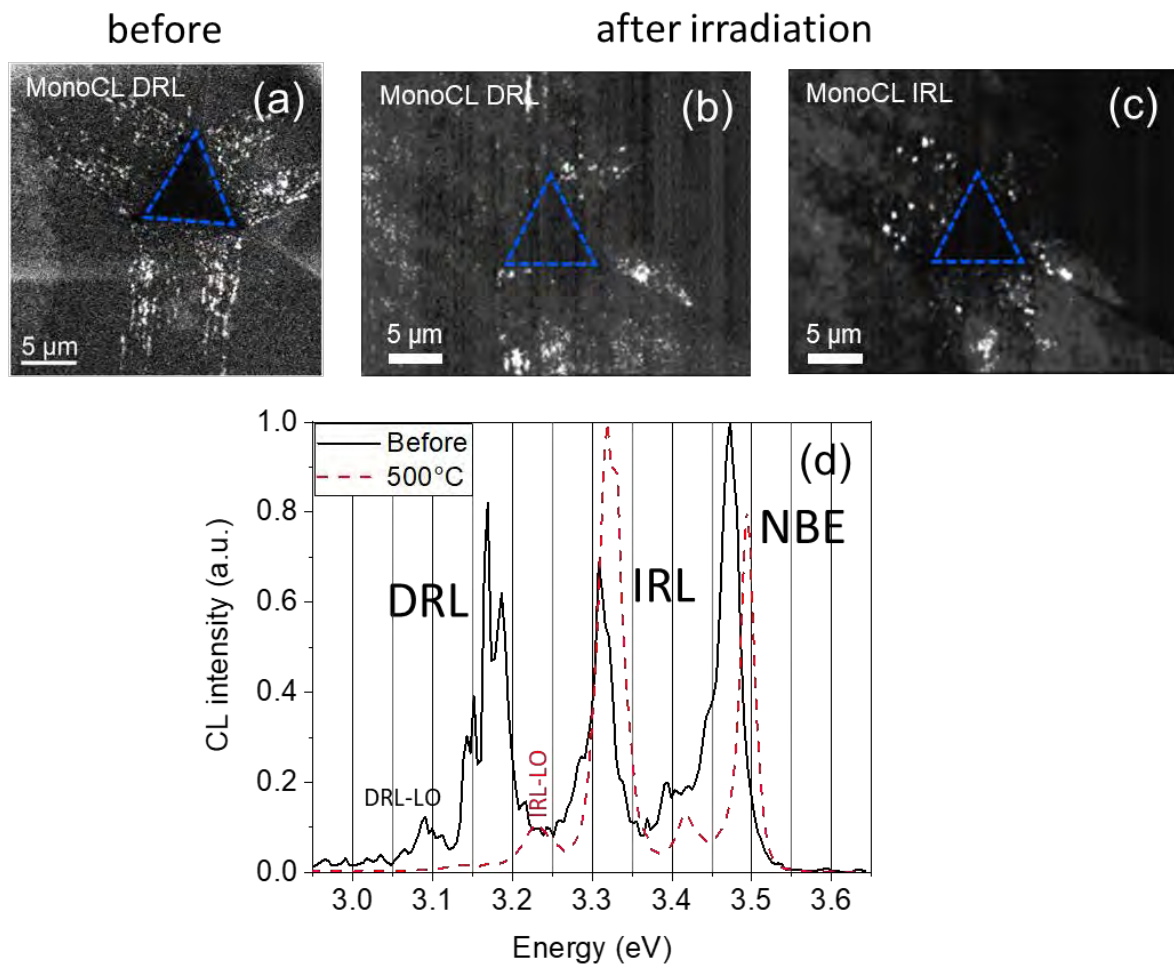


Figure 3.14 – (a) - monochromatic CL map (5 kV) at room temperature in the DRL range in a thin GaN foil near the indenter prick before studying the dislocation structure in TEM [13]; (b),(c) - monochromatic CL maps (5 kV) at liquid helium temperature (~ 6 K) of the same region in the DRL (b) and IRL (c) ranges after the TEM experiment at an accelerating voltage of 200 kV; the boundaries of the indenter imprint in a-c are shown with blue dashed triangle; (d) - CL spectra (5 kV) recorded at liquid nitrogen temperature (~ 70 K) at one point in a series of scratch-introduced dislocations before and after annealing at 500 °C.

Dislocation nodes are so-called «pinning points», that is, a fixed barrier (surmountable) for dislocation glide. For two non-dissociated dislocations intersecting in the same slip plane, the node is their boundary, that is, the dislocations slow down the movement of each other. The extended node in the case of introduced dissociated dislocations in GaN is not such a defect boundary due to the continuity of partial dislocations and the I_2 stacking fault between them, but the movement of dissociated dislocations can occur only in the glide plane together with the stacking fault or with a change in its shape and size. The fixed pinning points will be the intersections of partials shown for both types of nodes in fig. 3.6-3.7 in section 3.2. Their formation leads to a greater resistance of the IRL band, associated with extended nodes, to physical impacts compared to the DRL band.

Thus, the established stability of the IRL signal and TEM images of extended dislocation nodes opens up the possibility of their comparison with simultaneous recording of maps in cathodoluminescence and micrograms in STEM.

3.5. Investigation by STEM-CL of the spectral characteristics of IRL in thin n-GaN foils

To obtain hyperspectral maps, signal accumulation is required for a much longer time than for TEM and STEM images of defects. Therefore, to minimize possible changes in the defect structure under the STEM electron beam, the CL signal and STEM contrasts from dislocation lines and nodes were recorded at a temperature of 16 K and an accelerating voltage of 80 kV as follows:

- 1) first, a fast STEM scan was performed to obtain a map of the distribution of extended defects in the deformed region, from which the region of interest was selected;
- 2) then the sample was moved from it for a short distance to focus the optical system so as not to irradiate it for a long time before recording the spectra;
- 3) then, the region of interest was scanned with an electron beam to record a monochromatic or hyperspectral map or a spectrum at a selected point.

3.5.1 STEM-CL overview map

Figure 3.15 shows images plotted from a hyperspectral map recorded in STEM CL for ~21 minutes, with a spectral resolution of 0.43 nm and a spatial resolution of 100 by 100 pixels with a linear pixel size of ~20 nm. As can be seen in the bright field STEM image in Figure 3.15a, the map covers the region where the density of introduced dislocations differs: in the left half of the microgram

it is smaller and there are large areas without dislocation contrasts, while in the right half the introduced dislocations make up the main area of the image.

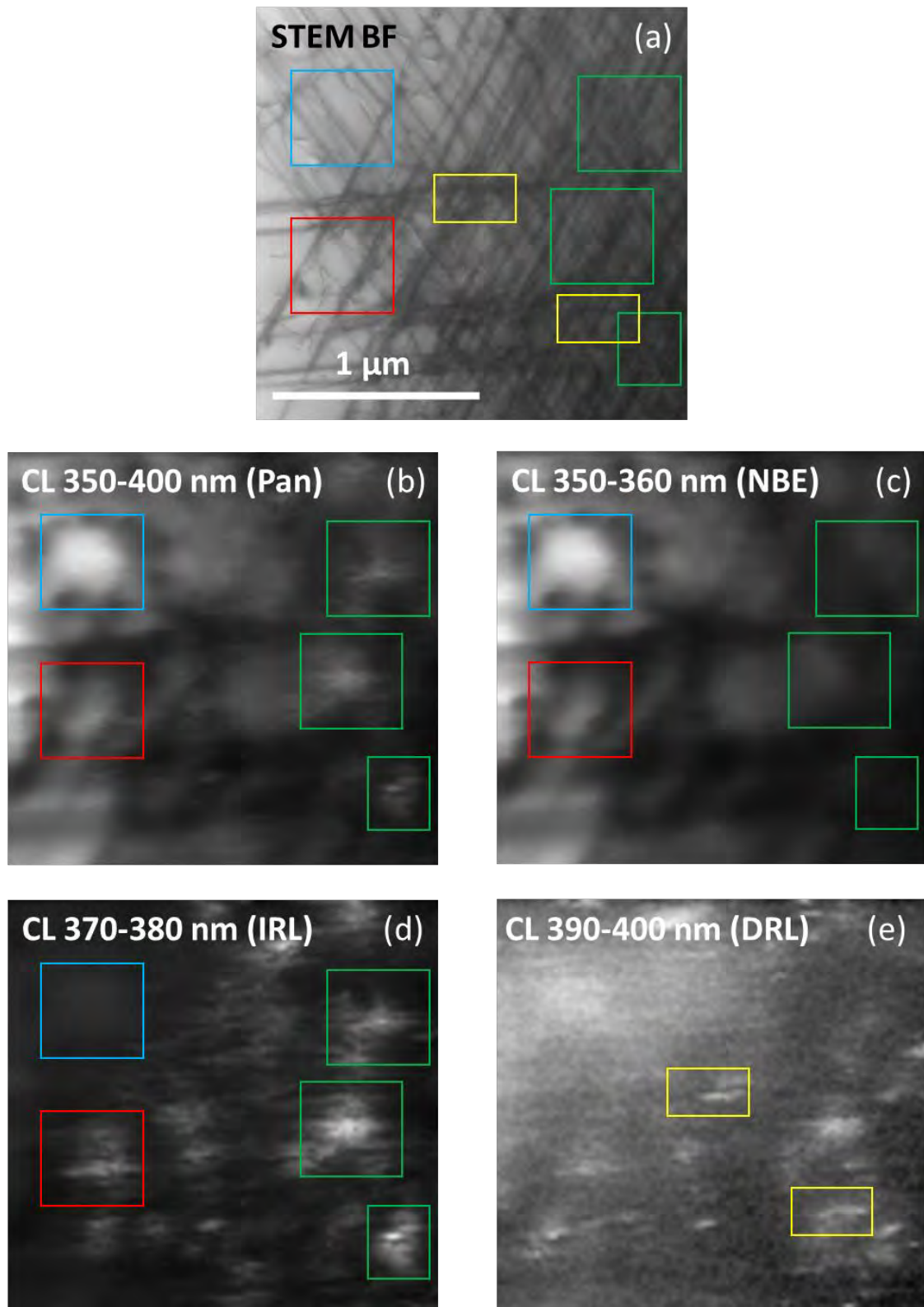


Figure 3.15 – Hyperspectral STEM-CL map (16 K, 80 kV) of the region of introduced dislocations: (a) - its image in the STEM BF; (b) - CL map in the studied range of 350–400 nm; (c) - CL map at 350–360 nm near the peak value of NBE (~357.35 nm); (d) - CL map in the IRL range of 370–380 nm; (e) - CL map in the DRL range of 390–400 nm; rectangles highlight areas discussed in the text.

In the quasi-panchromatic image in fig. 3.15b, which corresponds to the summing of intensities at each point of the map in the range of 350-400 nm, dark stripes and zones are clearly visible, which convey the distribution of rectilinear dislocation branches in the STEM microgram in fig. 3.15a. Bright spots of high CL intensity are also visible in both halves of the image, which are highlighted by large blue, red, and green rectangles. The most intense spot, highlighted by the blue rectangle, is approximately centered in the area without dislocations and retains its shape and intensity on the CL map in the 350-360 nm range in fig. 3.15c, i.e. near the interband transition (NBE). The maximum intensity value in the center of the spot is at ~ 357.35 nm. Regions of increased intensity correlate in this range with a decrease in the dislocation density.

On the CL map in the IRL range of 370–380 nm in fig. 3.15d observed contrast distribution is opposite to fig. 3.15c. The positions of the bright spots highlighted by the green rectangles correspond to the intersections of the dislocation branches in fig. 3.15a and dark contrasts at 3.15c. Despite the fact that the dislocation structure of the intersection point in STEM is not resolved in detail, the very fact of the intersection of dislocations is clearly distinguishable. The maximum intensity of the centers of these spots falls exactly in the IRL range, but differs in wavelength, which indicates that their spectral characteristics are determined by other factors.

It can also be noted that the spots are not round in shape, but somewhat elongated in the direction of propagation of an almost horizontal family of dislocations, which is probably the cumulative effect of the actual distribution of nodes and, in part, an artifact of recording lines of the map in the horizontal direction. The latter may be due to the incomplete completion of the decay of radiation by the beginning of recording at the next point (the signal accumulation time at the point is 0.1 s).

The most informative area from the point of view of both STEM and CR is marked with a red rectangle. It clearly distinguishes a fairly large single extended triangular dislocation node with a slightly brighter contrast relative to the background, which is typical for stacking faults parallel to the image plane [46]. On the one hand, since the density of introduced dislocations in this area is low compared to the right half of the region under study, a bright contrast is recorded here in the NBE range (fig. 3.15c), which characterizes the radiation from the volume of the sample-foil under and above the plane, on which microscope is focused. On the other hand, in the IRL range (Figure 3.15 d), a bright spot is also observed here, somewhat smaller and more complex than in the NBE range, which is near to the position of the extended node, but does not completely coincide with it, which may be due to the drift of the sample due to a long recording time (21 minutes). The maximum intensity value in the center of this spot is reached at ~ 358.0 nm in the NBE range and at ~ 373.3 nm in the IRL range, while in the first case the intensity is about 5 times greater than in the second one. If we assume that emission in the IRL range characterizes a stacking fault with a thickness of ~ 1 nm,

and the NBE signal generation region corresponds to a sample thickness of $\sim 150\text{--}200$ nm, then a fairly high radiation efficiency is obtained even from a single node against the background of an interband transition.

In the previous section, the prospects for applying the STEM CL method to the study of luminescence from introduced dislocations were discussed, and it was shown that the DRL signal is difficult to detect by this method due to its rapid degradation. In fact, on the CL map in the DRL range of 390–400 nm in fig. 3.15e, one can notice additional regions with bright linear contrast, if compared to the images plotted for other ranges, examples of which are highlighted by yellow rectangles, which can characterize dissociated dislocations. Unfortunately, the structure of their cores could not be determined due to insufficient magnification in the STEM-CL experiments.

3.5.2 Distribution and spectrum of cathodoluminescence near individual dislocation nodes

Figure 3.16 shows two micrograms obtained simultaneously in one scan, in STEM and CL. On fig. 3.16a shows STEM images of dislocation contrasts, which clearly show two extended dislocation nodes, which are marked with green rectangles. These nodes are characterized by a large stacking fault, the largest of which is about 70 nm, meaning that it significantly exceeds the size of the region of generation of nonequilibrium charge carriers, but is two times smaller than the diffusion length of holes in an undeformed material ($\sim 150\text{--}200$ nm) [107]. Fig. 3.16b shows a monochromatic CL map at a wavelength of 375 nm, on which two bright spots stand out, the position of which correlates with the position of the nodes in STEM image. Shapes of the CL spots does not exactly copy ones of the dislocation nodes: it is somewhat elongated in the horizontal direction of the image, as is the shape of the STEM images of the nodes, but the center of the spots at almost identical position with the center of the nodes.

The transverse (i.e. vertical with respect to the figure) STEM and CL intensity profiles in fig. 3.16 c and d, obtained by averaging over the scan width of 50 nm, show that in its center there is a region of CL constant intensity with a size of about 80 nm, which correlates well with an average width of the I_2 stacking fault in these extended nodes according to the profile in BF in fig. 3.16 c and d. Thus, these results can serve as the first direct evidence that extended nodes are indeed the source of IRL luminescence.

The given CL profiles for the images of spots in Figs. 3.16 c and d also demonstrate that the decrease in CL intensity occurs at a distance of no more than $\sim 30\text{--}50$ nm depending on the direction, which is noticeably less than the diffusion length of minority charge carriers. Such a strong localization of the signal was previously noticed in the study of quantum wells [103], and suggests

that the spectra recorded at or near individual nodes carry information about radiative recombination associated with the structure of this particular node. This leads to the conclusion that the entire stacking fault area corresponding to the quantum well of the cubic phase is probably responsible for this luminescence. Such result cannot be explained from the point of view of generation or segregation of point defects by the core of introduced dislocations during their motion, which was proposed in [8;17–19;110], because then the IRL signal would be localized on the dislocation lines, and the contrast would have a linear or quasi-linear form.

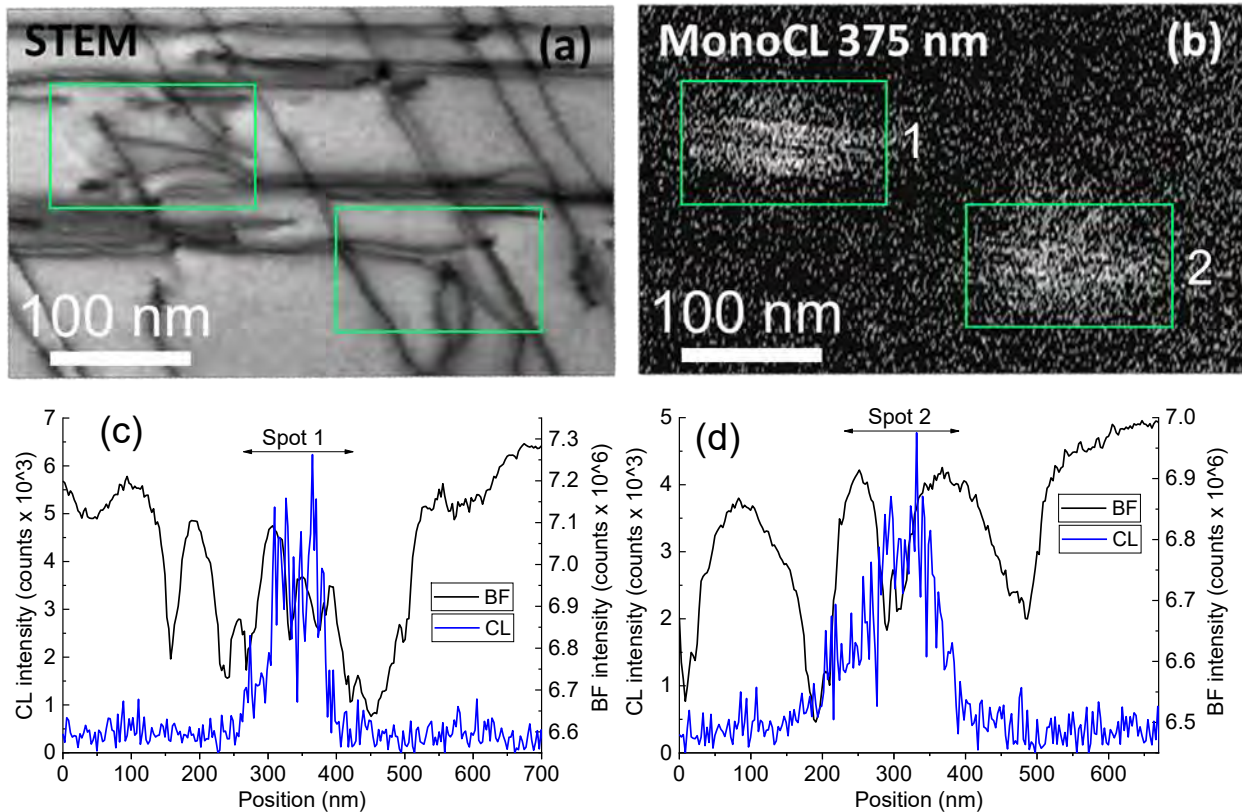


Figure 3.16–Simultaneously recorded microgram in STEM (a) and monochromatic CL map (b) at a wavelength of 375 nm (IRL) of extended triangular dislocation nodes; (c),(d) - transverse (vertical with respect to the figure) profiles in CL and BF through the centers of spots 1 and 2, respectively. (16 K, 80 kV)

Bright luminescent spots in the spectral range of 370–380 nm, similar to those shown on the monochromatic CL map in fig. 3.16b were numerous and were observed in many areas of the samples. However, the defect structure within their sizes in the vast majority turned out to be quite complex. One example of studying the properties of such spots is presented in the figure 3.17. Fig. 3.17 a-b shows the area with introduced dislocations in STEM image and the corresponding monochromatic CL map (375 nm - the middle of the IRL band range), on which at least six bright spots are clearly distinguishable. Two areas with the most intense spots are shown in fig. 3.17c at higher magnification, in which the structure of the signal source in the IRL range is distinguishable. Spot 1 mainly corresponds to segments of rectilinear dislocations and several of their intersection points, one of which is close to the center of the spot and resembles the double extended node in shape. In spot 2,

at the bottom right, the dislocations form a dense entangled bundle, in which one can distinguish a triangular-shaped node, which is most likely a single one, as well as a well-contrasted horizontal and almost rectilinear dislocation segment. It should be noted that the uncertainty in determining the shape of the node in the STEM images may be due to the fact that not all dislocation contrasts may be present on them (see Section 2.1.4), which is also seen when comparing the dislocation contrast of the double node in fig. 3.4a and the double node corresponding to spot 1 in fig. 3.17c.

Despite the difference in the dislocation structure, the CL spectra (fig. 3.17d), recorded in spots 1 and 2, at first glance, do not differ qualitatively: spot 1 corresponds to a blue plot with two well-defined separated peaks IRL-L and IRL-H¹⁸, and spot 2 – to a red plot with a high-energy single peak IRL-H coinciding with spot 1 ones followed by a low-energy shoulder IRL-L. The components of the IRL spectral doublet in both spectra are fairly well approximated (with an accuracy of 10^{-4} eV) by Lorentzians (Table 3.2). The mutual spectral position of the peaks with respect to the NBE band practically coincides, while the FWHM parameter in both spectra for IRL-H is less and for IRL-L is greater than for NBE.

