

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE

**Andris Voitkāns**

**Struktūra un fotofizikālie procesi 0D un  
1D InGaN kompozītu materiālos**

Promocijas darba kopsavilkums

Doktora grāda iegūšanai fizikā  
Apakšnozare: cietvielu fizika

Rīga, 2013

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika posmā no 2009. gada līdz 2013. gadam



Eiropas Sociālā fonda projekts "Atbalst doktora studijām Latvijas Universitātē" Nr.2009/0138/1DP/1.1.2.1.2/09/IPIA/VIAA/004

Darbs sastāv no ievada, trim nodaļām un literatūras saraksta.

Darba forma: disertācija.

Darba zinātniskais vadītājs: *Dr. hab. phys.* **Ivars Tāle**, vadošais pētnieks, Cietvielu fizikas institūts

Recenzenti:

1. *Dr. h. phys.* **Māris Knite**, direktors, Tehniskās fizikas institūts, RTU;
2. *Dr. Chem.* **Donāts Erts**, direktors, Ķīmiskās fizikas institūts, LU;
3. *Prof. Dr.* **Hans-Joachim Fitting**, profesors, Fizikas institūts, Rostokas Universitāte;

Promocijas darbs tiks aizstāvēts atklātā sesijā LU Fizikas, astronomijas un mehānikas specializētajā promocijas padomes sēdē 2014. gada 25. aprīlī. plkst. 14:00 Cietvielu fizikas institūtā Ķengaraga ielā 8, Rīgā.

Ar darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā, Kalpaka bulv. 4.

Darbs ir pieņemts LU Fizikas un astronomijas zinātnes nozares specializētās promocijas padomes sēdē 3. janvārī 2014. gadā.

Specializētās promocijas padomes priekšsēdētājs: *Dr. habil. phys.* **Linards Skuja**.

Specializētās promocijas padomes sekretāre **Laureta Buševica**.

# Anotācija

Šajā disertācijā tiek aprakstīti strukturālās un fotofizikālās MOCVD izaudzēto GaN nanovadu (NV) un InGaN kvantu punktu (KP) īpašības. Abos gadījumos ir parādīts, ka *ex-situ* RHEED mērījumi ir iespējami un sniedz kvalitatīvu informāciju par struktūru. Kombinācijā ar fotoluminiscenci un TEM metodēm, ir parādīts, ka ar nemetāliskā katalizatora VLS audzēto GaN NV īpašības, kas sintezēts uz GaN (0001) virsmas, atšķiras no tradicionāli iegūtajiem. Šinī gadījumā katalizators lokalizējas pie nanovadu pamatnes nevis tā galā un augšanas virziens ir atšķirīgs no kristalogrāfiskās c-ass, rezultātā iegūstot semipolārās NV struktūras.

Darba gaitā, ar Stranski-Krastnov augšanas metodi iegūto InGaN KP struktūrām, tiek noteikta izmēru robeža (pie 30 nm augstuma), zem kuras iespējams palielināt indija koncentrāciju virs 20%. Struktūrām, kas ir lielākas par noteikto sliekšni, novērojamas tipiskas InGaN plānās kārtiņas īpašības. Veicot RHEED mērījumus ievērots, ka augstas In koncentrācijas saturošā materiāla audzēšanas procesā pēc primāro kvantu punktu sintēzes (līdz 15 nm) sāk veidoties tīrs InN materiāls, bet atsegtai tīrai struktūrai novēro spēcīgi saspiesta heksagonālā režģa kristālisko struktūru, kas var būt par PL joslu paplašināšanās iemeslu līdz ar  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  stehiometriskā koeficienta  $x$  vērtības pieaugumu.

Nano-SIMS mērījumos uz MOCVD sintezētajām  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  struktūrām, ir iespējams izšķirt Ga un In sadalījuma funkciju uz virsmas, kas sniedz In/Ga attiecību atkarībā no struktūru izmēriem.