It can be seen from the data in the table that the position of the NBE peak for both spots corresponds well to unstressed gallium nitride, and the positions of the IRL-L and IRL-H lines coincide quite closely with the data obtained by SEM-CL for luminous dots with a doublet structure of the IRL spectrum in bulk samples (section 3.3). It was demonstrated in SEM-CL that the doublet structure is associated with the presence of two closely spaced nodes, for example, lying at different depths, but in this case it can be argued that only defects displayed in STEM can be the source of luminescence. This is confirmed by the profiles plotted across (vertically relative to the figure) spots 1 and 2 in fig. 3.17 e,f: the boundaries of the plateau with quasi-constant CL signal intensity on the blue plot correlate with the position of local BF minima in the black plot. The difference is that in the profile of spot 2 there is a decreasing tail in the CL intensity (blue plot) extending beyond the dislocation bounding spot 2. Its origin will be discussed in the next section.

It can also be noted that the splitting between the components of the doublet for these IRL-L and IRL -H spectra is about 30 meV, which is close to the value for the split of DRL doublet.

Based on numerous data obtained both earlier [12] and in this work, it can be argued that the position of the IRL-L in the doublet identifies it as emission associated with extended dislocation nodes, apparently of the type shown on the schemes to the right of the STEM images in Figure 3.17c. At the same time, the position of the IRL-H is quite close to the position of the line of rectilinear perfect dislocations, DBE, given by Albrecht et al. in [7].

To solve the problem of identifying the origin of the high-energy IRL-H line, in addition to analyzing the structural data, a new criterion was used based on the relative intensity of LO-phonon

¹⁸Names are given similarly to section 3.3

replicas (LO-PR) of the main band defect-associated emission. LO phonon in hexagonal GaN ~ 90 meV [11].

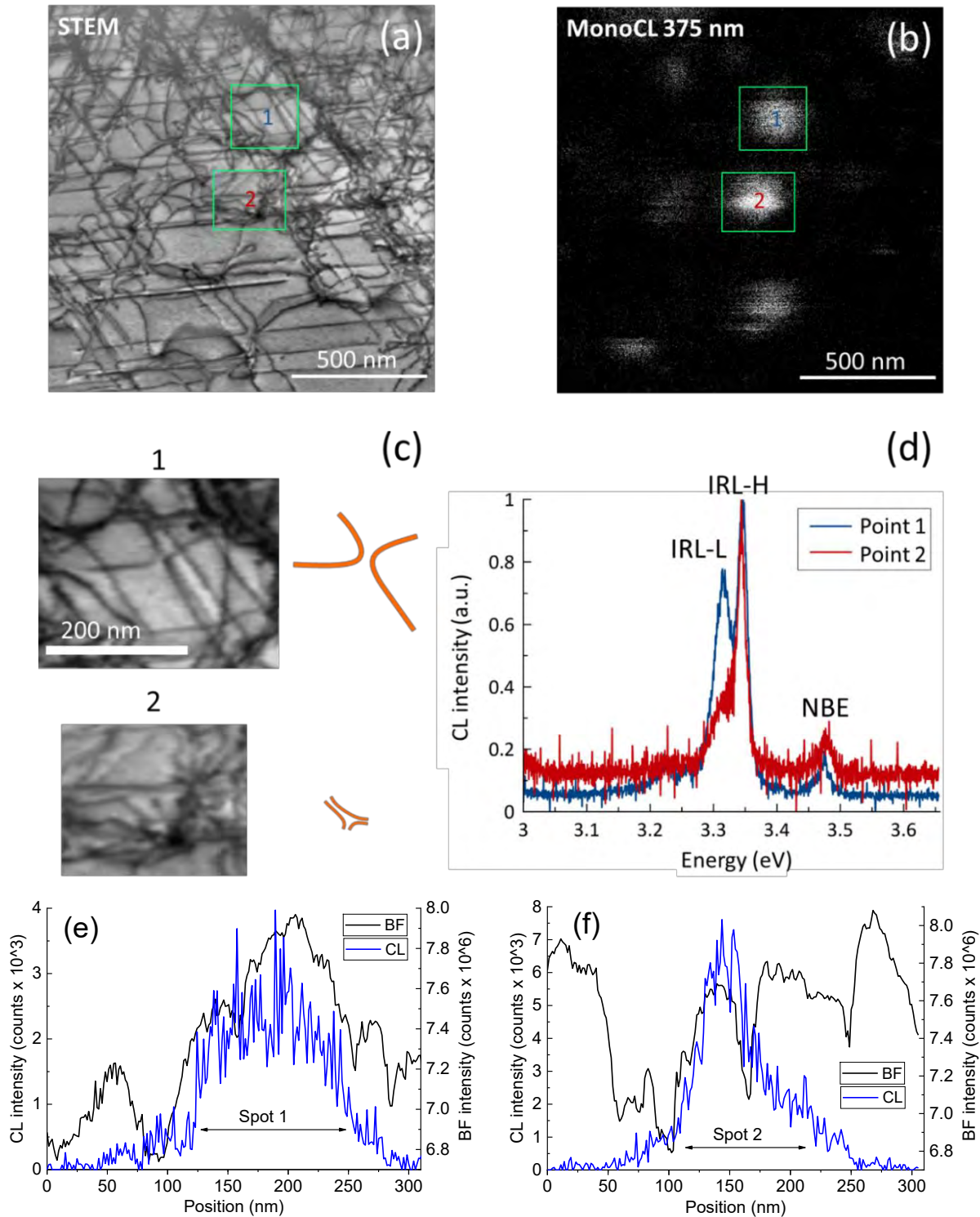


Figure 3.17 – (a),(b) - the region with introduced dislocations, recorded simultaneously in STEM (a) and CL (b) at a wavelength of 375 nm (3.3 eV); green rectangles highlight areas enlarged in (c); the scale bar in (c) is common for all images, which is made for not to obscure the structural elements, and the outlines of the structure in the center of the spot are given on the right; (d) - spectra recorded at the center of spots 1 and 2; (e, f) - transverse (vertical with respect to the figure) profiles in CL (375 nm) and BF through the centers of spots 1 and 2. (16 K, 80 kV)

Table 3.2 – The parameters of the spectral peaks at points 1 and 2 in Figs. 3.17d.

| Spectrum | IRL-L | | IRL-H | | NBE | |
|----------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|
| | center | FWHM | center | FWHM | center | FWHM |
| point 1 | 3.314 eV | 31.5 meV | 3.346 eV | point 1 | 3.314 eV | 31.5 meV |
| point 2 | 3.314 eV | 40 meV | 3.344 eV | point 2 | 3.314 eV | 40 meV |

3.5.3 Difference between LO-phonon replicas of IRL and DBE

Figure 3.18 shows separately the CL spectra from fig. 3.17 with subtracted background and with more detailed intensity scale and grid. In addition to the different ratio between the intensities of the two IRL components, there is a distinct difference between the spectra in the intensity of their LO-PR. For point 1 on the left spectrum, replicas from both peaks IRL-L and IRL-H are clearly distinguishable, constituting 10% and 7% relative to their intensity, respectively. And for point 2 on the right spectrum, the PR intensity is almost covered by the noise intensity, only the deviation near the LO-PR of IRL-L is visible, despite the fact that the intensity of the main peak IRL-L, which is a shoulder peak in this spectrum, is less than that of IRL-H. It can be seen that on the monochromatic CL map, spot 2 has a bright horizontal region with a sharp profile and a half-width of about 35 nm, and it correlates with a strong linear dislocation contrast in STEM, according to the BF and CL profiles in fig. 3.17f.

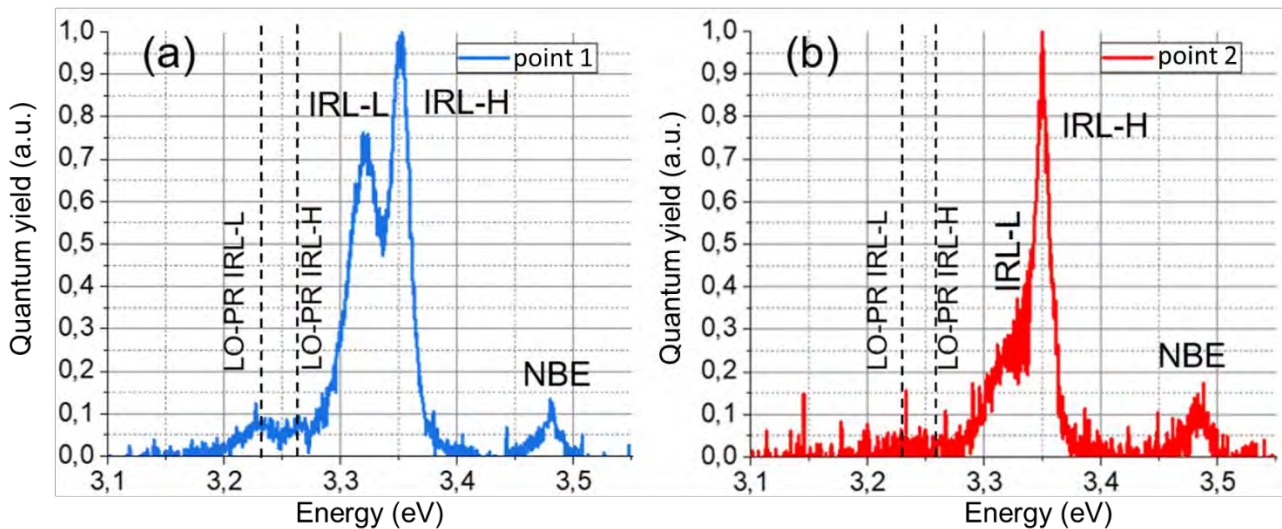


Figure 3.18 – The spectra recorded at points 1 and 2 in Figs. 3.17, shown separately and with the background subtracted. (16K, 80KV)

In fig. 3.19 other examples are given that confirm the difference in the intensity of the phono replica in CL between different defect structures observed in STEM.

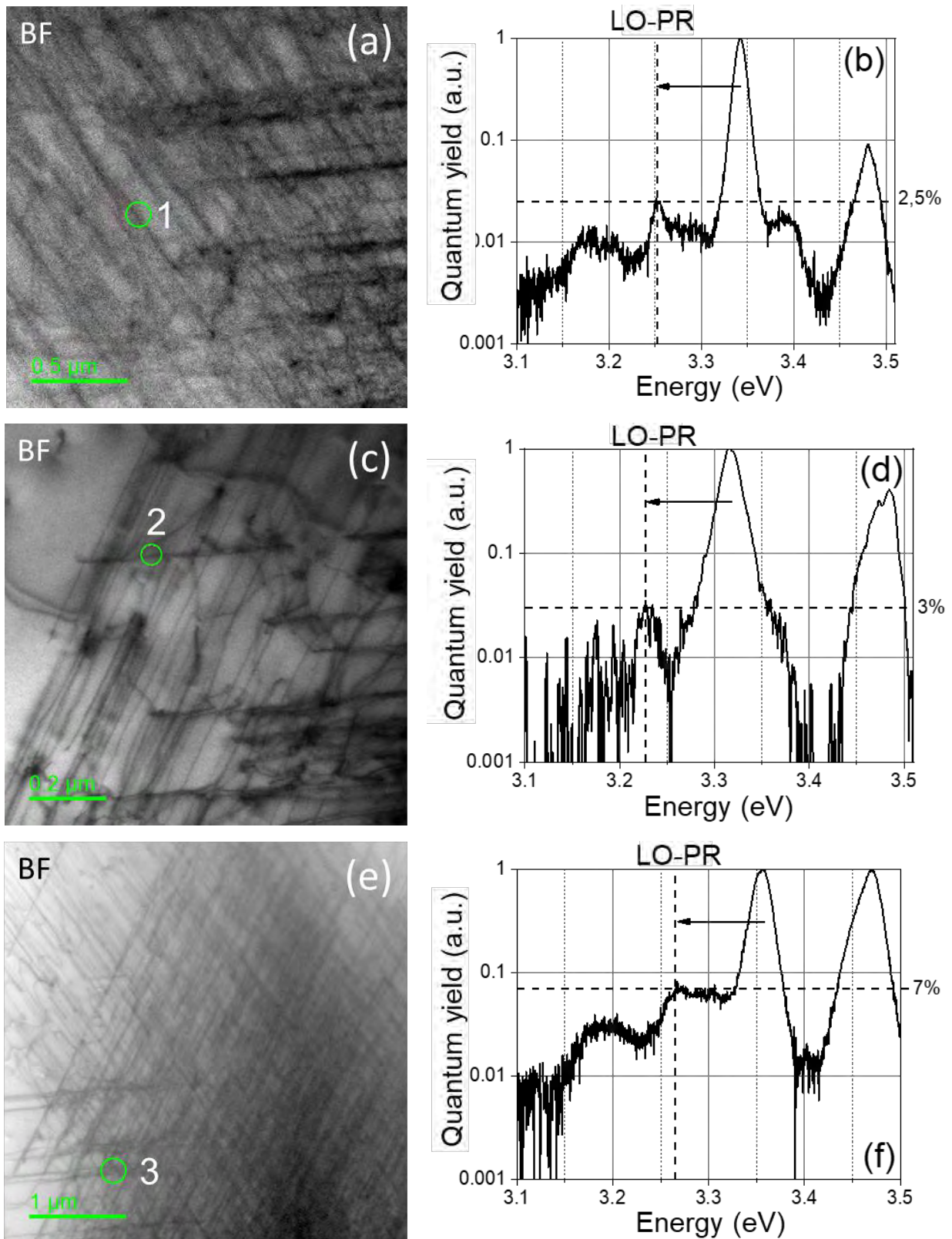


Figure 3.19 – Comparison of phonon replicas of the bands in the IRL-DBE range on the spectra (b,d,f) recorded at three different points (a,c,e), respectively. (16K, 80KV)

In the STEM micrograms in the fig. 3.19 on the left, the areas of the recorded CL spectra (on the right) are marked with green circles. In fig. 3.19 a,c spectra were recorded at sections of straight dislocations without obvious signs of their intersections, and for the spectrum recorded in fig. 3.19 e - there are several points of intersection. The CL spectra taken at points 1 and 2 contain single narrow

(its FWHM is lower than FWHM NBE) intense lines in the IRL - DBE range with PR at the noise level (2.5 - 3%), which are distinguishable only on a logarithmic scale.

On the other hand, on a logarithmic scale, the spectrum at point 3 shows both a single line and a low-energy shoulder, in the structure of which one can distinguish a PR (7%) from the main line, as well as a signal from a low-energy component of ~ 3.30 eV, the PR of which, apparently, is a very weak peak at ~ 3.21 eV.

The above results indicate the presence of another correlation between the structure and luminescent properties of introduced dislocation in gallium nitride. It can be assumed that the relatively high intensity of the phonon replicas of the luminescent band is a characteristic property of the luminescence of extended dislocation nodes. Although there are currently no theoretical concepts that quantitatively describe the intensity of phonon replicas of certain spectral lines in gallium nitride, this statement is based on the widely accepted fact that a high-intensity phonon replicas indicate a strong localization of at least one of the types of charges involved in the optical transition, which occurs at the stacking fault in the extended node, as was noted in Section 3.3. So it is known that the intensity of the phonon replica from free and donor-bound excitons is rather small for the luminescence of donor-acceptor pairs, which is explained by the localization of a hole on a deep acceptor. [111; 112]. Moreover, in the work of Albrecht et al. [7], the intensity of the LO-phonon of DBE is $\sim 4\%$ in relation to the intensity of the band itself (estimated by us from the ratio of peak values), i.e. single narrow lines in the range of 370–380 nm, corresponding to rectilinear sections of dislocations, with a low intensity of the LO-PR, belong to the DBE band.

3.5.4 Statistical analysis of STEM-CL data for IRL band properties

Using the STEM-CL method, several tens of spectra were recorded in different single spots, similar to those shown in fig. 3.16b and 3.17b, on which the luminescence band appears in the IRL range, which is between 370 nm and 380 nm. These spots correlate with the position of the introduced *a*-screw dislocations and their intersection points in STEM micrograms, but the dislocation structure is not so clearly distinguishable for them (most often due to the high density of dislocations), therefore, the corresponding STEM micrograms are not given. For the observed bands, the main spectral characteristics (FWHM, peak position, LO-phonon replica intensity) were determined by approximation. At the first comparison, they did not give any patterns: the position of the peaks of the band varies greatly in relation to the NBE, the scatter of the FWHM of components is large, while it can be either greater or lower than FWHM of NBE as in the SEM-CL.

A more detailed analysis of the spectra made it possible to identify some features of the IRL band, and the graphs shown in fig. 3.20 were plotted, on which the horizontal solid lines correspond to the average values of certain spectral parameters.

IRL band contains two lines, IRL-L and IRL-H, which differ by ~ 30 meV on average in the peak energy. The energy of both peaks relative to NBE varies from node to node, but its range for IRL-H (~ 68 meV) is noticeably larger than for IRL-L (~ 23 meV). The FWHM of the peaks is also noticeably different: IRL-H is an almost narrow line with FWHM close to or less than the FWHM of the interband transition NBE, and IRL-L basically has a FWHM several times greater than that of NBE. Both components have a phonon replicas intensity of about 10% of the main peak, which is how they differ from the DBE line of perfect dislocations, in which it is less than 5%, while the relative phonon replica intensity of IRL-L is greater than that of IRL-H.

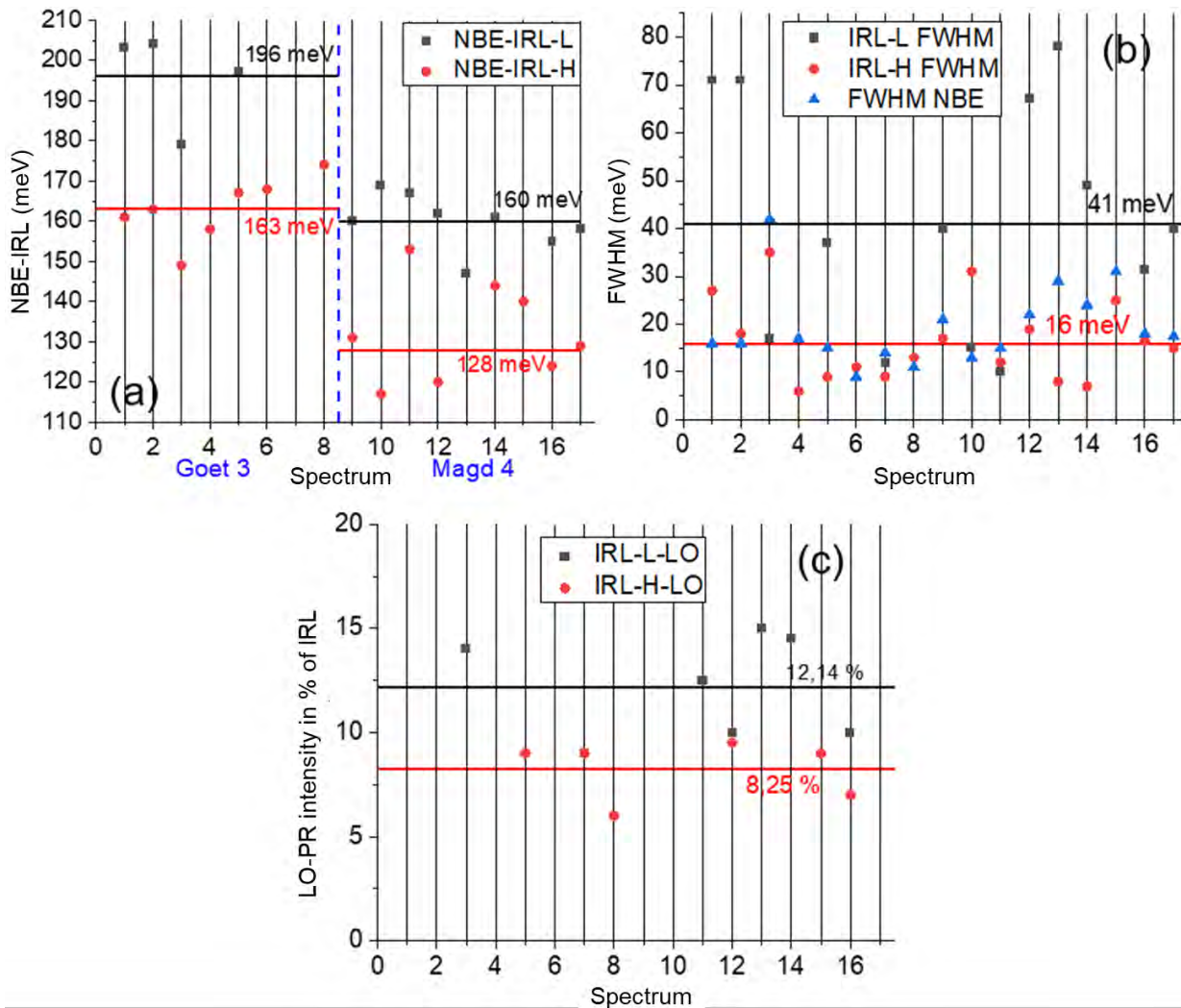


Figure 3.20 – Spectral characteristics of the observed bands in the IRL range after analysis: (a) - difference in the position of the components relative to the interband transition NBE; the blue dashed line and labels show the values in different samples, (b) - the FWHM of the IRL and NBE components; (c) - is the intensity of the LO phonon replica. (16K, 80KV)

3.5.5 Hyperspectral line maps near individual nodes and groups of dislocations.

The results of the previous section were obtained on regions of the foil with a high density of dislocations and nodes. This section presents data for regions where the latter are small enough to spatially separate the contributions of individual defects of different types. For this, hyperspectral line diagrams were recorded across to the direction of dislocation propagation in the range of 333–409 nm with a spectral resolution of 0.056 nm.

In the hyperspectral line diagram¹⁹ in Figure 3.21, scanning was done through a series of parallel introduced dislocations, as well as through two extended nodes formed by other dislocations. The NBE intensity minimum is in the center of the group of introduced dislocations. The first node is not so well resolved on the STEM microgram, so it will not be discussed in detail, and the second one (marked with a red bracket) is located at a distance from the group of dislocations and, by the nature of the intersection and its shape, it is considered a double node (section 3.2, fig. 3.4a). On the diagram itself in fig. 3.21b, it is noticeable that the intensity in the IRL range begins to gradually increase at ~100 nm from the first node, which continues when the scanning line crosses the first node, then the intensity increases sharply at ~100 nm from the second node and continues to grow until it reaches the maximum value near its center. The DRL intensity remains at the noise level, which is apparently due to the signal degradation described in Section 3.4. The IRL band has a fine structure with the splitting of the peak into two components, which is demonstrated in the spectrum in fig. 3.21c, which corresponds to the maximum of an integrated intensity in the IRL range near the marked node. More intense is the low energy peak IRL-L at 3.332 eV with FWHM ~ 11 meV, and less intense one is IRL-H at 3.354 eV with FWHM ~ 6 meV with a two-component non-split NBE peak with an intense component of 3.500 eV with FWHM ~ 10 meV. Figure 3.21d shows on a larger scale the area near the node marked with a red bracket, which demonstrates that the described parameters of the IRL band remain stable in its vicinity. It can also be noted that with increasing intensity in the IRL range, a peak also appears at 3.240 eV, corresponding to the phonon repetition of the more intense IRL-L.

Figure 3.22 shows a hyperspectral line diagram through a set of parallel introduced *a*-screw dislocations. When comparing the inset with the diagram, it can be seen that at ~200 nm from the group of dislocation lines marked with red brackets, a signal in the DRL range begins to grow. It decreases near the region marked with a red circle, where there is an intersection of two parallel (up to this point) dislocations with the appearance of a peak in the IRL range and its phonon replica IRL-LO, maintaining an intensity in ~100 nm vicinity from the intersection point in both directions along

¹⁹Here and below, the green color in the diagram shows the intensity that significantly exceeds the noise.

the scanning line, i.e. the IRL signal is localized near it. The intensity of the NBE band begins to drop sharply and reaches a pronounced local minimum at the center of the group of marked dislocations. And near the marked intersection point, the NBE intensity increases, which manifests itself in a wide local maximum, which is probably due to a decrease in the dislocation density in this area.

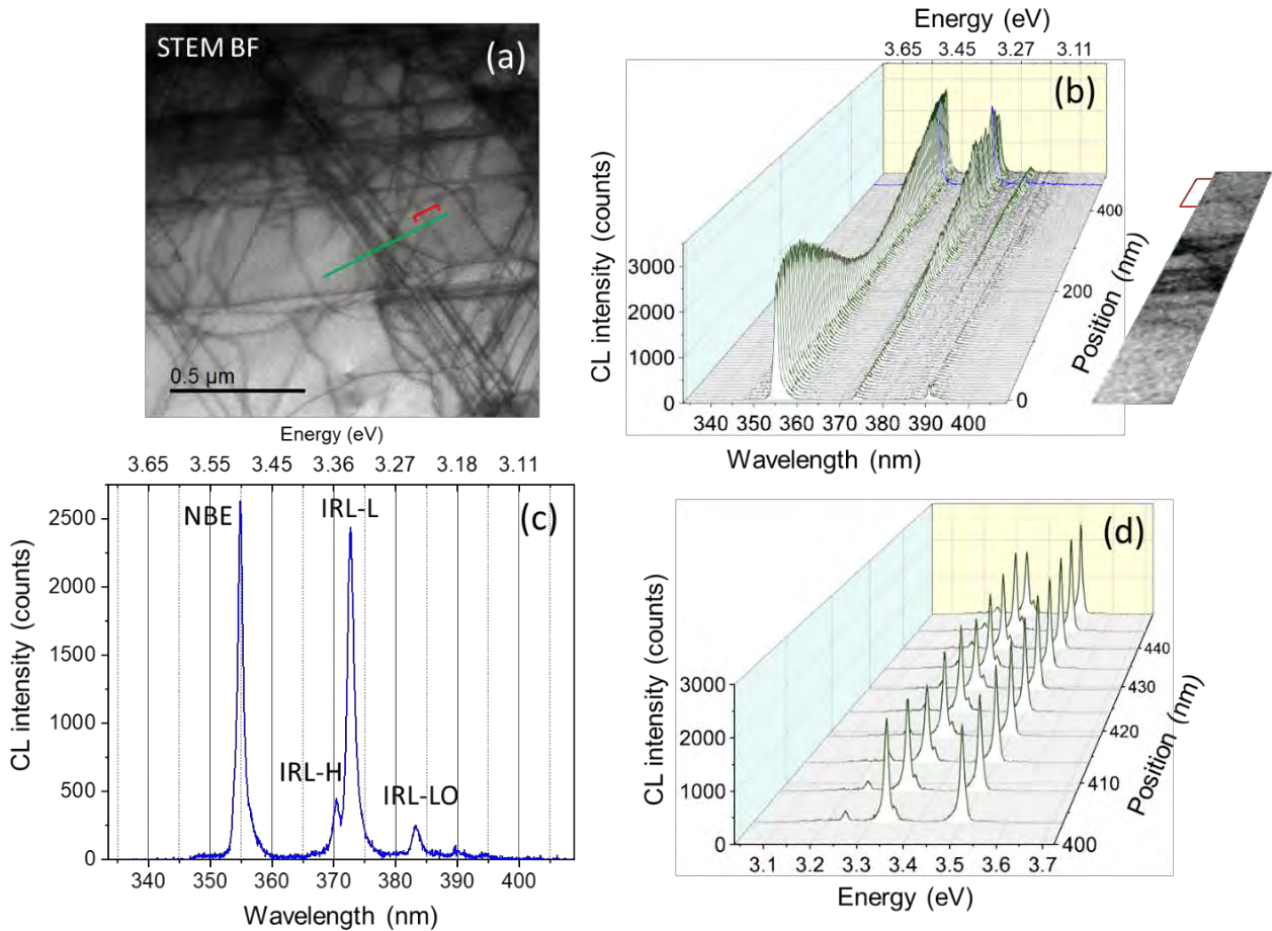


Figure 3.21 – Hyperspectral line diagram through a series of dislocations and two extended nodes: (a) – microgram in STEM with the indicated line (green), along which the diagram was recorded; (b) – diagram in three-dimensional coordinates; intensities exceeding noise are shown in green; the blue line indicates the CL spectrum shown in (c); to the right of the diagram is an inset along the record line; the red bracket in (a) and (b) marks the extended node discussed in the text; (c) – CL spectrum corresponding to the maximum integrated intensity of the IRL band in the diagram; (d) – an enlarged area of the diagram (b) near the node marked with a red bracket in (a) and (b). (16K, 80KV)

The spectra in Figure 3.22c correspond to the maximum of the integrated intensity of the DRL band in the marked group of dislocations (blue) and the IRL band at the marked dislocation intersection point (red). The blue spectrum has a triple DRL peak in the range of 390–400 nm, and the red spectrum has an IRL-H peak centered at 3.294 eV with FWHM ~ 26 meV and a low-intensity IRL-L shoulder of 3.270 eV with an unsplit two-component NBE band with the largest peak at 3.469 eV with FWHM ~ 10 meV. Such structure of the spectra is retained in the marked regions near the defects, which is demonstrated for the intersection point in the enlarged diagram in fig. 3.22d.

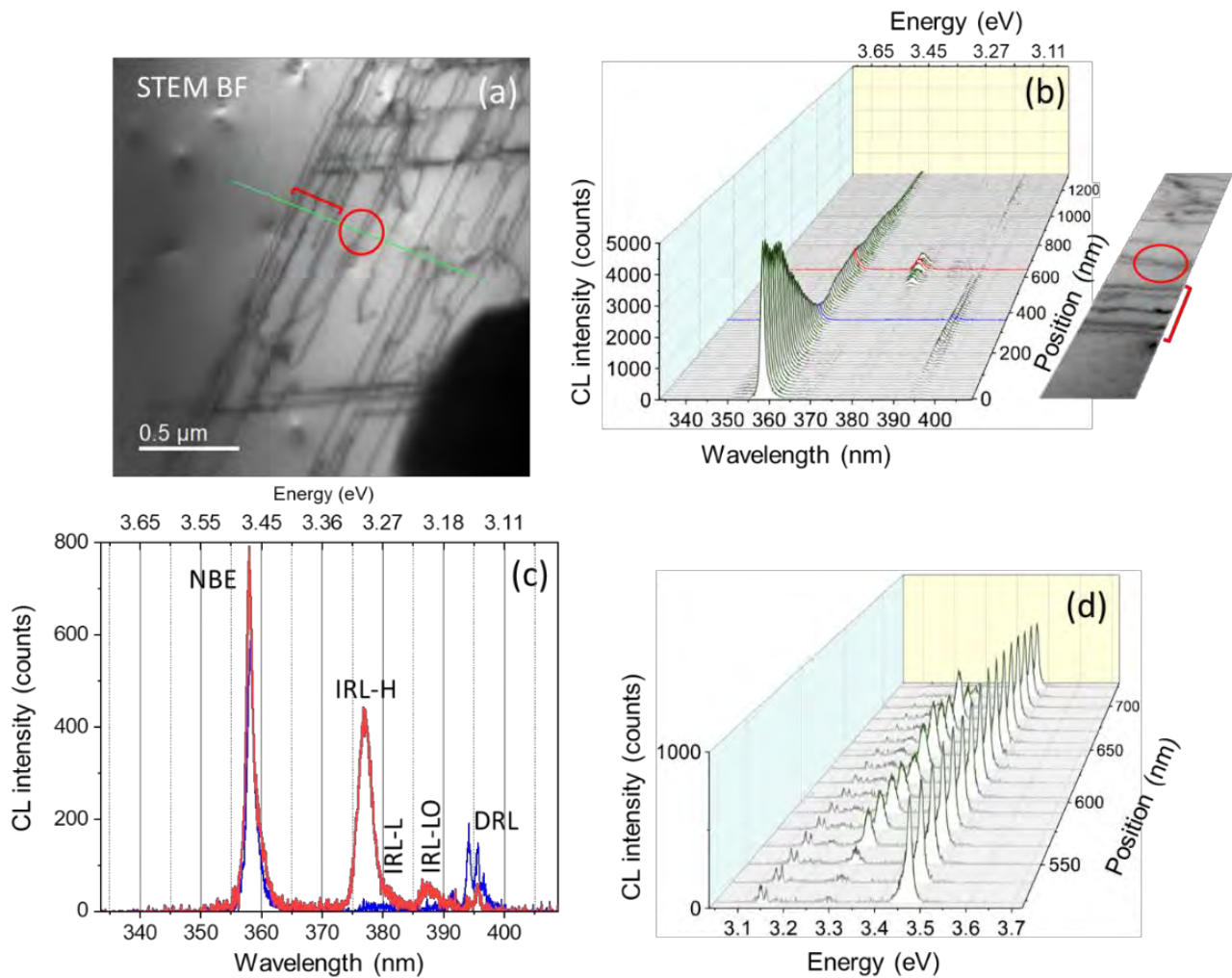


Figure 3.22 – Hyperspectral line diagram through a series of introduced dislocations: (a) - microgram in STEM with the indicated line (green), along which the diagram was recorded; (b) - diagram in three-dimensional coordinates; intensities exceeding noise are shown in green; the blue and red lines show the CL spectra shown in (c); to the right of the diagram is an inset along the record line; the red bracket and circle in (a) and (b) mark the group of dislocations and the point of intersection of dislocations, respectively, discussed in the text; (c) - CL spectra corresponding to the maximum of the integrated intensity of the DRL (blue) and IRL (red) bands in the diagram; (d) - an enlarged area of diagram (b) near the point of intersection of dislocations, marked with a red circle in (a) and (b). (16K, 80KV)

On both diagrams in fig. 3.21 and 3.22 there is luminescence associated with the nodes of introduced dislocations. They showed that the IRL signal is localized near nodes at a distance of 50-100 nm, while the spectral properties of the IRL band are preserved in this region. Also, these diagrams demonstrate two extreme situations on separate nodes, in fig. 3.21 component IRL-L has almost 10 times greater intensity than IRL-H, and in fig. 3.22 vice versa IRL-H is almost 10 times greater than IRL-L. The BF profiles in figure 3.23 along the scan line near these nodes show that in fig. 3.21 the linear parameter of the node is relatively small, on the order of 12 nm, and for the intersection point in fig. 3.22 is 35 nm, i.e. they differ by ~ 3 times.

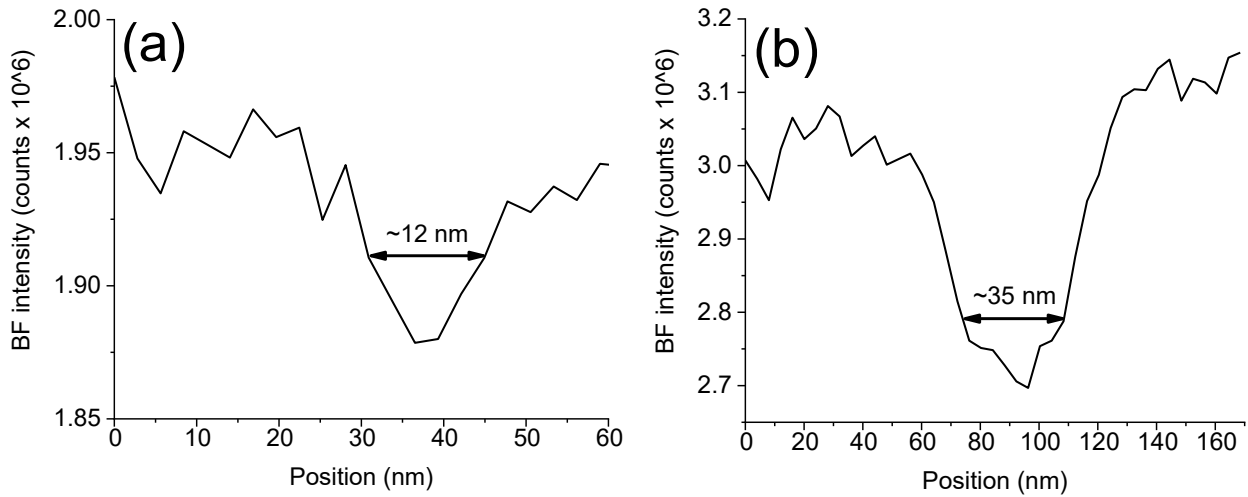


Figure 3.23 – BF profile through the node in Figures 3.21(a) and 3.22(b).

3.6 Discussion of the results of Chapter 3

TEM studies reliably established that the shape and size of extended nodes of introduced dislocations vary. In this case, one of the most common structures are double nodes (fig. 3.4a), directly adjacent to each other at the intersection of two split dislocations. On the other hand, luminescent studies revealed bright single luminescent dots, the spectrum of which consisted either of a single line or of a doublet of narrow intense lines separated by an energy gap from 0 to 55 meV. The spectral position of both components of the doublet and single lines changed rather irregularly from point to point and with variations in the residual mechanical stresses. In this case, the spectral position of the emission lines of the nodes remained quite close to the emission line of the micro-sized I_2 stacking fault I_2 - ~ 3.3 eV. These circumstances gave grounds for the assumption that there is some weak dependence of the spectral position of the contained in the extended node stacking fault emission on the shape and size of its fragments.

As already noted, the stacking fault is a layer of the sphalerite phase with a band gap smaller than in the wurtzite phase and forms a potential well for electrons. The I_2 stacking fault thickness is about 1 nm, which is smaller than the exciton radius in wurtzite GaN (~ 3 nm [113]) and which corresponds to the strong quantum confinement of its movement in the transverse direction. Thus, a stacking fault that is unlimited in its longitudinal dimension forms a quantum well characterized by the presence of a set of quantum-size energy levels for electrons. A distinctive property of a quantum well is that the energy of quantum-dimensional levels significantly exceeds the binding energy of an exciton. The position of exciton levels in an infinitely deep potential well of width L is given by the generally accepted expression:

$$E_n = \frac{h^2}{8\mu L^2} n^2 \quad (3.1)$$

where μ is the reduced mass of the exciton, which for GaN is equal to 0.12 of the mass of a free electron. For I_2 stacking fault - $L \sim 1$ nm and the level of the ground state:

$$E_1 (eV) = \frac{(6.6 \times 10^{-34})^2}{8 \times 0.12 \times 9.1 \times 10^{-31} \times 10^{-18} \times 1.6 \times 10^{-19}} = \frac{44 \times 10^{-68}}{14 \times 10^{-68}} = 3 \text{ eV} \quad (3.2)$$

The extended dislocation node has an approximately triangular shape with characteristic average linear dimensions of 15–35 nm, which, according to formula 3.1, gives a shift of only a few meV. On the other hand, these dimensions are much larger than the exciton radius in GaN (~ 3 nm). The motion of an exciton in regions limited by such dimensions is usually called in theory the regime of weak quantum confinement [114]. In this case, a blue shift of the exciton line occurs, which is characterized by the ratio of the binding energies of the exciton and the electron with the potential well in relation to each other, but the binding energy of the exciton with the potential well is much less than that of the electron, so the blue shift caused by this effect is small. Thus, simple models for infinitely deep wells do not allow one to explain the experimentally observed variations in the position of the IRL line.

At the same time, in a number of experimental studies of quantum dots based on monolayers of molybdenum dichalcogenides [115], changes in the position of exciton lines of the order of several tens of meV were found with variations in their lateral sizes within 15–40 nm, which are shown in Figure 3.2 4.

Several reasons have been suggested to explain such strong shifts. Firstly, the influence of the finite depth of the potential well is considered, the account of which cannot be described analytically and requires complex numerical calculations, the reliability of which has not yet been proven. Secondly, the consideration of edge effects is proposed, which lead to the appearance of a "dead" layer, which was first introduced for bulk semiconductors in the classical work of J. Hopfield and D.G. Thomas [116] and which pushes an exciton out of it by a near-surface electric field. The latter is equivalent to a decrease in the lateral size L by the value R , which cannot be determined by direct measurements.

Extended dislocation nodes are limited by partial dislocations, which contain predominantly either gallium or nitrogen atoms in the core. Such dislocations are charged and create an electric field, including area inside of the node (stacking fault). It also does not seem possible to estimate the size of the dead layer for nodes, however, the closeness of the lateral sizes of these quantum dots and the sizes of dislocation nodes, as well as the observed energy shifts of exciton lines, suggests that the variation in the spectral characteristics of IRL is associated with a weak quantum size effect.

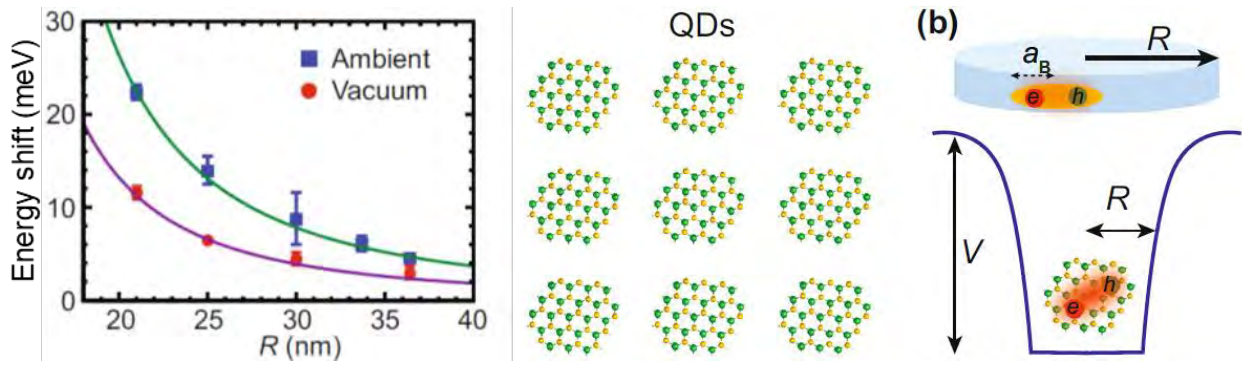


Figure 3.24 – Dependence of the shift of the exciton line on the size of the monolayer quantum dot (left) and 2D confinement of excitons of Bohr radius in a potential well of radius R (right) [115].

In addition to size, another feature of extended nodes is their roughly triangular shape. According to the calculations given in the classic work by Ezaki et al. [117], electrons form a stable distribution with a maximum of their density at the corners of a triangle, which is caused by their electrostatic repulsion. Therefore, depending on the size of the latter, there can be two extreme cases. For a node of small size, most of the electrons are concentrated in the corners, for which the optical transition occurs from the stacking fault level to the states of the deformation potential of partial dislocations. For large nodes, optical exciton transitions prevail in the stacking fault itself far from the corners without the participation of dislocation states, the energy of which is greater than in the first case, and the linewidth is minimal, since it has the properties of a quantum well with ideal, atomically smooth walls, like, for example, it was demonstrated for a stacking fault in gallium arsenide [118]. Also, segments of partial dislocations limiting nodes are not straight and the radial component of the mechanical strain tensor, and with it the position of the corresponding hole level, varies along the dislocation line. This explains the broadening of the IRL-L component and the variation in its energy separation from IRL-H. In this case, the change in the position of IRL-H is associated with the area of the stacking fault enclosed in the node and therefore varies more strongly, similar to fig. 3.24.