# Saturs

|  |            |
|--|------------|
| <b>Anotācija</b>                                     | <b>iii</b> |
| <b>Izmantotie saīsinājumi</b>                        | <b>vi</b>  |
| <b>Ievads</b>  | <b>1</b>   |
| Motivācija . . . . .                                 | 1          |
| Darba mērķis un uzdevumi . . . . .                   | 2          |
| Autora ieguldījums . . . . .                         | 2          |
| Darba zinātniskā novitāte . . . . .                  | 3          |
| <b>1. Literatūras apskats</b>                        | <b>4</b>   |
| 1.1. Gallija nitrīda struktūra . . . . .             | 4          |
| 1.1.1. MOCVD sintēze . . . . .                       | 5          |
| 1.1.2. GaN nanovadi . . . . .                        | 6          |
| 1.1.3. InGaN kvantu punkti . . . . .                 | 7          |
| 1.1.4. Nano-LED struktūras . . . . .                 | 7          |
| 1.2. Nanostruktūru analīzes metodes . . . . .        | 8          |
| 1.2.1. Optiskā spektroskopija . . . . .              | 8          |
| 1.2.2. Struktūras pētījumi ar RHEED . . . . .        | 9          |
| 1.2.3. Analīze ar nano-SIMS . . . . .                | 10         |
| <b>2. Rezultāti un diskusija</b>                     | <b>11</b>  |
| 2.1. GaN bufera sagatave . . . . .                   | 11         |
| 2.2. GaN nanovadu sintēze . . . . .                  | 12         |
| 2.2.1. Nesakārtotas GaN struktūras . . . . .         | 13         |
| 2.2.2. Sakārtotas GaN struktūras . . . . .           | 13         |
| 2.3. Nanovadu struktūru pētījumi ar RHEED . . . . .  | 16         |
| 2.3.1. Nesakārtotas GaN struktūras . . . . .         | 17         |
| 2.3.2. Sakārtotas GaN struktūras . . . . .           | 18         |
| 2.4. InGaN kvantu punktu sintēze . . . . .           | 19         |
| 2.5. InGaN fotoluminiscence . . . . .                | 20         |
| 2.5.1. Dinamika . . . . .                            | 20         |
| 2.5.2. Interpretācija . . . . .                      | 21         |
| 2.6. InGaN kvantu punktu struktūra . . . . .         | 22         |
| 2.7. InGaN struktūru pētījumi ar nano-SIMS . . . . . | 25         |
| <b>3. Secinājumi</b>                                 | <b>26</b>  |
| <b>4. Aizstāvamās tēzes</b>                          | <b>28</b>  |



**Literatūra**

**29**

# Saīsinājumi

|                 |   |
|-----------------|---|
| AFM             | Atomspēku mikroskops  |
| EDX             | Izklidēto rentgenstaru enerģijas spektroskopija             |
| IS              | Infrasarkanā gaisma   |
| KP              | Kvantu punkt -s/i   |
| $L_0, L_1, L_n$ | Laue zonas  |
| LED             | Gaismas diode   |
| MBE             | Molekulārā kūļa epitaksija                                  |
| MO              | Metālorganika   |
| MOCVD           | Metāl-organisko tvaiku ķīmiskā uzputināšana                 |
| MOVPE           | Metāl-organisko tvaiku ķīmiskā uzputināšana                 |
| nano-LED        | Nano izmēru LED   |
| nano-SIMS       | Augstas izšķirtspējas skenējošās jonu masas spektrometrijas |
| NV              | Nanovad-s/i   |
| PL              | Fotoluminiscence  |
| RF              | Rādiorefekvence   |
| RHEED           | Refleksijas augstas enerģijas elektronu difrakcija          |
| SEM             | Skenējošais elektronu mikroskops                            |
| SK              | Stranski-Krastanova augšana                                 |
| TEGa            | Trietilgallijs  |
| TEM             | Transmisijas elektronu mikroskops                           |
| TMGa            | Trimetilgallijs   |
| TMIn            | Trimetilindijs  |
| VLS             | Tvaiks-sķīds-ciets augšanas mehānisms                       |
| VSS             | Tvaiks-ciets-ciets augšanas mehānisms                       |
| XRD             | Rentgenstaru difrakcija                                     |
| ZOLZ            | Nultās kārtas Laue zona ( $L_0$ )                           |

# Ievads

## Motivācija

Pieprasījums pēc aizvien mazākām iekārtām un paaugstinātu efektivitāti liek zinātniekus meklēt risinājumus, kā samazināt esošos pusvadītāju elementu izmēru (skatīt gaismas elementu attīstības diagrammu). Līdz šim izmantojamās litogrāfijas metodes ir spējušas attaisnot tirgus prasības, bet tehnoloģija nav lietderīgi pielietojama nano izmēru gaismas elementu ražošanā. Risinājums slēpjas epitaksiāli audzēto nanokolonu struktūrās, kuras pakļautas katalizatoru pilienu sakārtojumam uz virsmas. Tvaika-šķīdru-cita (VLS) augšanas mehānismā tiek iegūti nanokristāli ar lielu diametra pret garumu attiecību, kas tipiski tiek dēvēti par nanovadiem (NV). Gaismas diodes (LED) struktūras, kas veidotas uz nanovadu bāzes (nano-LED) ir pārākas par tradicionālo plāno kārtiņu diodēm. Ir sagaidāms, ka pusvadītāju elementi, kas būvēti no defektiem brīviem nanovadiem, sniegs augstas efektivitātes kvantu iznākumu lietderīgai enerģijas pārnesei. NV kalpo kā ideāls elektrona transporta tunelis, kas efektīvi pārnes enerģiju uz gaismas diodes aktīvajā slānī saturošo kvantu punktu (KP) struktūrām. Konceptija "KP uz NV" iemieso daudz pozitīvas īpašības:

1. augstas mobilitātes lādēto daļiņu transports;
2. liels aktīvais laukums (nanovadu sienīņas);
3. maza Ožē elektronu izkliede (efektivitātes krišanās ar strāvas palielināšanos);
4. dabīga gaismas izvadīšana (nanovads kā gaismas vads);
5. iespējamas lētas pamatnes;
6. 30% mazāk soļu LED elementu izstrādes industrijā.

Pēdējā laikā tiek pievērsta pastiprināta uzmanība III grupas nitrīdu pusvadītāju elementiem. Veidojot pusvadītāju elementus uz AlN, GaN un InN bāzes iespējams regulēt aizliegtās zonas platumu plašā diapazonā, sākot ar dziļo ultravioleto (UV) un beidzot ar infrasarkanā (IS) rajonu. Daudzsološi ir InGaN savienojumi, kur gaismas elementu emisijas enerģiju iespējams izvēlēties rajonā no 6.2 – 0.7 eV, kā arī InN un GaN aizliegtās zonas nobīde stimulē caurumu un elektronu tunelēšanās varbūtību no GaN nanovadiem uz InGaN struktūrām [1]. Līdz šim  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  tika pielietots tikai UV gaismas diožu struktūrās dēļ ierobežojuma, ka kārtiņā indija koncentrācija nevar pārsniegt 13%. Pretējā gadījumā notiek indija segregācija, tas savienojas metāliska indija klasteros kārtiņās

iekšienē. Šo ierobežojumu ir iespējams pārkāpt, ja tiek veidotas kvantu punktu struktūras. Šādu augstas koncentrācijas indiju saturošo punktu sintēze notiek ar epitaksiālās Stranski-Kastranow (SK) audzēšanas metodi [2]. Metode ir veiksmīgi pielietota dažādās tradicionālās plāno kārtiņu iegūšanas iekārtās un parādīts, ka fotoluminiscences (PL) spektrs ir maināms visā redzamās gaismas diapazonā [3–6]. Ja šīs kārtiņas sagrupē vienu virs otras, veidojot multi kvantu punktu struktūru, ir iespējams radīt baltās gaismas elementu, kam nav nepieciešams gala fosforescējošais slānis. Šīs struktūras ir veidojamas uz nanovadu bāzes iegūstot augstas efektivitātes un jaudas nano-LED elementus.

## Darba mērķis un uzdevumi

Šī darba mērķis ir izpētīt nano-LED pamata elementus uz indija un gallija nitrīdu bāzes. Lai nākotnē spētu izstrādāt nano izmēru gaismas elementus, sākumā ir nepieciešams pilnveidot nanovadu un aktīvā slāņa ietilpstošo kvantu punktu sintēzi. Darbā tiek pētītas ar nemetāliska katalizatora audzēto GaN nanovadu optiskās un struktūru īpašības, izstrādāta augstas indija koncentrācijas saturošo  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  kvantu punktu sintēzes metodika un pielietotas netradicionālas metodes (RHEED, nano-SIMS) to fizikālo īpašību pētīšanā.

## Autora ieguldījums

**Publikācija I:** "Ex situ investigations of MOCVD-grown gallium nitride nanowires using reflection high energy electron diffraction." A. Voitkans, L. Dimitrocenko, P. Kulis, S. Bartling, I. Barke, K-H. Meiwes-Broer and I. Tale, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 23(1):012038, 2011 [7].

Autors ir veicis *ex-situ* RHEED mērījumus uz MOCVD audzētiem GaN nanovadiem, analizējis datus un uzrakstījis raksta tekstu.

**Publikācija II:** "Dynamics of exciton creation and decay processes in composition – disordered InGaN thin films.", L. Dimitrocenko, P. Kulis, A. Sarakovskis, I. Tale, and A. Voitkans, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 23(1):012001, 2011 [8]

Autors ir izstrādājis datu analīzes rīkus Wolfram Mathematica vidē un veicis daļu no eksperimentālo datu apstrādes.