Figure 3.25 shows a simplified diagram of the observed optical transitions, where small triangular bends characterize the levels of partial dislocations, and a large triangular well corresponds to the I_2 stacking fault level.

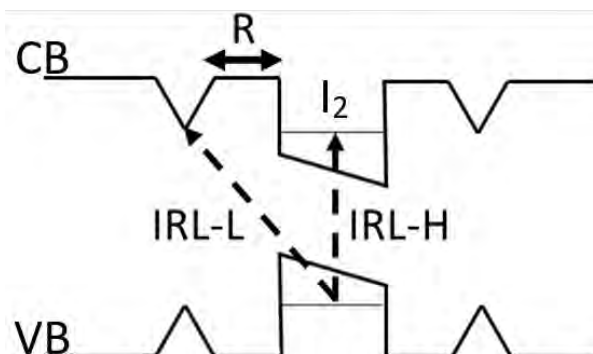


Figure 3.25 – Scheme of optical transitions at an extended dislocation node.

3.7 Conclusions to chapter 3

Chapter 3 presents and discusses the results of research of the structure of dislocations introduced by nanoindentation in the n-GaN basal plane and the corresponding dislocation luminescence bands by SEM-CL, TEM, STEM, and STEM-CL methods, from which the following general conclusions can be drawn:

7. rectilinear sections of dislocations introduced by indentation of the basal plane of gallium nitride are a -screw and are dissociated into partial 30° -Shockley dislocations, limiting I_2 stacking fault strips with a width of about 5 nm;
8. when crossing, dissociated dislocations regularly form stable extended nodes containing stacking faults of predominantly triangular shape, the size and type of shape of which are very variable, and the characteristic linear dimensions are in the range of 10-35 nm;
9. for the first time direct observation of STEM contrasts and the spatial distribution of the CL intensity of the IRL spectral band demonstrated that the source of this luminescence is stacking faults in the nodes at the intersections of screw dislocations;
10. it has been demonstrated for the first time that separately standing individual extended nodes are characterized by a spectrally resolved or unresolved structure of the IRL band, the position in the spectrum of which depends both on the external mechanical stress and on the geometric parameters (size, shape) of extended dislocation nodes; as a consequence, the fine structure of the spectra of the IRL band observed in some luminous dots can be due to the presence of several dislocation nodes differing in these parameters, which fall into the region of generation of nonequilibrium carriers;
11. the luminescence bands of extended nodes IRL and perfect screw dislocations DBE have similar spectral positions, but show a noticeable difference in the relative intensity of LO-phonon replica: for the DBE band it is no more than 5%, and for the IRL band it is 10% in average;
12. A qualitative explanation of the IRL doublet structure is proposed by the presence of two types of optical transitions, one of which is the transition between the states of the stacking fault quantum well (the high-energy component IRL-H), and the second is the transition between the electronic levels of the stacking fault and partial dislocation (the low-energy component IRL-L); in this case, the ratio of the node area and the length of its perimeter determines the relative intensity of these components, and the types of limiting partial dislocations determine the position and width of the IRL-L component.

Chapter 4. Luminescence and structure of extended defects in semi-insulating gallium nitride doped with iron

Previously, in semi-insulating GaN crystals doped with iron, only the DBE band, dislocation-bound exciton, was observed for dislocations introduced by scratching into the (0001) basal plane. According to the results of the established correlation with the data of structural studies, DBE was attributed to the perfect a -screw dislocations. On the other hand, in low-ohmic GaN samples such dislocations are dissociated and have luminesce in a different spectral range: dislocation lines - DRL, and extended dislocation nodes at their intersection points - IRL. In addition, the spectral positions of the DBE and IRL lines turn out to be very close. Thus, two questions arise:

1) whether the perfect core of these dislocations is a general property of the semi-insulating gallium nitride or was it a unique property of the sample and approach to the experiment used in the work of Albrecht et al. [7];

2) what are the distinctive features of the structural and luminescent properties of nodes of intersecting dislocations in such samples.

This chapter presents the results of studies that will demonstrate that, indeed, in such samples, dislocations with both types of core structures are observed, as well as extended dislocation nodes, which are accompanied by their characteristic DBE, DRL and IRL luminescent bands.

4.1 Sample preparation and equipment used

Epitaxially grown HVPE (hydride vapour phase epitaxy) with a growth a -surface (11 $\bar{2}$ 0) iron-doped ($5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) gallium nitride crystal (as in Albrecht et al. work [7]) was used for SEM-CL and STEM experiments. The crystal was transparent with its own peak at 3.47 eV (NBE, near band edge emission) in the studied range of 3.0-3.6 eV, it also had a resistance of $\sim 10^6 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ and density of a grown-in dislocations of $\sim 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

Its growth surface (a -plane) was indented with a Vickers microindenter with loads from 10 mN to 1000 mN. The Vickers tip is a regular square pyramid with an angle of 136° between the side faces at the top. It produces uniaxial compression in the direction of prick with a force equal to the load. The movement of the material, due to the indentation of the indenter, creates a compression-tension area with plastic deformation of the material. This deformation can be approximated as a tensile stress field (shown in references [119, 120]) leading to the formation of dislocations. Two

different orientations of the tip relative to the (0001) plane were used: it was set parallel to the diagonal or side of the base of the indenter pyramid - as shown in the diagram in fig. 4.1 with numbers 1 and 2, respectively. The choice of places for cutting and orientation of the lamellae was made based on the data of CL mapping (fig. 4.2) and the dislocation propagation scheme (fig. 4.3).

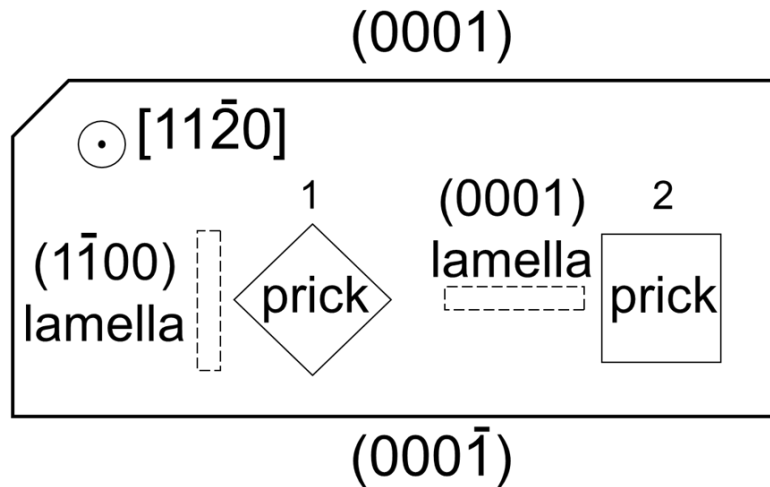


Figure 4.1 – Scheme of the sample with indicated crystallographic directions and planes; the squares show the orientation of the indenter; dashed rectangles – lamella orientation.

The cathodoluminescence spectra and maps near the indenter pricks were recorded at temperatures of 12-24 K in a Zeiss Supra 40 VP SEM with a Gatan MonoCL3+ attachment for recording cathodoluminescence signal at an accelerating voltage of 10 kV.

Two cross-section lamellas²⁰ were cut on a Zeiss SEM Auriga by a focused ion beam (Ga) near the indenter pricks in two orientations in relation to the (0001) plane: parallel and perpendicular (dashed rectangles in fig. 4.1). Obviously, first lamella was cut parallel to the (0001) plane due to the observed in it dissociation of dislocations with the formation of I_2 stacking faults in low-ohmic n-GaN samples described in Chapter 3. The lamella perpendicular to (0001), or rather parallel to the $(1\bar{1}00)$ plane²¹, was cut out for reasons related to the results of the SEM-CL experiments, which will be discussed at the beginning of Section 4.3.

The structure of dislocation cores was studied in a Zeiss TEM Libra 200 FE at room temperature with an accelerating voltage of 200 kV in scanning mode (STEM).

4.2 SEM-CL examination of the indented surface

Figure 4.2 shows images in secondary electrons (fig. 4.2 a-c) and cathodoluminescence maps (fig. 4.2 d,f) of the a -surface of gallium nitride near indenter pricks with different loads. As can be

²⁰Very thin foils, practically transparent to electrons at accelerating voltages of TEM.

²¹Further in the text it will be called in this way, i.e. lamella $(1\bar{1}00)$.

seen from fig. 4.2 d,f bright bands from luminescent dislocations propagate almost symmetrically in two parallel but opposite directions $\pm[1\bar{1}00]$.

For an indenter prick with the highest load of 500 mN (fig. 4.2 d) and a diagonal orientation (fig. 4.1, prick orientation 1), the luminescent stripes in the middle have a noticeably stronger bright contrast than the lower and the upper ones. Such intensity distribution is similar to the contrast observed in cathodoluminescence for indenter prick in m -plane surface of gallium nitride (shown in [12]). This phenomenon is caused by different mobility of gallium and nitrogen 60° dislocations in the basal plane.

A characteristic feature of pricks with a lower load (fig. 4.2 e,f) with parallel orientation (fig 4.1, orientation 2) are contrasts in the form of bright dots and rather large spots. Based on the possible directions of dislocation slip planes (see fig. 4.3), these contrasts reflect the projections of luminescent a -screw dislocations propagating perpendicularly or at an angle of 60° to the crystal surface, respectively.

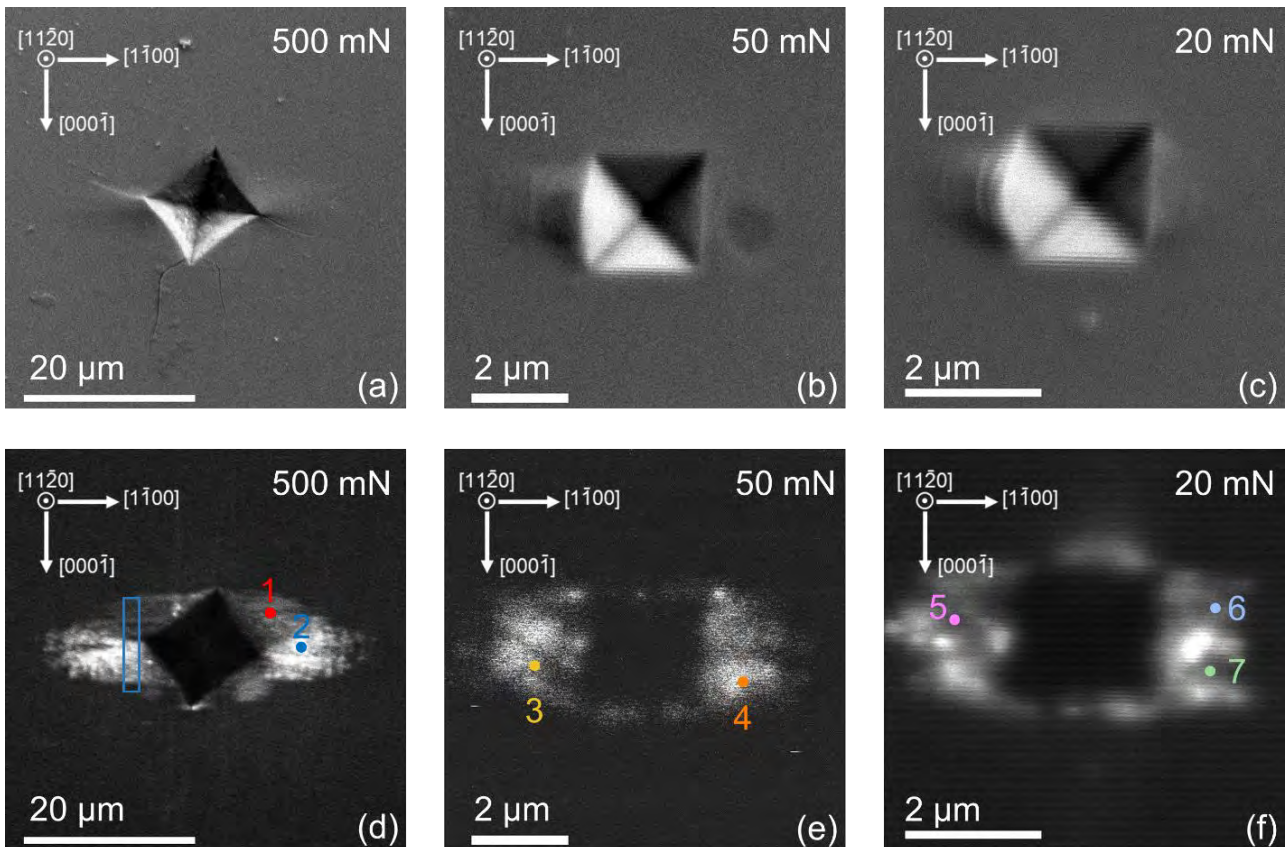


Figure 4.2 – (a-c) - images in secondary electrons and (d-f) – panchromatic cathodoluminescence maps near indenter pricks. Crystallographic directions and indentation loads are shown at top left and right, respectively. The colored dots with numbers show the positions where the spectra in fig. 4.4 were recorded. The blue rectangle shows where the first lamella was cut ($1\bar{1}00$). (12K, 10 kV)

Note that a similar dislocation luminescence intensity distribution was previously observed in cadmium sulfide, which, like GaN, has the wurtzite structure [121;122]. Based on probable directions of the slip planes and Burgers vectors, it is possible to draw up a scheme for the propagation of the

introduced dislocations from the indenter prick in the planes corresponding to the cut lamellas, which is shown in figure 4.3. Indentation of a surface parallel to the a -plane creates groups of dislocations in the (0001) plane with loops at the end in the three directions $\{1\bar{1}00\}$ of the basic and prismatic sets (gliding in the respective planes, section 1.2.2), as shown in fig. 4.3b.

As noted in Section 4.1, if the set of introduced dislocations is similar to those created by nanoindentation of the (0001) surface in the low-ohmic sample in Chapter 3, then their dissociation should also be observed in the basal plane. On the other hand, in $(1\bar{1}00)$ lamella only one set of dislocations in the form of lines will be visible (fig. 4.3a), and dislocations of other sets will intersect the surface at an angle of 60° , while dissociation of the introduced dislocations should not occur in the orientation of this lamella.

The cathodoluminescence spectra recorded at 7 different points marked in figs. 4.2 are shown in figure 4.4. In the region without dislocations, the NBE band had a center at 3.47 eV at 12 K (marked with a gray dashed line in the graphs) without a resolved fine structure. It was also much wider, ~ 70 meV, than for low-ohmic gallium nitride, ~ 20 meV [12], which is probably due to the presence of two lines L_1 (3.46 eV) and L_2 (3.45 eV) associated with iron doping [123]. In the dislocation network, the NBE peak experienced a redshift of 20-70 meV, which indicates tensile stresses.

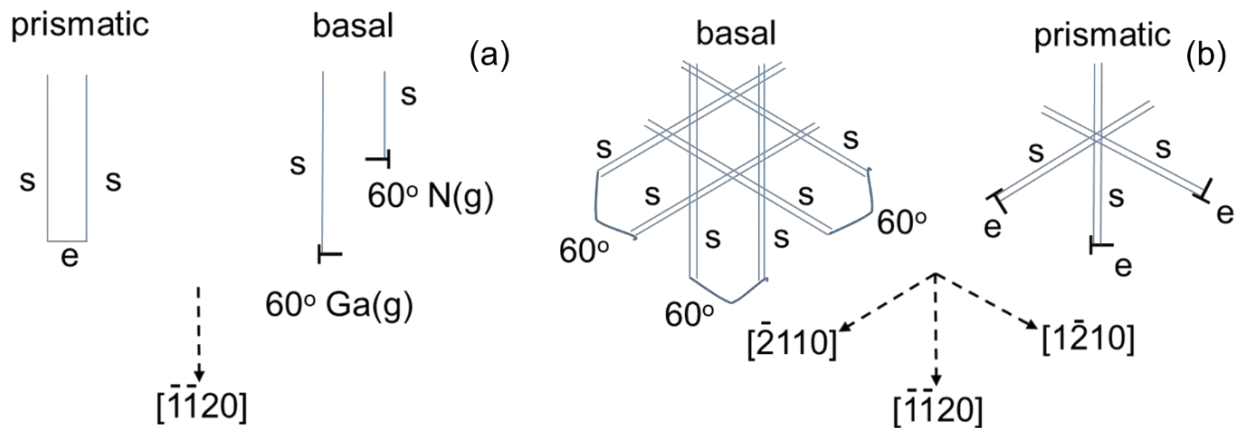


Figure 4.3 – Model of propagation of dislocations introduced into the a -plane of gallium nitride in the orientation of cut lamellas: (a) - $(1\bar{1}00)$, (b) - (0001); characters s and e indicate screw and edge dislocations, respectively; dashed lines with arrows are crystallographic directions.

In the brightest part of the contrast from introduced dislocations near the prick with a load of 500 mN (fig. 4.2 a,d), a band in the range of 3.1–3.2 eV dominated with a more or less resolved fine doublet structure, similar to the blue graph in fig. 4.4 b for point 2 marked in fig. 4.2d. The red graph in fig. 4.4a shows the luminescence spectrum from a less intense region recorded at point 1 in fig. 4.2d. On it, the signal between 3.1-3.2 eV only slightly exceeds the noise, and on the graph the main one is the peak centered at 3.351 eV.

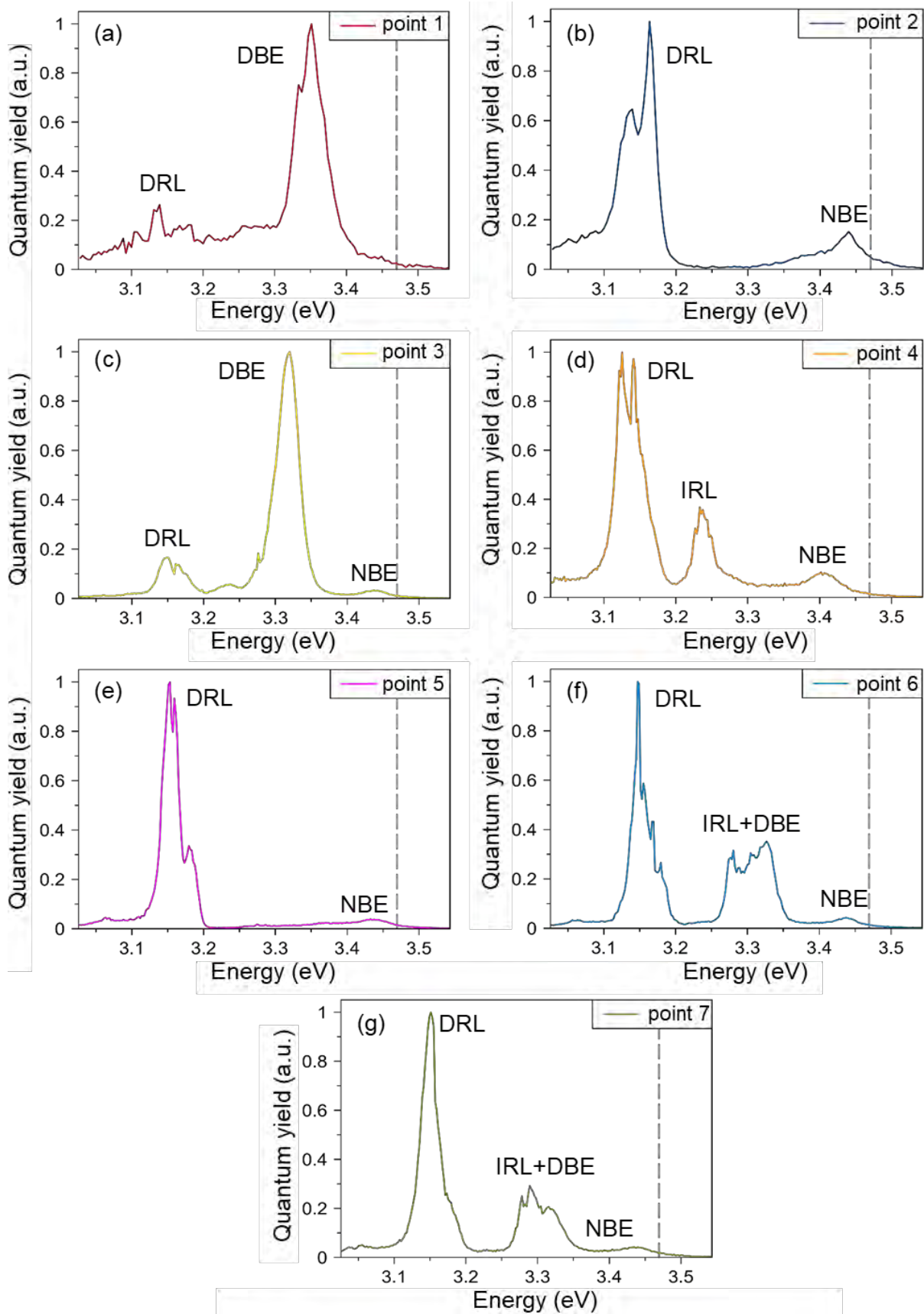


Figure 4.4 – Cathodoluminescence spectra recorded near indenter pricks with loads of 500 mN (a,b), 50 mN (c,d) and 20 mN (e,f,g) at the points shown in Figure 4.2; the gray dashed vertical line corresponds to the center of the NBE band in the zone without introduced dislocations at 3.47 eV at 12K. (12 K, 10 kV)

The cathodoluminescence spectra in Figs. 4.4 c,d were recorded at points 3 and 4 on the luminescent stripes near the indenter prick with a load of 50 mN (fig. 4.2e). In these two spectra, three characteristic bands related to the introduced dislocations are clearly visible and resolved among themselves. Both spectra have a doublet band in the range of 3.1-3.2 eV, similar to that observed in the 4.4b spectrum. The spectrum with the yellow plot in fig. 4.4c is similar to the spectrum in fig. 4.4a, but it has a more intense band in the range of 3.1-3.2 eV, and the LO -phonon replica at 3.227 eV of a single peak at 3.317 eV is clearly distinguishable. The orange spectrum in fig. 4.4d differs from the previous ones by the presence of a band centered at 3.235 eV, shifted in spectral position relative to both the doublet band and the single peak in the spectra in fig. 4.4 a,c.

The doublet band between 3.1 and 3.2 eV is fairly easy to identify as DRL, associated with the straight sections of the dissociated introduced *a*-screw dislocations, by its position, a constant split of ~30 meV, which will be preserved in other spectra recorded in this sample (which is shown in Figure 4.5), as well as the correspondence to bright linear contrasts on the monochromatic map 4.6a. These properties were characteristic of it both in previous studies of the luminescence of introduced dislocations in n-GaN, described in Section 1.2.6, and in the original studies of this work in Chapter 3.

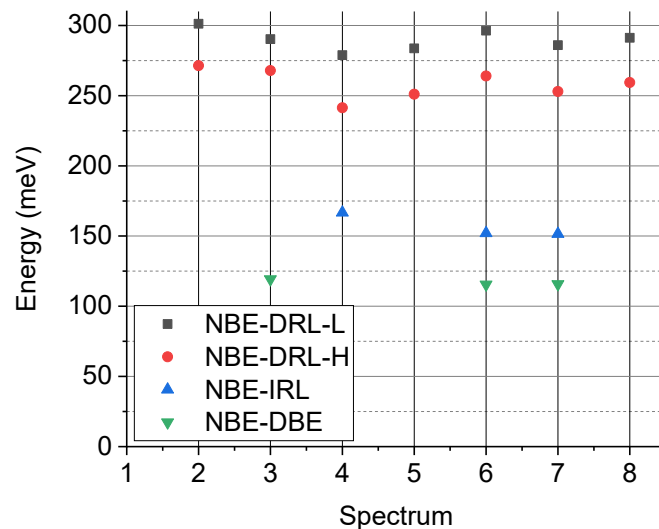


Figure 4.5 – Spectral position of dislocation luminescence bands DRL (both components), IRL (band center) and DBE relative to NBE. The numbering of the spectra coincides with fig. 4.2 and 4.4, on spectrum 1 (fig. 4.4 a) the position of NBE is not determined - therefore, there are no data, and spectrum 8 itself is not given in the text. (12K, 10KV)

The definition and justification for singling out the other two peaks separately is less unambiguous. In the low-ohmic sample in the SEM-CL studies (Section 3.2), the IRL range was about 0.1 eV wide (between 370 and 380 nm), and judging by the spectra in fig. 4.4 a, c, d, the range of bands other than DRL is almost 0.2 eV in width (3.2-3.4 eV), while a single peak in fig. 4.4 a,c is closer in spectral position to NBE, and in fig. 4.4d - to DRL. As shown in Chapter 3, the ranges of the IRL and DBE bands do indeed overlap, with a qualitative difference being the intensity of the

LO-phonon replica in relation to the peak of the band, which is at least 2 times lower in the case of DBE. For the spectra in Figs. 4.4 a,c it is possible to estimate the intensity of the LO -phonon replica, it, when the background is subtracted, is approximately 5%, which is slightly more than in the spectra for the DBE band obtained by Albrecht et al. in [7] by the photoluminescence method ($\sim 4\%$, estimated by us from the ratio of peak values) and the STEM CL spectra in section 3.4.4 (average value $\sim 3.5\%$), but on the other hand in the spectra analyzed both by the STEM CL method (section 3.4) and SEM-CL (Section 3.2), the intensity of the phonon replica of IRL for both components IRL-L and IRL-H was, on average, no less than 10% of the intensity of the band itself. Apparently, a slightly larger value in the spectra 4.4 a,c is associated with a lower spatial resolution of the SEM-CL method, which leads to a group of perfect dislocations falling into the region of CL signal generation. Unfortunately, for the 4.4d spectrum, the LO-phonon replica of a single peak occurs in the DRL range, and the situation is similar in other spectra with this peak. Thus, according to the facts described, a single peak in spectra 4.4 a,c was assigned to the DBE band, and in spectrum 4.4d to IRL. If we estimate the difference between the position of DBE and IRL relative to NBE, then it will be ~ 165 meV between NBE and IRL, and ~ 115 meV between NBE and DBE, that is, between IRL and DBE it is about 50 meV (fig. 4.5).

The cathodoluminescence spectra in Figs. 4.4 e-g were recorded near the indenter prick with a load of 20 mN at points 5-7 marked in fig. 4.2f. The spectrum recorded at point 5 (fig. 4.4 e) contains only the NBE and DRL bands, while the spectra at points 6 and 7 (fig. 4.4 f,g) show for the first time all three dislocation luminescence bands together in one spectrum. The position of NBE on all three spectra coincides, indicating the same and relatively low values of mechanical stress. Despite the fact that the IRL and DBE bands overlap each other, the ~ 50 meV difference between their centers is clearly visible (fig. 4.5). Thus, we can conclude that the extended defects responsible for all three bands can be located nearby in a region close in size to the region of generation of electron-hole pairs created by irradiation with an electron beam (Section 2.2.2) with an energy of 10 kV, which is approximately 200 nm for gallium nitride. Therefore, they can be simultaneously observed in the same sample in the STEM field of view.

It is worth noting the difference between the dislocation luminescence bands in the spectra recorded for semi-insulating GaN:Fe in this chapter and low-ohmic GaN in Chapter 3. All bands have additional components that differ in spectral position by 0.01 and 0.02 eV from the most intense peaks in band - a probable explanation follows from the correspondence of this distance to the position of two additional bands L_1 and L_2 associated with iron doping and indicated above, that is, these are transitions from the main level of the defect to them. This property is not considered in detail here, since it was not possible to resolve the NBE band itself into components. On the other hand, this made

it slightly more difficult to estimate the spectral position of the IRL band components, which is why in fig. 4.5 the position of its center is used.

Also, based on the recorded spectra, it can be argued that in semi-insulating GaN doped with iron, the DRL band falls in the range of 3.10-3.23 eV; IRL and DBE generally form a continuous range of 3.25-3.45 eV, but it can be seen that slightly wider IRL peaks are at 3.25-3.34 eV, and sharper single DBE peaks are at 3.30-3.45 eV.

Figure 4.6 shows the spectrally resolved cathodoluminescence maps near the prick of an indenter with a load of 500 mN. Maps in fig. 4.6a at the DRL energy (3.16 eV) show contrasts diverging from the corners of the indenter imprint, where the material displacement and mechanical stresses are at maximum. The map recorded at the DBE energy (3.36 eV) in fig. 4.6 c shows wing-shaped contrasts on both sides of the indenter. The symmetry of the shape of these contrasts in relation to the c axis [0001] suggests that its sources must slide in a prismatic system, where head dislocations are nonpolar (fig. 4.3). On the other hand, to interpret the less symmetric shape of the DRL contrast, basal-plane half-loops with more mobile head dislocations are suitable.

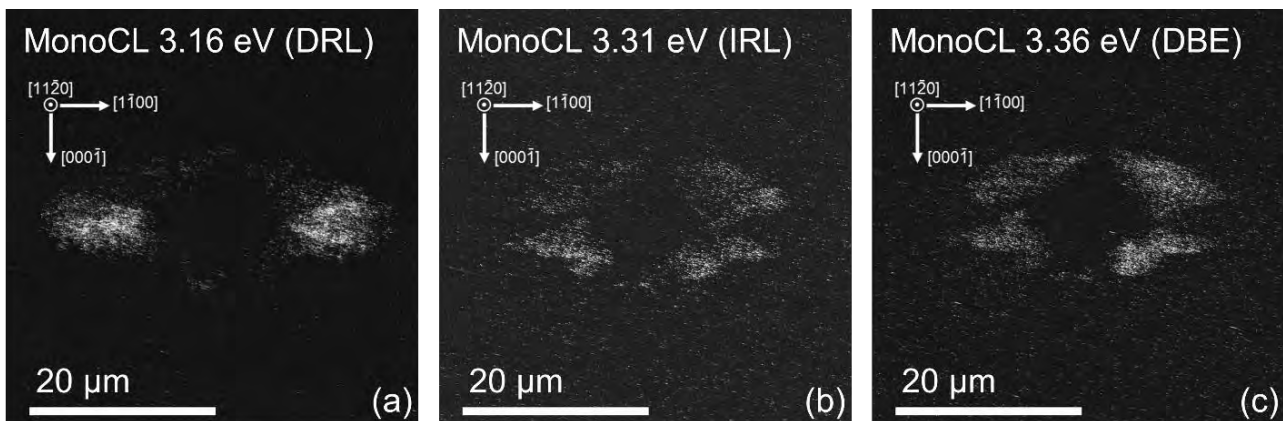


Figure 4.6 – Monochromatic cathodoluminescence maps recorded near the prick of an indenter with a load of 500 mN (fig. 4.2 a,d) at three different photon energies: DRL (a), IRL (b), DBE (c). (10 kV, 12 K)

The monochromatic map in Figure 4.6b was recorded approximately at the center of the IRL band, 3.31 eV, but it does not show individual spots like the CL maps in Chapter 3, but rather repeats the map at the DBE wavelength (Figure 4.6c). The most likely explanation is related to the spatial arrangement (proven in Chapter 3) of IRL sources - extended nodes and dislocations. Dislocations, as shown in fig. 4.3 propagate deep into the sample, while dissociating into partial ones, and, consequently, the formation of extended nodes occurs in the basal plane, that is, the stacking faults in the nodes are elongated perpendicular to the indentation plane a . With this arrangement, the dislocation lines overlap the nodes from above and, therefore, the main signal on monochromatic maps comes from the dislocation lines. This statement is indirectly confirmed by the fact that it was not possible to record spectra in which the intensity of IRL would significantly exceed the intensity of DRL and DBE, and, in principle, it was possible to isolate the IRL band in the spectra due to its

greater separation in energy position from DBE relative to low-ohmic GaN, where the DBE position overlaps with the IRL-H component (Section 3.4).

4.3 Study of introduced dislocations in STEM

The first lamella, ($1\bar{1}00$), was cut from the left side (relative to the image) of the 500 mN indenter prick, as shown by the blue box in fig. 4.2d. On the one hand, its plane ($1\bar{1}00$) is perpendicular to the propagation of dislocation contrasts in CL and must contain parts of the DRL and DBE zones identified from the monochromatic maps in Figs. 4.6 a,c. On the other hand, the dislocation luminescence bands observed in CL indicate that the slip systems and the type of dislocations should correspond to dissociated and perfect a -screw dislocations. Consequently, if the proposed model for the propagation of introduced dislocations in Figs. 4.3 must be valid, so the dissociation of the introduced dislocations will not occur in the plane ($1\bar{1}00$). Therefore, the lamella was cut in this orientation also to test this statement.

The STEM BF microgram in Figure 4.7a shows a set of dislocation lines parallel to the $[\bar{1}\bar{1}20]$ direction and perpendicular to the indented surface of the specimen. This image was recorded in the original orientation of the sample in multibeam geometry, so the appearance of white shadows at the black dislocation lines is due to unadjusted diffraction conditions. HAADF images in fig. 4.7 c,d demonstrate that vertical straight dislocation lines terminate at curved dislocations, forming half loops in a prismatic slip system.

Fig. 4.7b shows the same area as in fig. 4.7a, only under set diffraction conditions, and the contrasts from the rectilinear dislocation segments has disappeared. The diffraction pattern corresponding to this image (inset in fig. 4.7b) was solved in the $[1\bar{1}00]$ zone based on the possibilities of tilting the sample holder and lamella orientation relative to the crystallographic axes. There are three strong reflections on the diffraction pattern: zero (direct beam) and two with diffraction vector $\vec{g} = \pm(0002)$, other reflections can be neglected. Thus, this is a three-beam geometry [124] and the observed contrasts are formed from the superposition of $+G$ and $-G$ images. Based on the fact that $\vec{g} = \pm(0002)$ and the dislocation line vector $\vec{u} = [11\bar{2}0]$, it can be established that the Burgers vector \vec{b} belongs to the (0001) plane. There are twelve possible orientations of \vec{b} in the (0001) plane. If, the Burgers vector \vec{b} is oriented along the dislocation line, then $g \cdot (\vec{b} \times \vec{u})$ becomes zero for these diffraction conditions and the invisibility conditions are met (section 2.1.2). For geometric reasons, in any other orientation, the vector product $\vec{b} \times \vec{u}$ gives a vector perpendicular to the plane (0001) because both vectors \vec{u} and \vec{b} belong to this plane, which leads to a non-zero value of the scalar product $g \cdot (\vec{b} \times \vec{u})$. Consequently, only a -screw dislocations could lose contrast completely in this

orientation. The dislocations that did not disappear in fig. 4.7b may have a dissociated core or be in a region that is not ideally set to the diffraction conditions shown in the inset.

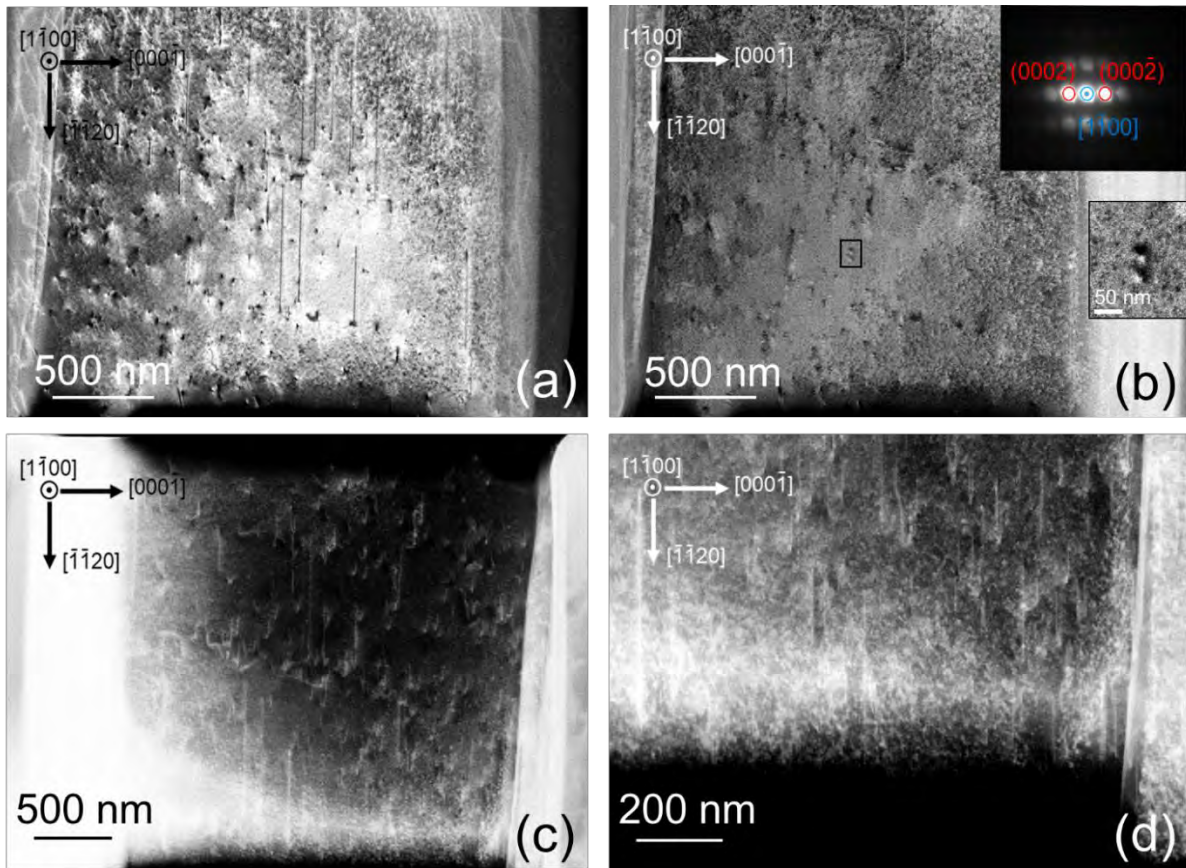


Figure 4.7 – (a) - image of the lamella ($1\bar{1}00$) in STEM BF in the initial orientation; (b) - the same area as in (a) , in three-beam conditions [124] (diffractogram in the top inset) in the zone $[1\bar{1}00]$ with \vec{g} equal to $\pm(0002)$; the black rectangle delimits the area shown enlarged in the bottom inset; (c) image of the lamella ($1\bar{1}00$) in HAADF; (d) - enlarged image of dislocation loops in the lower part (c). (300 K, 200 kV)

In the image plane, there are also many contrasts in the form of spots, which are twist figures associated with lattice relaxation at the points where dislocations exit on the lamella surface. In the case of this lamella, the spots consist of two spots: a large black one and a smaller white one (bottom inset in fig. 4.7b). Such a contrast is typical for the exit points of screw dislocations [91], which should be a -screw ones crossing the surface at an angle of 60° .

The propagation of dislocations in lamellas ($1\bar{1}00$) in a prismatic slip system correlates with the proposed model in fig. 4.3a, which means that the dislocation dissociation can be observed only in the basal plane.

The second lamella was cut in parallel to (0001), as shown in the diagram in fig. 4.1 and as indicated by the blue box in the inset in Figure 4.8a. Fig. 4.8a shows an overview image of the second lamella in the BF STEM , on which the indented surface is at the top and is oriented perpendicular to the arrow $[1\bar{1}20]$, and the indenter imprint is in the upper right corner. Two dislocation sets

propagating in two a -directions are clearly distinguishable. Near the indenter imprint, vertically oriented dislocations appear (along the third a -direction), i.e. perpendicular to the surface (one of these dislocations is shown by blue arrows in fig. 4.8a), similar to dislocations in the first lamella.

A detailed analysis of contrasts from dislocations in Figs. 4.8a reveals the difference in the structure of their cores. Black arrows on the left edge of fig. 4.8a indicate single narrow dislocation lines, which are perfect dislocations.

On the other hand, the dislocation contrast under mark 1 clearly consists of two closely spaced black dislocation lines separated by a bright stripe, which is even better seen in the enlarged image of this region in fig. 4.8b. This indicates the dissociated nature of the core of this dislocation. It can be noted that the dissociated dislocations, in principle, are located near the indenter imprint, and perfect ones are at a distance, where the relaxation of residual deformations occurs. Similar spatial distribution of DRL (split dislocations) and DBE (perfect dislocations) bands is shown in monochromatic maps in fig. 4.6.

Fig. 4.9a shows an enlarged area marked with the number 2 in fig. 4.8a, it contains extended triangular shaped nodes at dislocations intersection points, with the largest one indicated with green square in the lower left corner. The green rectangle at the top of fig. 4.9a shows a dissociated dislocation ending at both ends with extended nodes. This feature unambiguously indicates that the double contrast from the dislocation is not an imaging artifact, but is associated with a gradual increase in the dissociation width. Similar structures were observed earlier in indented n -GaIn samples [13; 14], and they can be formed only upon dissociation of perfect screw and $60^\circ a$ -type dislocations. As a result of such dissociation, edge and 30° partial Shockley dislocations can form (Section 1.2.2). The determination of the type of dislocations was carried out near the large triangular node marked in fig. 4.9a using the parameters $g \cdot b$ and $g \cdot (bxu)$ (Section 2.1.2).

A preliminary calculation of the possible values of these parameters was carried out using the geometric definition of the scalar and vector product (the product of the lengths of vectors and the cosine or sine of the angle between them, respectively). The meaning of the lengths of the Burgers vectors \vec{b} are given in Table 1.1 in Section 1.2.2. The length of the dislocation line vector \vec{u} by definition [25]:

$$|\vec{u}| \equiv 1 \quad (4.1)$$

Using the formula for interplanar distances in the hexagonal coordinate system [25;91], the length of the diffraction vector \vec{g} can be calculated as:

$$|\vec{g}| = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{(h^2 + k^2 + hk)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (4.2)$$

, where a and c are the lattice parameters, hkl are the Miller indices.