**Publikācija III:** "Localization dynamics of exciton luminescence in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  epitaxial films." I. Tale, L. Dimitrocenko, P. Kulis, G. Marcins, A. Sarakovskis, and A. Voitkans, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 15:012059, 2010 [9].

Autors ir izstrādājis datu analīzes rīkus Wolfram Mathematica vidē un veicis daļu no eksperimentālo datu apstrādes.

**Publikācija IV:** "Growth temperature influence on the GaN nanowires grown by MOVPE technique." L. Dimitrocenko, K. Kundzins, A. Mishnev, I. Tale, A. Voitkans, and P. Kulis, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 23:012026, 2011 [10].

Autors ir sagatavojis katalizatora slāni GaN nanovadu audzēšanai, ir arī piedalījies teksta veidošanas procesā un tā rediģēšanā.

**Publikācija V:** "Size-dependent alignment of iron nanoparticles upon deposition onto W(110)." A. Kleibert, A. Voitkans, and K.-H. Meiwes-Broer, *Physical Review B*, 7:073412–073415, 2010 [11].

Autors ir samontējis eksperimentālo RHEED iekārtu, piedalījies visos rakstā aprakstītos eksperimentos, kā arī veicis pilnu datu analīzi un uzrakstījis algoritmus difrakcijas ainu simulācijām. Veicis daļu no teksta izstrādes un tā rediģēšanas.

**Publikācija VI:** "Reflection high energy electron diffraction as a tool in cluster deposition experiments." A. Kleibert, A. Voitkans, and K.-H. Meiwes-Broer, *Physica Status Solidi (B)*, 247:1048–1055, 2010 [12].

Autors ir samontējis eksperimentālo RHEED iekārtu, piedalījies visos rakstā aprakstītos eksperimentos, kā arī veicis pilnu datu analīzi un uzrakstījis algoritmus difrakcijas ainu simulācijām. Veicis daļu no teksta izstrādes un tā rediģēšanas.

## Darba zinātniskā novitāte

RHEED ir piemērota metode un sniedz kvalitatīvu informāciju arī ārpus-kameras MOCVD audzēto GaN nanovadu un InGaN kvantu punktu pētījumos. MOCVD audzētiem GaN nanovadiem ar LiF katalizatoru uz GaN (0001) virsmas novērotas daļējas nepolāru nanovadu fotoluminiscence īpašības un, izmantojot RHEED un TEM analīzi, konstatēts to iespējamais  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  augšanas virziens, pretēji kā tas būtu sagaidām metālliskā katalizatora gadījumā.

Pētītās InGaN KP struktūrām noteikta izmēru robeža (pie 30 nm augstuma), zem kuras iespējams palielināt indija koncentrāciju virs 20%. Struktūrām, kas ir lielākas par noteikto sliekšni, novērojamas tipiskas InGaN plāno kārtiņu īpašības. Ievērots, ka augstas In koncentrācijas saturošā materiāla audzēšanas procesā, pēc primāro kvantu punktu sintēzes (līdz 15 nm), sāk veidoties tīrs InN materiāls, kas vairs neiebūvējas kristāliskajā režģī, bet lokalizējas uz KP virsmas, izraisot iegūto paraugu PL intensitātes samazināšanos. Atsedzot augstas koncentrācijas InGaN kvantu punktu struktūru, RHEED mērījumos novēro spēcīgi saspiestu heksagonālo kristālisko struktūru c-ass virzienā, kas var būt par iemeslu PL joslu paplašināšanās efektam līdz ar  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  stehiometriskā koeficienta  $x$  vērtības pieaugumu.

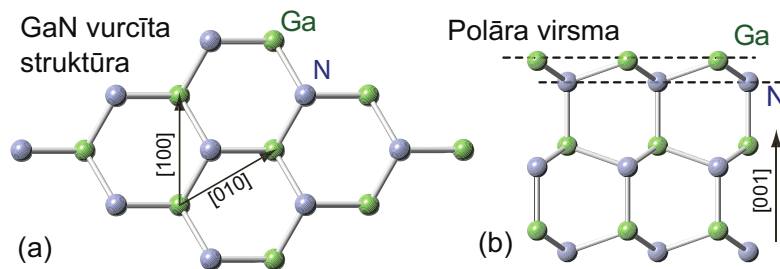
Pirmo reizi pielietota nano-SIMS tehnoloģija indija un gallija kompozīcijas pētījumos  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  punktu analīzē.