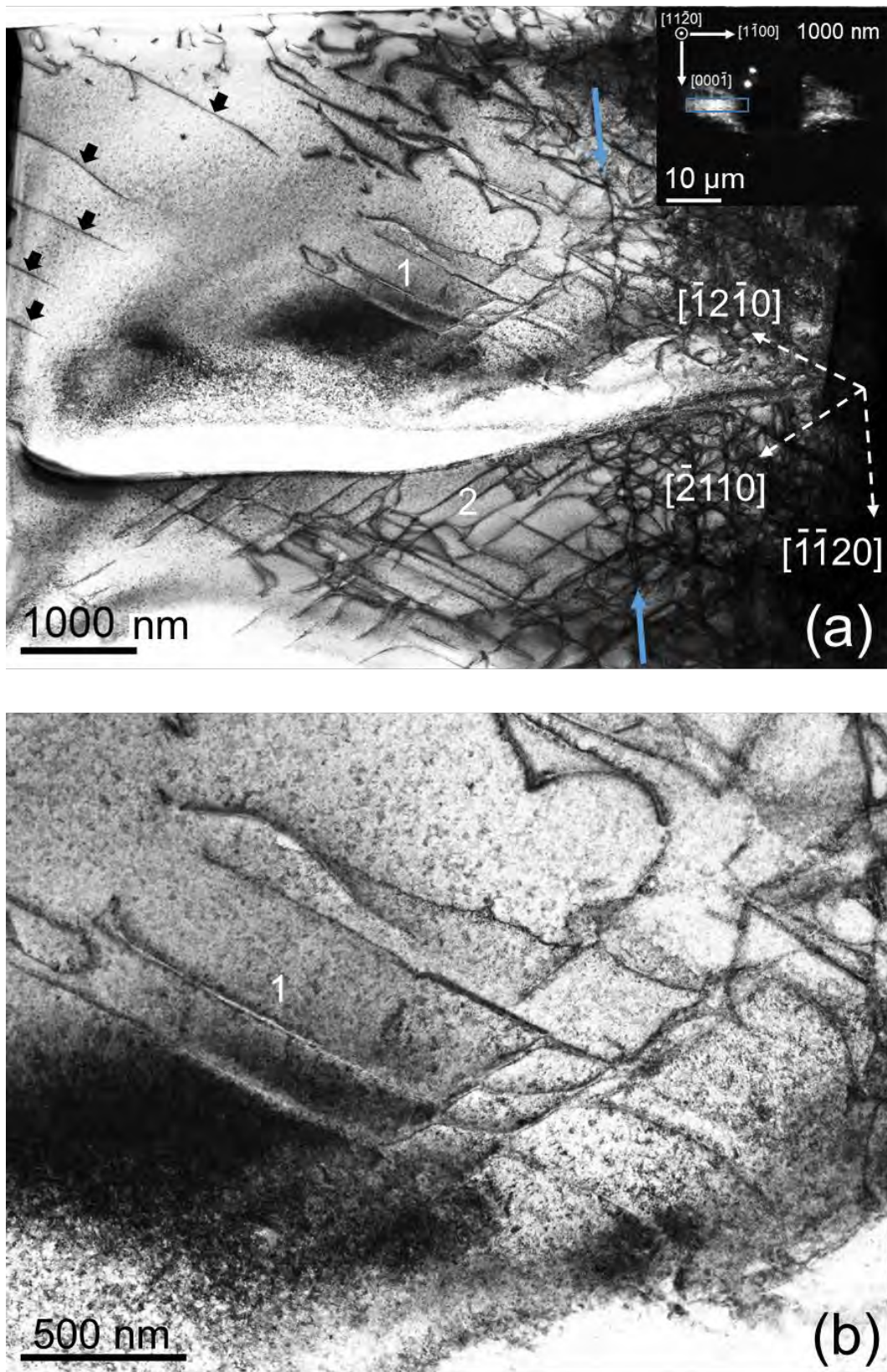


Figure 4.8 – (a) - lamella (0001) image in STEM BF, white dashed lines with arrows show crystallographic directions; mark 1 shows a dissociated dislocation; mark 2 indicates the region analyzed with the $g \cdot b$ parameter in fig. 4.9; black arrows show perfect dislocations far from the indenter imprint, blue arrows show a dislocation oriented like the dislocations in fig. 4.7; (b) - area near mark 1, recorded at high magnification in STEM BF. (300 K, 200 kV)

Since only the vectors \vec{g} of the basal plane were used for the analysis, and only the vectors \vec{b} of the basal plane are also determined, then the coordinate indices l and w along the c axis are equal to zero, and the possible lengths of the vector \vec{b} are equal to a or $a/\sqrt{3}$ (Table 1.1), while from geometric considerations $g \cdot b$ will always be zero, i.e. the dislocation contrast depends only on the value of $g \cdot b$, which can be calculated using a simplified formula:

$$g \cdot b = |\vec{g}| |\vec{b}| \cos(\vec{g} \wedge \vec{b}) = f \sqrt{\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk)} \quad (4.3)$$

where $f = 1$ for $\vec{b} = 1/3 \langle 1\bar{2}10 \rangle$ and $f = 1/\sqrt{3}$ for $\vec{b} = 1/3 \langle 01\bar{1}0 \rangle$. The obtained values are shown in Tables 4.1 and 4.2. On the other hand, the $g \cdot b$ values differ only between groups of perfect and partial dislocations, and within the groups the values are the same for the same \vec{g} and angle $\vec{g} \wedge \vec{b}$. Therefore, the angles $\vec{g} \wedge \vec{u}$ were also used in the analysis of dislocations in the range from 0° to 120° . It can be seen from the calculated values that it is possible to observe the extinction of dislocations contrast: for edge Shockley one, when the vector \vec{g} is parallel to \vec{u} , and for perfect screw one, when \vec{g} is perpendicular to \vec{u} (Section 2.1.2).

Table 4.1 – Calculated $g \cdot b$ values for possible perfect a -type dislocations and their corresponding angles.

| Dislocation type | $\langle \vec{b} \rangle$ | $\{ \vec{g} \}$ | $\vec{g} \wedge \vec{b}$ | g.b | $\vec{g} \wedge \vec{u}, ^\circ$ | |
|------------------------------|-------------------------------------|-----------------|-----------------------------|---------|----------------------------------|--------------------------|
| | | | | | screw | 60° |
| Perfect screw and 60° | $\frac{1}{3} \langle 1-210 \rangle$ | $\{01-10\}$ | 30° (150°) | ± 1 | $30^\circ (150^\circ)$ | 30° or 90° |
| | | | 90° | 0 | 90° | 30° |
| | | $\{1-210\}$ | $0^\circ (180^\circ)$ | ± 2 | $0^\circ (180^\circ)$ | 60° |
| | | | 60° (120°) | ± 1 | $60^\circ (120^\circ)$ | 0° or 120° |

In the STEM BF image in fig. 4.9b three parallel dislocations along $[\bar{2}110]$, marked with numbers 1,2,3, have different types of contrast: 1 has one blurred line, 2 has one segment with double contrast and the other with a single one (marked with a small arrow), and 3 has double contrast. Micrograms in fig. 4.9 c-h are recorded at different vectors \vec{g} , which were varied by the selected area diffraction technique, SA(E)D [91], the beam is evenly distributed over the reflections in the diffraction pattern, set to the center of the zone, and then individual reflections are chosen by a selective aperture, which gives a vector \vec{g} from the center of the zone to this reflection. In fig. 4.9c,

the vector \vec{g} is perpendicular to the dislocation lines, and segments with single contrast at 1 and 2 lose contrast, which indicates the a -screw type of dislocations. On fig. 4.9d \vec{g} parallel to the dislocation lines and the double contrasts in 2 and 3 are preserved, which excludes Shockley edge dislocations.

Table 4.2 – Calculated g.b values for possible partial a -type dislocations and their corresponding angles.

| Dislocation type | $\langle \vec{b} \rangle$ | $\{\vec{g}\}$ | $\vec{g} \wedge \vec{b}$ | g.b | $\vec{g} \wedge \vec{u}$ | |
|-------------------------------------|------------------------------------|---------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|----------|
| | | | | | Sh.-30° | Sh.-edge |
| Partial 30° and edge Shockley (Sh.) | $\frac{1}{3}\langle 01-10 \rangle$ | {01-10} | 0° (180°) | $\pm \frac{2}{3}$ | 30° | 90° |
| | | | 60° (120°) | $\pm \frac{1}{3}$ | 30° or 90° | 30° |
| | | {1-210} | 30° (150°) | ± 1 | 0° or 60° | 60° |
| | | | 90° | 0 | 60° (120°) | 0° |

All three dislocations have the strongest contrast in fig. 4.9 e,f, where \vec{g} is oriented at an angle of 30° to the dislocation lines, which then excludes the possibility of them being perfect 60°, and, on the other hand, correlates well with large values of g.b for partial 30° Shockley dislocations formed upon dissociation of a -screw dislocations. Double contrasts of 2 and 3 become weaker in fig. 4.9 g,h, when \vec{g} at an angle of 60° to the dislocation lines, which corresponds to zero values of g.b for the 30° Shockley dislocation in the dissociated set (in first figure for one of the double contrasts, in the second one for the another).

If the dislocation labeled 1 is a perfect screw dislocation with \vec{b} equal to $\frac{1}{3} [\bar{2}110]$, then at the node labeled with 4 it dissociates into two partial 30° Shockley dislocations with \vec{b} equal to $\frac{1}{3} [\bar{1}010]$ and $\frac{1}{3} [\bar{1}100]$. This is confirmed by comparing the change in their contrast in fig. 4.9 c-h with g.b values in table 4.2.

In fig. 4.9c \vec{g} is oriented at 60° and 120° to the proposed vectors \vec{b} for partial dislocation, and it can be seen that their contrast is weaker than from the third dislocation forming the node. In fig. 4.9 e,f alternately, one dislocation has a strong contrast, while the other has a weak contrast, when \vec{g} parallel or at an angle of 60° to the proposed vectors \vec{b} . In fig. 4.9 g,h, where \vec{g} alternately perpendicular to the proposed ones \vec{b} , the contrast from one dislocation disappears completely, while the other has a weak one.

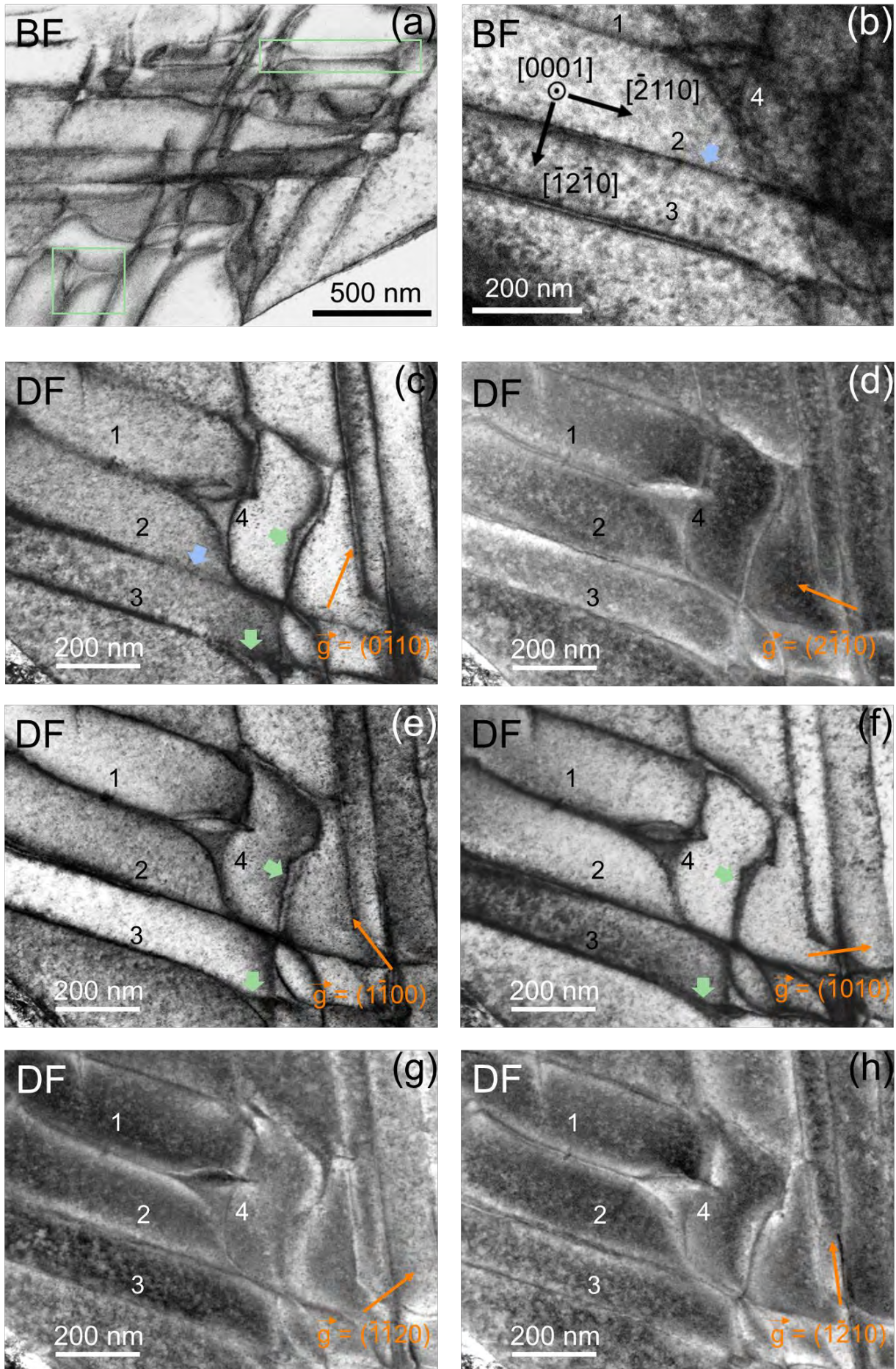


Figure 4.9 – STEM BF (a,b) and DF(c-h) images obtained with different vectors \vec{g}^* . (300 K, 200 kV)

In fig. 4.9 c,e,f, the contrast of the inside of node 4 (i.e. the stacking fault contained in it) changes from black to white along with the two areas shown by the small green arrows. The top section is a strongly curved split dislocation, and the bottom section is part of a double triangular extended node. The similarity of their contrast variation indicates that they contain one type of stacking fault that can be identified. Since there are no moiré lines, the stacking faults vector \vec{R} belongs to the image plane (0001), and the contrast from stacking faults is white and strongest at \vec{g} equal to $(0\bar{1}10)$, i.e. $\vec{R} = 1/3 [0\bar{1}10]$, which gives the stacking fault type I_2 (Table 1.2 and section 2.1.3), which should be formed during the dissociation of a -type screw dislocations [64].

Summing up the results of the analysis, we can conclude that segments with single contrasts at dislocations 1 and 2 are a -screw, and segments with double contrast are associated with their dissociation into partial 30° Shockley dislocations, which can form extended nodes. Thus, the structure of the dislocation core can change on a microscale along one dislocation line, which explains the possibility of observing all three characteristic luminescent bands DRL, IRL and DBE at one point of the spectrum recording, as in fig. 4.4 f,g, since the TEM field of view in fig. 4.9 approximately corresponds to the region of cathodoluminescence signal generation (Section 2.2.2).

Finally, it should be noted that the measured width of dislocation dissociation was 10 nm, and the linear parameter of extended nodes was 30–50 nm, which is almost two times greater than for indentations in the basal plane of low-ohmic n-GaN (5 and 15 nm [12]). Despite the coexistence with perfect dislocations, this fact can be explained by the significantly higher mechanical load during indentation of the a -plane and by the remaining residual stresses.

4.4 Dissociation of dislocations and Coulomb forces between partial dislocations in gallium nitride

The TEM results in Section 4.3 demonstrate for the first time the dissociation of a -screw dislocations in iron-doped semi-insulating gallium nitride, which is accompanied by a DRL band in the luminescence observed previously only in low-ohmic n-GaN samples [12]. We also observed the introduced perfect dislocations in TEM (and the corresponding DBE band in cathodoluminescence) far from the indenter indentation in the region of the smallest residual elastic deformations. This agrees with previous results on semi-insulating iron-doped gallium nitride samples [7] and indicates that the stable core configuration in such crystals in the undeformed state is a perfect core. Previously, in [12], it was suggested that such a configuration can be explained by the electrostatic attraction between the charged gallium and nitrogen cores of partial 30° Shockley dislocations, which is sufficient to prevent dissociation caused by elastic repulsion forces.

In the absence of electric charges, the dissociation equilibrium is determined by the balance between the repulsive force²² of partial 30° Shockley dislocations [25]:

$$F_{elastic} = \frac{\mu b_p^2}{8\pi r} \frac{2-3\nu}{1-\nu} \equiv \frac{A_{elastic}}{r} \quad (4.4)$$

and attractive force - I_2 stacking fault energy γ_{I_2} . Here b_p is the Burgers vector of partial dislocations, μ and ν are the shear modulus and Poisson's ratio, and r is the distance between partial dislocations.

The attractive force of the Coulomb interaction between two equally but oppositely charged parallel lines at a distance r is given by:

$$F_C = \frac{(qn_l)^2}{2\pi\epsilon\epsilon_0 r} \equiv \frac{A_C}{r} \quad (4.5)$$

,where n_l - linear charge density in units of elementary charge, q ; ϵ and ϵ_0 are the relative and absolute permittivities. With this force the dissociation equilibrium can be defined as:

$$\Delta = \frac{A_{elastic} - A_C}{\gamma} \quad (4.6)$$

The splitting will disappear, regardless of the value of γ , when the numerator of this expression is equal to zero, that is, when the electrostatic attraction fully compensates the elastic repulsion. Let us make some numerical estimate of the upper value of the corresponding linear charge density:

$$\begin{aligned} F_C &= F_{elastic} \\ \frac{(qn_l)^2}{2\pi\epsilon\epsilon_0} &= \frac{\mu b_p^2}{8\pi} \frac{2-3\nu}{1-\nu} \\ n_l &= \frac{b_p}{2q} \sqrt{\mu\epsilon\epsilon_0 \frac{2-3\nu}{1-\nu}} \end{aligned} \quad (4.7)$$

Taking the values for gallium nitride: $a=3.19 \text{ \AA}$, $b_p = a/\sqrt{3}$, $\mu = 120 \text{ GPa}$ $\nu = 0.26$, $\epsilon = 9.5 \cdot 10^{-10}$ - we get:

$$n_l \approx 0.77/a \quad (4.8)$$

, that is, a charge of 0.77 electrons per atom is sufficient to compensate for the fully elastic repulsion between partial dislocations without the participation of stacking fault energy. The charge size for partial dislocations has not been determined either theoretically or experimentally. On the other hand, this value should be close to the charge transfer of 0.56 electrons from Ga to N atoms, calculated in [125] for bulk GaN crystals with the wurtzite structure. As noted earlier in 1.1.4 and 1.2.5 for the stacking fault energy, these calculations also face ambiguity in determining the shear moduli, as

²² $F_{elastic}$ and F_C are considered for segment of dislocation of unit length.

indicated in [67] for GaN, they vary from 24 GPa to 120 GPa. We used the largest to determine the upper limit of the charge value to make sure it was achievable.

Such an assumption could explain the absence of dislocation dissociation in semiconducting samples without deformations. In materials with low electrical resistance, in the presence of free electrons, they are captured at the levels of stacking fault and charged partial dislocations, which compensates the completely immobile charges of partial dislocations and dissociation occurs.

In a mechanically stressed crystal, both partial dislocations are subject to additional forces F_1 and F_2 associated with the external shear stress τ , which reflects the mechanical stress in the slip plane parallel to the full Burgers vector \vec{b} . The size of these forces is generally different, while their difference is considered proportional to τ :

$$F_1 - F_2 = fb\tau \quad (4.9)$$

, where f is a geometric factor. According to [126], the splitting width under external shear stress depends not only on f , but also on the mobility of partial dislocations $\alpha = \mu_2/\mu_1$:

$$\Delta(\tau) = \frac{\Delta_0}{1 + \{f - (1 - \alpha)/(1 + \alpha)\} b\tau / 2\gamma} \quad (4.10)$$

, which indicates that it is possible to create such plastic deformation conditions under which the dissociation width will increase, even if partial dislocations are subject to equal forces. The mobility of 60° polar dislocations of the gallium and nitrogen sets (gGa, gN) differs from each other [127]: gGa is a much more mobile set, which estimated from the different glide lengths of dislocations when the surface (10 $\bar{1}$ 0) is indented [12]. It can be assumed that partial dislocations also have a similar property upon dissociation of the a -screw, but high-resolution TEM studies [83] showed the opposite situation with the gN motion of a partial Shockley towards gGa with a decrease in the stacking fault width during recombination-enhanced glide of dislocations. Nevertheless, the presence of dissociated dislocations in a semi-insulating crystal of gallium nitride doped with iron in our case can be explained by a rather large residual stress created by the amorphous region under the indenter prick, and also by the geometry of the directions of introduced dislocations that propagate deep into the sample, which leads to a relatively small strain relaxation compared to those propagating parallel to the surface.

The presence of large residual strains in the studied crystal is reflected in a significant NBE red shift, reaching up to 70 meV. Although the components of the stress strain tensor are not known exactly, for a rough estimate of the residual strains one can take a typical value of the strain potential constant of 5 eV [128]. The strain calculated in this way is about 1% and corresponds to a tensile stress of 1 GPa. This is approximately 20% of the stress from a pressed indenter with a load of 5 GPa, when it is distributed over the surface of the indent.

4.5 Conclusions to chapter 4

In Chapter 4, the results of studying dislocations introduced by microindentation of the *a*-surface of semi-insulating GaN doped with iron (GaN:Fe) by a combination of SEM-CL, TEM, STEM, and STEM CL methods were presented and discussed, from which the following general conclusions can be formulated:

- 5) For the first time in GaN:Fe, for dislocations introduced by indenting the *a*-surface with a Vickers indenter spectral bands DRL and IRL were found, previously observed only in low-ohmic n-GaN.
- 6) For the first time in GaN:Fe, the dissociation of introduced *a*-screw dislocations with the formation of extended triangular nodes, both double and single, was observed; in addition, dissociated and perfect dislocations can both be in close proximity; and be spatially separated.
- 7) It is shown that in the regions of the highest mechanical stresses created by the indenter in GaN:Fe, the predominant type is *a*-screw dislocations with a dissociated core, and the dominant type in the CL spectrum is the DRL band, and in regions with relatively low stresses, dislocations with a perfect core and the DBE band previously discovered by other authors prevail.
- 8) A mechanism is proposed to explain the difference in the structure of dislocation cores in polar materials with different concentrations of free electrons. According to this mechanism, the stable configuration of the core of *a*-screw dislocations is determined by the balance of the Coulomb and elastic interaction between partial dislocations: in the case of low concentrations of free charge carriers and in the absence of external mechanical stresses, it corresponds to a perfect dislocation, and at high concentrations, it is always dissociated.

Main results and conclusions

Dislocation luminescence in hexagonal GaN is presented with a number of different bands in the range of 3.1 - 3.4 eV, the origin of which was attributed to different mechanisms. If the bands associated directly with dislocation lines (DBE, DRL) were described in detail in previous works, then the band characterizing the points of intersection of dislocations (IRL) remained unexplored. On the other hand, the question of the relationship between different mechanisms of dislocation luminescence in GaN crystals of different types of conductivity also remained open.

The first stage of the work was devoted to the study of the structure of the cores of introduced dislocations in low-ohmic n-GaN samples by the TEM method:

- 4) a reproducible method was proposed and implemented for creating thin regions containing almost the entire volume of introduced dislocations and suitable for TEM studies; it consisted in applying a regular (70 μm) grid of 6x6 pricks on the basal-plane surface (0001) of gallium nitride, and then gradually thinning it from the side of the sapphire substrate, first by rough removal of the sapphire using grinding, and then creating a hole and polishing with argon ions;
- 5) it was proved that the rectilinear sections of the introduced dislocations are screw *a*-type; and that they can dissociate into partial 30° Shockley dislocations to form a stacking fault I_2 ;
- 6) it has been demonstrated that, at the intersections of the introduced dislocations, extended nodes are formed, which also contain a I_2 stacking fault limited by partial dislocations; extended nodes are triangular in shape, they are single and double, and their geometric parameters vary greatly.

Extended nodes have larger area of stacking fault than dissociated dislocations and, consequently, of the quantum well of the cubic phase, and therefore it was assumed that they should have luminescent properties, which are determined by their geometric parameters.

At the second stage, these prick grids were studied by hyperspectral mapping in CL, which gave the first results on the spectral properties of the IRL band and showed that:

- 5) in the IRL range, the luminescence contrast is represented by spots of different sizes;
- 6) the spectral position and shape of the IRL luminescent line is variable;
- 7) the spectral position of IRL synchronously with the interband emission line is redshifted with a decrease in mechanical stress;
- 8) for some spots, a doublet spectral structure is observed with a non-constant splitting width between the components.

Thus, the IRL band is similar in properties to the emission from a group of self-organized quantum dots of various sizes. Therefore, it was assumed that the variations in the spectral characteristics are associated with the occurrence of groups of IRL sources in the region of generation of electron-hole pairs, while the luminescence associated with a particular source will be determined by its geometric parameters.

At the third stage, experiments were carried out in STEM-CL, the motivation for which was the correlation between the structural features of extended nodes in TEM and the spectral properties of the IRL band in CL, which required direct evidence. It was also found in parallel that the IRL band, as well as extended nodes, are resistant to long-term irradiation with high-energy electrons, which indicated that rapid degradation of both the structure and the CL signal will not occur in the STEM-CL experiments. The following results were obtained:

- 7) the source of luminescence in the IRL range is indeed extended dislocation nodes;
- 8) separate node has two IRL components in its spectrum: low and high energy IRL-L and IRL -H, respectively;
- 9) the splitting width of the components and the presence of a fine structure were quite irregular from node to node;
- 10) IRL-L is characterized by a more precisely defined spectral position (smaller range of values) and a larger FWHM in relation to IRL-H;
- 11) in nodes of large sizes, the intensity of the IRL-H component prevails, and in smaller ones – of IRL-L;
- 12) IRL and the perfect dislocation band DBE have adjacent spectral ranges, but differ in the relative intensity of phonon replica, which in the case of DBE is less than 5% of the main peak, while for IRL it is 10% in average.

The doublet structure of the IRL was proposed to be explained in terms of two optical transitions possible for the extended node structure. According to the described properties, it is logical to associate IRL-H with a transition inside a quantum well created by a stacking fault, the intensity of which depends on the node's area. Then IRL-L corresponds to the states arising on the lines of partial dislocations, i.e. transitions between the stacking fault level and the partial dislocation. On the one hand, this explains the smaller range of the spectral position of IRL-L, and on the other hand, it correlates with a large FWHM of IRL-L with respect to IRL-H, in that the partial dislocations in the node have different Burgers vectors, and therefore lead to bends of the bottom of the conduction band that differ in amplitude.

At the fourth stage of the study, having described the spectral characteristics of IRL and the observation of DBE in low-ohmic n-GaN samples, attention was paid to a more detailed study of luminescence and the structure of introduced dislocations in an iron-doped semi-insulating GaN

crystal. Previously, only the DBE band associated with perfect dislocations was exclusively observed in such crystals. The results of the conducted SEM-CL and STEM studies are as follows:

- 5) all three dislocation luminescence bands DRL, IRL and DBE were observed for the first time both separately and on a single spectrum recorded at a point;
- 6) DBE was separated from the IRL band by the lower intensity of the LO-phonon replica as well as by the persisting difference in spectral position of 50 meV with IRL band;
- 7) for a prick with a high load, division into zones with a predominant DRL signal in the area of high mechanical stresses and DBE in the area of lower mechanical stresses was demonstrated;
- 8) for the first time, the dissociation of the introduced *a*-screw dislocations into partial ones with the formation of extended nodes in GaN:Fe was shown, as well as their coexistence with perfect dislocations in regions smaller than the CL signal generation region; at the same time, in the regions of high stresses, the dissociated core was predominant, and in the regions of smaller stresses - the perfect one.

Thus, the structural features of the introduced dislocations correlate with the properties of the dislocation luminescence bands associated with them. Based on these results, a mechanism was proposed for the dissociation of dislocations in polar materials, which established the relationship between these phenomena in materials with different concentrations of free carriers, which, in turn, is important for understanding the relationship between the mechanisms of dislocation luminescence in GaN.

Conclusion

The dissertation work is devoted to the study of the luminescence of introduced *a*-screw dislocations in hexagonal gallium nitride. The main goal of the work was to compare the spectral features of dislocation luminescence bands and the structure of luminescent defects, which will expand academic knowledge about the electronic properties of dislocations and related defects. Based on the results of the research, the following main results can be formulated:

- 5) A technique has been developed for obtaining large thin regions of a crystal in longitudinal geometry, which contains almost the entire volume of dislocations introduced by indentation of its surface. These areas are suitable for structural studies using transmission electron microscopy. By controlling the thickness of this region, it was possible to obtain a cathodoluminescence signal in the TEM scanning mode, which made it possible to directly observe the luminescent properties of introduced dislocations and related defects;
- 6) It has been established by direct observation that the source of radiation in the range of luminescence of the points of intersection of the introduced dislocations (3.27-3.36 eV, IRL) is the extended nodes formed during their intersection. The nodes consist of the stacking fault area I_2 , which is limited by partial dislocations. The spectral characteristics of IRL differ at the micro and nano scales. In the first case, they are determined by the number and geometry of groups of extended nodes that fall into the region of luminescence signal generation. On the nanoscale, luminescence from a single node is characterized by a band consisting of two components. Their splitting width and relative intensity differ between nodes. A model was proposed for two optical transitions at extended nodes: directly inside the stacking fault and with the participation of states of partial dislocations. Also noted was the observation of a higher (up to several times) intensity of the first LO-phonon replica of the IRL band relative to the luminescence of perfect *a*-screw dislocations, which was used for a qualitative analysis of the luminescence bands.
- 7) *a*-screw dislocations introduced into semi-insulating GaN:Fe are characterized by three luminescence bands. The first doublet band in the range ~3.10-3.23 eV is associated with rectilinear regions of dissociated dislocations (DRL). The second band in the range ~3.25-3.35 eV corresponds to the formation of extended dissociated dislocation nodes (IRL). The DRL and IRL bands, as well as dislocation splitting, were observed for the first time for semi-insulating GaN crystals. The third band has an adjacent range with IRL - ~ 3.30-3.45 eV - and is the luminescence of rectilinear sections of perfect dislocations (DBE, dislocation bound exciton). Distinguishing DBE from IRL was made possible by the established difference in

the intensity of the first LO-phonon replica and by the steady difference of 50 meV in the spectral position between the centers of the bands.

- 8) Based on the research results, a mechanism for the dissociation of a -screw dislocations in polar materials with different concentrations of free electrons is proposed. According to it, the stable configuration of the core of dislocations is determined not only by elastic, but also by Coulomb interactions between partial dislocations. An approximate estimate of the effect of deformation parameters on the dissociation of dislocations has also been carried out.

Despite the completeness of the presented research, further directions for the study of dislocation luminescence can be suggested. First, the obtained data on the geometric parameters of dissociated dislocations and their nodes can be used to calculate their influence on the electronic structure (band bends) using density functional theory (DFT), as was done for perfect dislocations. Second, interesting fact is the high intensity of the first LO-phonon replica of the IRL band, which is probably related to the properties of the quantum well arising from the stacking fault. As far as we know, this phenomenon does not have a rigorous theoretical justification, but an increased intensity of the LO-phonon replica of stacking fault luminescence is commonly observed. Thirdly, the latest experiments carried out by the group of E.B. Yakimov, which were devoted to the study of the electrical properties of the introduced a -screw dislocations, showed a local change in the type of conductivity in their region. This fact also requires theoretical substantiation and confirmation in different types of GaN crystals, since by the time the dissertation was published, such a phenomenon had not been observed in our studies.

Acknowledgments

I express my sincere gratitude for the formulation of the research problem, assistance in planning experiments and interpreting their results, and invaluable contribution to writing of the work to the supervisor of science, Professor Oleg Fedorovich Vyvenko. In addition, I would like to note the creative, but at the same time serious environment in the laboratory of Oleg Fedorovich, which has developed thanks to his example and the exceptionally competent team, in which I managed to form the first skills of scientific work.

I would like to express special gratitude to Oleg Medvedev for introducing me to the research topic, teaching the cathodoluminescence method and helping me interpret the results.

For help in preparing samples, for conducting experiments and for consultations during the writing of the work, I express my gratitude to the staff of the IRC "Nanotechnologies" and the Laboratory of Electron and Ion Microscopy of the Department of Solid State Electronics of St. Petersburg State University: Ubyivovk E.V., Mikhailovsky V.Yu., Danilov D. V., Bondarenko A.S., Bryukhanova V.V., Petrov Yu.V., Bazlov N.V., Loshachenko A.S. and Varygin E.V.

For nanoindentation, for providing sample preparation equipment for free use and for conducting the first experiments using transmission electron microscopy, I express my gratitude to the staff of IV Physical Institute of Georg -August-University of Gottingen: P. Saring, P. Peretzki, D. Tönnies, T. Westphal and Prof. Dr. M. Seibt.

For their help in sample preparation, for conducting the most complex experiments using the cathodoluminescence method in a transmission electron microscope and for the initial processing of the results, I express my gratitude to the staff of Mikrostrukturzentrum of Otto von Guericke University of Magdeburg: G. Schmidt, F. Bertram , S. Metzner , P. Veit , O. August and Prof. Dr. J. Christen .

I am grateful for the help in solving the problem with the primary mechanical thinning of samples to the employees of the Department of Crystallography of St. Petersburg State University Siidra E.N., Siidra O.I., and for carrying out the process of thinning to the employee of the "Geomodel" of St. Petersburg State University Kashkevich M.P.

The work was supported by grants from St. Petersburg State University 11.65.40.2017, DFG 32363474, RFBR 20-32-90114, G-RISC P-2017b-20 and T-2019a-9. The experiments were carried out on the basis of the IRC "Nanotechnology" of St. Petersburg State University, IV Physical Institute of Georg-August-University of Gottingen and "Mikrostrukturzentrum" of Otto von Guericke University of Magdeburg.

References

1. Belabbas I., Ruterana P., Chen J., Nouet G. The atomic and electronic structure of dislocations in Ga-based nitride semiconductors//Philosophical Magazine, 2006, Vol. 86, No. 15, P. 2241-2269.
2. Lähnemann J., Jahn U., Brandt O., Flissikowski T., Dogan P., Grahn H.T. Luminescence associated with stacking faults in GaN//Journal of Physics D: Applied Physics, 2014, Vol. 47, No. 42, P. 423001.
3. Reshchikov M.A., Morkoç H. Luminescence properties of defects in GaN//Journal of Applied Physics, 2005, Vol. 97, No. 6, P. 061301.
4. Usami S., Ando Y., Tanaka A., Nagamatsu K., Deki M., Kushimoto M., Nitta S., Honda Y., Amano H., Sugawara Y., Yao Y.-Z., Ishikawa Y. Correlation between dislocations and leakage current of p-n diodes on a free-standing GaN substrate//Applied Physics Letters, 2018, Vol. 112, No. 18, P. 182106.
5. Speck J.S., Rosner S.J. The role of threading dislocations in the physical properties of GaN and its alloys//Physica B, 1999, P. 9.
6. Vyvenko O., Bondarenko A. Crystal Lattice Defects as Natural Light Emitting Nanostructures in Semiconductors//Progress in Photon Science : Springer Series in Chemical Physics/ eds. K. Yamanouchi, S. Tunik, V. Makarov. – Cham: Springer International Publishing, 2019. – Vol. 119. – P. 405-436.
7. Albrecht M., Lymperakis L., Neugebauer J. Origin of the unusually strong luminescence of a -type screw dislocations in GaN//Physical Review B, 2014, Vol. 90, No. 24, P. 241201.
8. Huang J., Xu K., Fan Y., Wang J., Zhang J., Ren G. Dislocation luminescence in GaN single crystals under nanoindentation//Nanoscale Research Letters, 2014, Vol. 9, No. 1, P. 649.
9. Medvedev O.S., Vyvenko O.F., Bondarenko A.S. On the luminescence of freshly introduced a-screw dislocations in low-resistance GaN//Semiconductors, 2015, Vol. 49, No. 9, P. 1181-1186.
10. Medvedev O.S., Vyvenko O.F., Bondarenko A.S. Luminescence of a-screw dislocations in low-ohmic GaN//Journal of Physics: Conference Series, 2016, Vol. 690, P. 012008.
11. Medvedev O., Vyvenko O. Intersection Nodes of Basal Screw Dislocations as Luminous Quantum Dots in GaN//physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters, 2017, Vol. 11, No. 12, P. 1700297.
12. Medvedev O., Vyvenko O., Ubyivovk E., Shapenkov S., Bondarenko A., Saring P., Seibt M. Intrinsic luminescence and core structure of freshly introduced a-screw dislocations in n-GaN//Journal of Applied Physics, 2018, Vol. 123, No. 16, P. 161427.
13. Medvedev O.S., Vyvenko O.F., Ubyivovk E.V., Shapenkov S.V., Seibt M. Correlation of structure and intrinsic luminescence of freshly introduced dislocations in GaN revealed by SEM and TEM//STATE-OF-THE-ART TRENDS OF SCIENTIFIC RESEARCH OF ARTIFICIAL AND NATURAL NANOOBJECTS, STRANN-2018. – Moscow, Russia, 2019. – P. 040003.

14. Medvedev O.S., Vyvenko O.F., Ubyivovk E.V., Shapenkov S.V., Seibt M. Extended core structure and luminescence of a-screw dislocations in GaN//Journal of Physics: Conference Series, 2019, Vol. 1190, P. 012006.
15. Medvedev O., Albrecht M., Vyvenko O. Asymmetry of the Atomic Core Structure of Dissociated a-Screw Dislocation in GaN Probed by Polarization Optical Spectroscopy//physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters, 2019, Vol. 13, No. 9, P. 1900169.
16. Medvedev O., Albrecht M., Vyvenko O. Unusual Polarization Dependence of Dislocation-Related Luminescence in n-GaN//physica status solidi (a), 2019, Vol. 216, No. 17, P. 1900305.
17. Vergeles P.S., Yakimov E.B. Investigation of the Effect of Electron-Beam Irradiation on the Defect Structure of Laterally Overgrown GaN Films via the Induced-Current and Cathodoluminescence Methods//Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2018, Vol. 12, No. 5, P. 994-999.
18. Vergeles P.S., Orlov V.I., Polyakov A.Y., Yakimov E.B., Kim T., Lee I.-H. Recombination and optical properties of dislocations gliding at room temperature in GaN under applied stress//Journal of Alloys and Compounds, 2019, Vol. 776, P. 181-186.
19. Yakimov E.B., Vergeles P.S., Polyakov A.Y., Shchemerov I.V., Chernyh A.V., Vasilev A.A., Kochkova A.I., Lee I.-H., Pearton S.J. Dislocations introduced in n-GaN at room temperature cause conductivity inversion//Journal of Alloys and Compounds, 2021, Vol. 877, P. 160281.
20. Shapenkov S.V. Dislocation core structure and recombination properties of Gallium Nitride : Master thesis/Shapenkov S.V. - Saint-Petersburg State University, 2018. – 51 p.
21. Shapenkov S.V., Vyvenko O.F., Schmidt G., Bertram F., Metzner S., Veit P., Christen J. Characteristic emission from quantum dot-like intersection nodes of dislocations in GaN//Journal of Physics: Conference Series, 2021, Vol. 1851, No. 1, P. 012013.
22. Shapenkov S., Vyvenko O., Ubyivovk E., Mikhailovskii V. Fine core structure and spectral luminescence features of freshly introduced dislocations in Fe-doped GaN//Journal of Applied Physics, 2022, Vol. 131, No. 12, P. 125707.
23. Shapenkov S.V. Interrelation of atomic structure and luminescent properties of extended defects in gallium nitride/ Shapenkov S.V. - Saint-Petersburg State University, 2022. – 77 p.
24. Shapenkov S., Vyvenko O., Nikolaev V., Stepanov S., Pechnikov A., Scheglov M., Varygin G. Polymorphism and Faceting in Ga₂O₃ Layers Grown by HVPE at Various Gallium-to-Oxygen Ratios//physica status solidi (b), 2022, Vol. 259, No. 2, P. 2100331.
25. Hirth J.P., Lothe J. Theory of dislocations. – Krieger Pub. Co., 1982. – 888 p.
26. Jøssang T., Lothe J., Skylstad K. Explicit expressions for the energy of dislocation configuration made up of piecewise straight segments//Acta Metallurgica, 1965, Vol. 13, No. 3, P. 271-278.
27. Jøssang T., Stowell M.J., Hirth J.P., Lothe J. On the determination of stacking fault energies from extended dislocation node measurements//Acta Metallurgica, 1965, Vol. 13, No. 3, P. 279-291.
28. Landauer R. Bound States in Dislocations//Physical Review, 1954, Vol. 94, No. 5, P. 1386-1388.
29. Read W.T. LXXXVII. Theory of dislocations in germanium//The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1954, Vol. 45, No. 367, P. 775-796.

30. Emtage P.R. Binding of Electrons, Holes, and Excitons to Dislocations in Insulators, 1967, Vol. 163, No. 3, P. 865-872.
31. Rebane Y.T. Hole bound states in the deformation field of screw dislocations in cubic semiconductors//Physical Review B, 1993, Vol. 48, No. 20, P. 14963-14972.
32. Holt D.B., Yacobi B.G. Extended defects in semiconductors: electronic properties, device effects and structures. Extended defects in semiconductors. – Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 2007. – 631 p.
33. Kittler M., Seifert W. EBIC defect characterisation: state of understanding and problems of interpretation//Materials Science and Engineering: B, 1996, Vol. 42, EBIC defect characterisation, No. 1-3, P. 8-13.
34. Vyvenko O.F., Buonassisi T., Istratov A.A., Hieslmair H., Thompson A.C., Schindler R., Weber E.R. X-ray beam induced current—a synchrotron radiation based technique for the *in situ* analysis of recombination properties and chemical nature of metal clusters in silicon//Journal of Applied Physics, 2002, Vol. 91, No. 6, P. 3614-3617.
35. Vyvenko O.F., Buonassisi T., Istratov A.A., Weber E.R. X-ray beam induced current/microprobe x-ray fluorescence: synchrotron radiation based x-ray microprobe techniques for analysis of the recombination activity and chemical nature of metal impurities in silicon//Journal of Physics: Condensed Matter, 2004, Vol. 16, X-ray beam induced current/microprobe x-ray fluorescence, No. 2, P. S141-S151.
36. Feklisova O.V., Yakimov E.B., Yarykin N. Contribution of the disturbed dislocation slip planes to the electrical properties of plastically deformed silicon//Physica B: Condensed Matter, 2003, Vols. 340-342, P. 1005-1008.
37. Feklisova O.V., Pichaud B., Yakimov E.B. Annealing effect on the electrical activity of extended defects in plastically deformed p-Si with low dislocation density//physica status solidi (a), 2005, Vol. 202, No. 5, P. 896-900.
38. Ястребов Л.И. Основы одноэлектронной теории твердого тела. – Наука. – М., 1981. – 320 p.
39. Пихтин А.Н. Оптическая и квантовая электроника: Учебник для вузов. – Высшая школа. – М., 2001. – 573 p.
40. Kveder V.V., Kittler M. Dislocations in Silicon and D-Band Luminescence for Infrared Light Emitters//Materials Science Forum, 2008, Vol. 590, P. 29-56.
41. Drozdov N.A., Patrin A.A., Tkachev V.D. Recombination radiation on dislocations in silicon//ZhETF Pisma Redaktsiiu, 1976, Vol. 23, P. 651.
42. Newman R. Recombination Radiation from Deformed and Alloyed Germanium p – n Junctions at 80°K//Physical Review, 1957, Vol. 105, No. 6, P. 1715-1720.
43. Negryi V.D., Osipyan Yu.A. Dislocation emission in CdS//Physica Status Solidi (a), 1979, Vol. 55, No. 2, P. 583-588.
44. Dean P.J., Williams G.M., Blackmore G. Novel type of optical transition observed in MBE grown CdTe//Journal of Physics D: Applied Physics, 1984, Vol. 17, No. 11, P. 2291-2300.

45. Kveder V., Kittler M., Schröter W. Recombination activity of contaminated dislocations in silicon: A model describing electron-beam-induced current contrast behavior//Physical Review B, 2001, Vol. 63, Recombination activity of contaminated dislocations in silicon, No. 11, P. 115208.
46. С.Н. Григоров, В.М. Косевич, С.М. Космачев, М.М. Мышляев, С.К. Максимов, Л.С. Палатник, Е.А. Пикус, И.А. Русакова, А.А. Сокол, А.И. Федоренко, И.И. Ходос, Э.И. Черняков, Л.Е. Чернякова Электронномикроскопические изображения дислокаций и дефектов упаковки. – М.: Наука, 1976. – 224 p.
47. О.П. Максимкин Дефекты упаковки, их энергия и влияние на свойства облученных металлов и сплавов. – Алматы, 2010. – 70 p.
48. Carter C.B. The influence of jogs on the extension of dislocation nodes//Philosophical Magazine A, 1980, Vol. 41, No. 5, P. 619-635.
49. M. J. Whelan Dislocation interactions in face-centred cubic metals, with particular reference to stainless steel//Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1959, Vol. 249, No. 1256, P. 114-137.
50. J.W. Steeds Introduction to anisotropic elasticity theory of dislocations. – Clarendon Press. – Oxford, 1973.
51. Aerts E., Delavignette P., Siems R., Amelinckx S. Stacking Fault Energy in Silicon//Journal of Applied Physics, 1962, Vol. 33, No. 10, P. 3078-3080.
52. Brown L.M., Thölén A.R. Shape of three-fold extended nodes//Discuss. Faraday Soc., 1964, Vol. 38, No. 0, P. 35-41.
53. Siems R. Shape of extended nodes//Discussions of the Faraday Society, 1964, Vol. 38, P. 42.
54. Ruff A.W. Measurement of stacking fault energy from dislocation interactions//Metallurgical and Materials Transactions B, 1970, Vol. 1, No. 9, P. 2391-2413.
55. Ives L.K., Ruff A.W. Extended Dislocation Nodes in a Silver-Tin Alloy//Journal of Applied Physics, 1966, Vol. 37, No. 4, P. 1831-1837.
56. Delavignette P., Kirkpatrick H.B., Amelinckx S. Dislocations and Stacking Faults in Aluminum Nitride//Journal of Applied Physics, 1961, Vol. 32, No. 6, P. 1098-1100.
57. Hong M.H., Samant A.V., Pirouz P. Stacking fault energy of 6H-SiC and 4H-SiC single crystals//Philosophical Magazine A, 2000, Vol. 80, No. 4, P. 919-935.
58. Lähnemann J., Brandt O., Jahn U., Pfüller C., Roder C., Dogan P., Grosse F., Belabbes A., Bechstedt F., Trampert A., Geelhaar L. Direct experimental determination of the spontaneous polarization of GaN//Physical Review B, 2012, Vol. 86, No. 8, P. 081302.
59. Belabbas I., Chen J., Komninou Ph., Nouet G. Dissociation of the 60° basal dislocation in wurtzite GaN//physica status solidi c, 2013, Vol. 10, No. 1, P. 84-88.
60. Miwa K., Fukumoto A. First-principles calculation of the structural, electronic, and vibrational properties of gallium nitride and aluminum nitride//Phys. Rev. B, 1993, Vol. 48, No. 11, P. 7897-7902.
61. Falter C., Klenner M., Chen Q. Role of bonding, reduced screening, and structure in the high-temperature superconductors//Phys. Rev. B, 1993, Vol. 48, No. 22, P. 16690-16706.

62. Romanov A.E., Young E.C., Wu F., Tyagi A., Gallinat C.S., Nakamura S., DenBaars S.P., Speck J.S. Basal plane misfit dislocations and stress relaxation in III-nitride semipolar heteroepitaxy//*Journal of Applied Physics*, 2011, Vol. 109, No. 10, P. 103522.
63. Osipyan Yu.A., Smirnova I.S. Perfect Dislocations in the Wurtzite Lattice//*Physica Status Solidi (b)*, 1968, Vol. 30, No. 1, P. 19-29.
64. Osipyan Yu.A., Smirnova I.S. Partial dislocations in the wurtzite lattice//*Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1971, Vol. 32, No. 7, P. 1521-1530.
65. Waltereit P., Brandt O., Trampert A., Grahn H.T., Menniger J., Ramsteiner M., Reiche M., Ploog K.H. Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes//*Nature*, 2000, Vol. 406, No. 6798, P. 865-868.
66. Yang Y., Wang W., Zheng Y., You J., Huang S., Wu K., Kong D., Luo Z., Chen H., Li G. Defect effect on the performance of nonpolar GaN-based ultraviolet photodetectors//*Applied Physics Letters*, 2021, Vol. 118, No. 5, P. 053501.
67. Zakharov D.N., Liliental-Weber Z., Wagner B., Reitmeier Z.J., Preble E.A., Davis R.F. Structural TEM study of nonpolar a-plane gallium nitride grown on (112 $\bar{0}$) 4H-SiC by organometallic vapor phase epitaxy//*Physical Review B*, 2005, Vol. 71, No. 23, P. 235334.
68. Blank H., Delavignette P., Gevers R., Amelinckx S. Fault Structures in Wurtzite//*physica status solidi (b)*, 1964, Vol. 7, No. 3, P. 747-764.
69. Stampfl C., Van de Walle C.G. Energetics and electronic structure of stacking faults in AlN, GaN, and InN//*Phys. Rev. B*, 1998, Vol. 57, No. 24, P. R15052-R15055.
70. Drum C.M. Intersecting faults on basal and prismatic planes in aluminium nitride//*Philosophical Magazine*, 1965, Vol. 11, No. 110, P. 313-334.
71. Liu R., Bell A., Ponce F.A., Chen C.Q., Yang J.W., Khan M.A. Luminescence from stacking faults in gallium nitride//*Applied Physics Letters*, 2005, Vol. 86, No. 2, P. 021908.
72. Mei J., Srinivasan S., Liu R., Ponce F.A., Narukawa Y., Mukai T. Prismatic stacking faults in epitaxially laterally overgrown GaN//*Applied Physics Letters*, 2006, Vol. 88, No. 14, P. 141912.
73. Ruvimov S. Defect engineering in III-nitrides epitaxial systems//*III-Nitride Semiconductors: Electrical, Structural and Defects Properties*. – Elsevier, 2000. – P. 51-75.
74. Rebane Y.T., Shreter Y.G., Albrecht M. Stacking Faults as Quantum Wells for Excitons in Wurtzite GaN//*physica status solidi (a)*, 1997, Vol. 164, No. 1, P. 141-144.
75. Rieger W., Dimitrov R., Brunner D., Rohrer E., Ambacher O., Stutzmann M. Defect-related optical transitions in GaN//*Phys. Rev. B*, 1996, Vol. 54, No. 24, P. 17596-17602.
76. Ning X.J., Chien F.R., Pirouz P., Yang J.W., Khan M.A. Growth defects in GaN films on sapphire: The probable origin of threading dislocations//*Journal of Materials Research*, 1996, Vol. 11, Growth defects in GaN films on sapphire, No. 3, P. 580-592.
77. Potin V., Vermaut P., Ruterana P., Nouet G. Extended defects in wurtzite nitride semiconductors//*Journal of Electronic Materials*, 1998, Vol. 27, No. 4, P. 266-275.

78. Bohnen T., van Dreumel G.W.G., Weyher J.L., van Enkevort W.J.P., Ashraf H., de Jong A.E.F., Hageman P.R., Vlieg E. The nucleation of HCl and Cl₂-based HVPE GaN on mis-oriented sapphire substrates//*physica status solidi c*, 2010, Vol. 7, No. 7-8, P. 1749-1755.
79. Albrecht M., Weyher J.L., Lucznik B., Grzegory I., Porowski S. Nonradiative recombination at threading dislocations in n-type GaN: Studied by cathodoluminescence and defect selective etching//*Applied Physics Letters*, 2008, Vol. 92, Nonradiative recombination at threading dislocations in n-type GaN, No. 23, P. 231909.
80. Ponce F.A., Cherns D., Young W.T., Steeds J.W. Characterization of dislocations in GaN by transmission electron diffraction and microscopy techniques//*Applied Physics Letters*, 1996, Vol. 69, No. 6, P. 770-772.
81. Schmidt G., Veit P., Wieneke M., Bertram F., Dadgar A., Krost A., Christen J. Nanoscale cathodoluminescence of stacking faults and partial dislocations in *a*-plane GaN: Nanoscale CL of stacking faults and partial dislocations in *a*-plane GaN//*physica status solidi (b)*, 2016, Vol. 253, Nanoscale cathodoluminescence of stacking faults and partial dislocations in *a*-plane GaN, No. 1, P. 73-77.
82. Niermann T., Kocan M., Roeber M., Mai D., Malindretos J., Rizzi A., Seibt M. High resolution imaging of extended defects in GaN using wave function reconstruction//*physica status solidi c*, 2007, Vol. 4, No. 8, P. 3010-3014.
83. Belabbas I., Vasileiadis I.G., Moneta J., Smalc-Koziorowska J., Dimitrakopoulos G.P. Recombination of Shockley partial dislocations by electron beam irradiation in wurtzite GaN//*Journal of Applied Physics*, 2019, Vol. 126, No. 16, P. 165702.
84. Ratschinski I., Leipner H.S., Heyroth F., Fränzel W., Moutanabbir O., Hammer R., Jurisch M. Indentation-induced dislocations and cracks in (0001) freestanding and epitaxial GaN//*Journal of Physics: Conference Series*, 2011, Vol. 281, P. 012007.
85. Huang J., Xu K., Gong X.J., Wang J.F., Fan Y.M., Liu J.Q., Zeng X.H., Ren G.Q., Zhou T.F., Yang H. Dislocation cross-slip in GaN single crystals under nanoindentation//*Applied Physics Letters*, 2011, Vol. 98, No. 22, P. 221906.
86. Albrecht M., Strunk H.P., Weyher J.L., Grzegory I., Porowski S., Wosinski T. Carrier recombination at single dislocations in GaN measured by cathodoluminescence in a transmission electron microscope//*Journal of Applied Physics*, 2002, Vol. 92, No. 4, P. 2000-2005.
87. Farvacque J.-L., François P. Numerical Determination of Shallow Electronic States Bound by Dislocations in Semiconductors//*physica status solidi (b)*, 2001, Vol. 223, No. 3, P. 635-648.
88. Медведев О.С. Дислокационная люминесценция в нитриде галлия : Кандидатская диссертация/Медведев О.С. – Санкт-Петербургский государственный университет, 2018. – 131 p.
89. Ishikawa Y., Sugawara Y., Yao Y., Takeda H., Aida H., Tadatomo K. Size of dislocation patterns induced by Vickers indentation in hydride vapor-phase epitaxy GaN//*Journal of Applied Physics*, 2022, Vol. 131, No. 22, P. 225303.
90. Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, Charles E. Lyman, Eric Lifshin, Linda Sawyer, Joseph R. Michael Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. – 3. – NY: Springer New York, 2003. – 689 p.

91. Williams D.B., Carter C.B. Transmission electron microscopy: a textbook for materials science. Transmission electron microscopy. – 2nd ed. – New York: Springer, 2008. – 4 p.
92. Yacobi B.G., Holt D.B. Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids. – Boston, MA: Springer US, 1990.
93. Ino N., Yamamoto N. Low temperature diffusion length of excitons in gallium nitride measured by cathodoluminescence technique//Applied Physics Letters, 2008, Vol. 93, No. 23, P. 232103.
94. Kurtz A.D., Kulin S.A., Averbach B.L. Effect of Dislocations on the Minority Carrier Lifetime in Semiconductors//Physical Review, 1956, Vol. 101, No. 4, P. 1285-1291.
95. Bourgoin J., Lannoo M. Point Defects in Semiconductors II : Springer Series in Solid-State Sciences. Vol. 35. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1983.
96. Yamamoto N. Development of high-resolution cathodoluminescence system for STEM and application to plasmonic nanostructures//Microscopy, 2016, Vol. 65, No. 4, P. 282-295.
97. Stöger-Pollach M., Pichler C.F., Dan T., Zickler G.A., Bukvišová K., Eibl O., Brandstätter F. Coherent light emission in cathodoluminescence when using GaAs in a scanning (transmission) electron microscope//Ultramicroscopy, 2021, Vol. 224, P. 113260.
98. Meuret S., Tizei L.H.G., Houdellier F., Weber S., Auad Y., Tencé M., Chang H.-C., Kociak M., Arbouet A. Time-resolved cathodoluminescence in an ultrafast transmission electron microscope//Applied Physics Letters, 2021, Vol. 119, No. 6, P. 062106.
99. Kociak M., Zagonel L.F. Cathodoluminescence in the scanning transmission electron microscope//Ultramicroscopy, 2017, Vol. 176, P. 112-131.
100. García de Abajo F.J. Optical excitations in electron microscopy//Reviews of Modern Physics, 2010, Vol. 82, No. 1, P. 209-275.
101. Drouin D., Couture A.R., Joly D., Tastet X., Aimez V., Gauvin R. CASINO V2.42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users//Scanning, 2007, Vol. 29, No. 3, P. 92-101.
102. Schmidt G., Müller M., Veit P., Bertram F., Christen J., Glauser M., Carlin J.-F., Cosendey G., Butté R., Grandjean N. Nano-scale luminescence characterization of individual InGaN/GaN quantum wells stacked in a microcavity using scanning transmission electron microscope cathodoluminescence//Applied Physics Letters, 2014, Vol. 105, No. 3, P. 032101.
103. Sheng B., Schmidt G., Bertram F., Veit P., Wang Y., Wang T., Rong X., Chen Z., Wang P., Bläsing J., Miyake H., Li H., Guo S., Qin Z., Strittmatter A., Shen B., Christen J., Wang X. Individually resolved luminescence from closely stacked GaN/AlN quantum wells//Photonics Research, 2020, Vol. 8, No. 4, P. 610.
104. Albrecht M., Strunk H.P., Weyher J.L., Grzegory I., Porowski S., Wosinski T. Carrier recombination at single dislocations in GaN measured by cathodoluminescence in a transmission electron microscope//Journal of Applied Physics, 2002, Vol. 92, No. 4, P. 2000-2005.
105. Ives L.K., Ruff A.W. Extended Dislocation Configurations in HCP Silver–Tin Alloys of Low Stacking-Fault Energy//Metal Science Journal, 1970, Vol. 4, No. 1, P. 201-209.
106. Reshchikov M.A., Morkoç H. Luminescence properties of defects in GaN//Journal of Applied Physics, 2005, Vol. 97, No. 6, P. 061301.

107. Hocker M., Maier P., Jerg L., Tischer I., Neusser G., Kranz C., Pristovsek M., Humphreys C.J., Leute R.A.R., Heinz D., Rettig O., Scholz F., Thonke K. Determination of axial and lateral exciton diffusion length in GaN by electron energy dependent cathodoluminescence//*Journal of Applied Physics*, 2016, Vol. 120, No. 8, P. 085703.
108. Seguin R., Schliwa A., Rodt S., Pötschke K., Pohl U.W., Bimberg D. Size-Dependent Fine-Structure Splitting in Self-Organized InAs / GaAs Quantum Dots//*Physical Review Letters*, 2005, Vol. 95, No. 25, P. 257402.
109. Seguin R., Rodt S., Schliwa A., Pötschke K., Pohl U.W., Bimberg D. Size-dependence of anisotropic exchange interaction in InAs/GaAs quantum dots//*physica status solidi (b)*, 2006, Vol. 243, No. 15, P. 3937-3941.
110. Vergeles P.S., Kulanchikov Yu.O., Polyakov A.Y., Yakimov E.B., Pearton S.J. Communication—Electron-Beam Stimulated Release of Dislocations from Pinning Sites in GaN//*ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2022, Vol. 11, No. 1, P. 015003.
111. Paskov P.P., Holtz P.O., Monemar B., Kamiyama S., Iwaya M., Amano H., Akasaki I. Phonon-Assisted Photoluminescence in InGaN/GaN Multiple Quantum Wells//*physica status solidi (b)*, 2002, Vol. 234, No. 3, P. 755-758.
112. Lee K.B., Parbrook P.J., Wang T., Ranalli F., Martin T., Balmer R.S., Wallis D.J. Optical investigation of exciton localization in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ //*Journal of Applied Physics*, 2007, Vol. 101, No. 5, P. 053513.
113. Reshchikov M.A., Morkoç H. Luminescence properties of defects in GaN//*J. Appl. Phys.*, P. 96.
114. Efros A.L., Efros A.L. Interband absorption of light in a semiconductor sphere//*SPIE milestone series*, 2005, Vol. 180, P. 71-74.
115. Wei G., Czaplewski D.A., Lenferink E.J., Stanev T.K., Jung I.W., Stern N.P. Size-tunable Lateral Confinement in Monolayer Semiconductors//*Scientific Reports*, 2017, Vol. 7, No. 1, P. 3324.
116. Hopfield J.J., Thomas D.G. Theoretical and Experimental Effects of Spatial Dispersion on the Optical Properties of Crystals//*Physical Review*, 1963, Vol. 132, No. 2, P. 563-572.
117. Ezaki T., Mori N., Hamaguchi C. Electronic structures in circular, elliptic, and triangular quantum dots//*Physical Review B*, 1997, Vol. 56, No. 11, P. 6428-6431.
118. Karin T., Linpeng X., Glazov M.M., Durnev M.V., Ivchenko E.L., Harvey S., Rai A.K., Ludwig A., Wieck A.D., Fu K.-M.C. Giant permanent dipole moment of two-dimensional excitons bound to a single stacking fault//*Physical Review B*, 2016, Vol. 94, No. 4, P. 041201.
119. Lawn B.R., Evans A.G., Marshall D.B. Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System//*Journal of the American Ceramic Society*, 1980, Vol. 63, Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics, No. 9-10, P. 574-581.
120. Schneider G.A., Heyer V. Influence of the Electric Field on Vickers Indentation Crack Growth in BaTiO_3 , 1999, No. 19, P. 1299-1306.
121. Negrii V.D., Osipyan Yu.A., Lomak N.V. Dislocation Structure and Motion in CdS Crystals//*Physica Status Solidi (a)*, 1991, Vol. 126, No. 1, P. 49-61.

122. Negrii V.D. Dynamic and optical properties of screw dislocations introduced by plastic deformation of CdS crystals at 77-4.2 K//Journal of Crystal Growth, 1992, Vol. 117, No. 1-4, P. 672-676.
123. Zhang M., Zhou T.F., Zhang Y.M., Li B., Zheng S.N., Huang J., Sun Y.P., Ren G.Q., Wang J.F., Xu K., Yang H. The bound states of Fe impurity in wurtzite GaN//Applied Physics Letters, 2012, Vol. 100, No. 4, P. 041904.
124. P. B. Hirsch, A. Howie and M. J. Whelan A kinematical theory of diffraction contrast of electron transmission microscope images of dislocations and other defects//Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1960, Vol. 252, No. 1017, P. 499-529.
125. Belabbas I., Akli Belkhir M., Lee Y.H., Béré A., Ruterana P., Chen J., Nouet G. Atomic structure and energy of threading screw dislocations in wurtzite GaN//physica status solidi (c), 2005, Vol. 2, No. 7, P. 2492-2495.
126. Wessel K., Alexander H. On the mobility of partial dislocations in silicon//Philosophical Magazine, 1977, Vol. 35, No. 6, P. 1523-1536.
127. Kavouras P., Ratschinski I., Dimitrakopoulos G.P., Leipner H.S., Komninou P., Leibiger G., Habel F. Deformation and fracture in (0001) and (10-10) GaN single crystals//Materials Science and Technology, 2018, Vol. 34, No. 13, P. 1531-1538.
128. Ishii R., Kaneta A., Funato M., Kawakami Y., Yamaguchi A.A. All deformation potentials in GaN determined by reflectance spectroscopy under uniaxial stress: Definite breakdown of the quasicubic approximation//Phys. Rev. B, 2010, Vol. 81, No. 15, P. 155202.