# 1 | Literatūras apskats

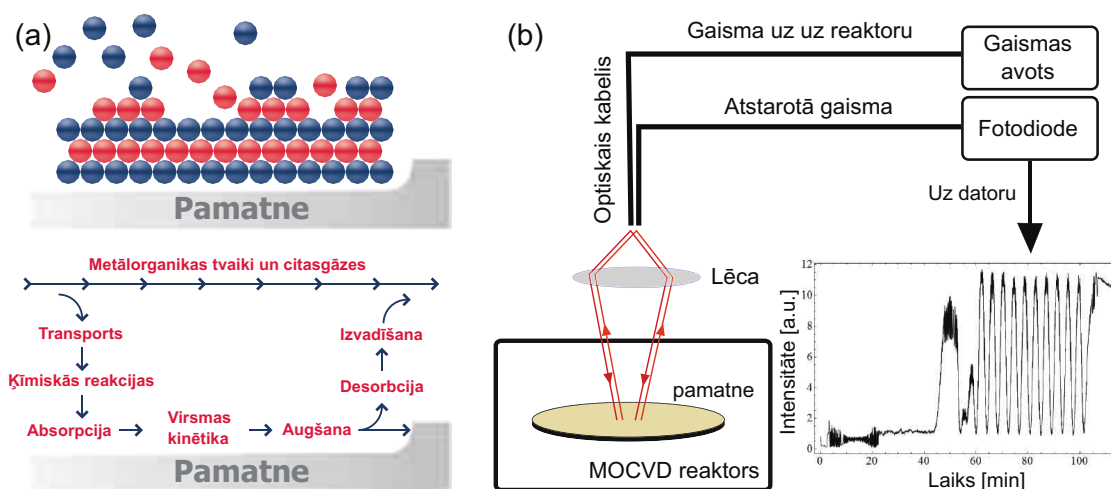
## 1.1. Gallija nitrīda struktūra

AlN, GaN un InN veido termiski un mehāniski stabilo vircīta kristālisko struktūru dēļ relatīvi mazā slāpekļa atoma salīdzinājumā ar III grupas elementiem. Plānām, uz (0001) safīra pamatnēm epitaksiāli audzētām kārtiņām šī struktūra arī saglabājas, pretēji kā tas ir ar GaAs(001), Si(001) un MgO pamatnēm, kur III grupas nitrīdiem tiek uzspiestas kubiskā ZnS (sfalerīta) struktūra [13, 14]. Šinī gadījumā vircīta struktūras veidošanās tiek nomākta dēļ pamatnes kristalogrāfiskās struktūras. Mazi sfalerīta struktūras iekļāvumi ir iespējami arī uz safīra audzētām zemās temperatūras GaN plānām kārtiņām [15]. Tā kā tipiski nitrīdu augšana notiek  $c$  ass virzienā, plāno kārtiņu virsmai ir iespējamās divas polarizācijas, kur virsējo slāni veido vai nu slāpekļa, vai arī III-grupas atoms (1.1. att.). Iznākumu var kontrolēt ar zemās temperatūras nukleācijas slāņa biezumu. Tipiskai, N-polārās GaN plānas kārtiņas ir ar izteikti raupju virsmu un nav piemērotas pusvadītāju elementu izstrādei.

Ne ideāls, bet ar piemītošām lieliskām īpašībām, šobrīd arī visbiežāk izmantotais materiāls, ir safīrs (0001). Kristalogrāfiskā struktūra ir līdzīga kā GaN, ar izņēmumu, ka šis ir nepolārs materiāls ar mazāku dislokāciju koncentrāciju  $(1 - 10) \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$  rajonā. Tā kā  $\text{Al}_2\text{O}_3$  termiskās izplešanās koeficients ir lielāks nekā GaN, tad augstas temperatūras apstākļos uzklātajām plānajām kārtiņām ir raksturīgs palielināts biaksiālais mehāniskais spriegums. Tām ir maza termiskā vadītspēja, tāpēc lieljaudas elementu izstrādē tām ir jāuzklāj biežāks bufera slānis, lai būtu labāka siltuma aizvadišana. Safīra pamatne ir labs izolators un nevar tikt izmantots kontaktu uznešanai. Plāno kārtiņu sintēzē ir nepieciešams zemas temperatūras nukleācijas slānis, lai kompensētu kristalogrāfisko konstanšu



1.1. att. GaN vircīta struktūras (a)  $c$  plaknes simetrija un (b) planārs skats, kas atēlo virsmas polaritāti.



1.2. att. MOCVD plānās kārtiņas sintēzes process (a), interferences ainu uzņemšana, izmantojot lēcu un lāzera sistēmu (b).

nesakritība 13% apjomā. Plašāks apraksts par izmantojamām pamatnēm GaN epitaksijā ir pieejams šeit [16].

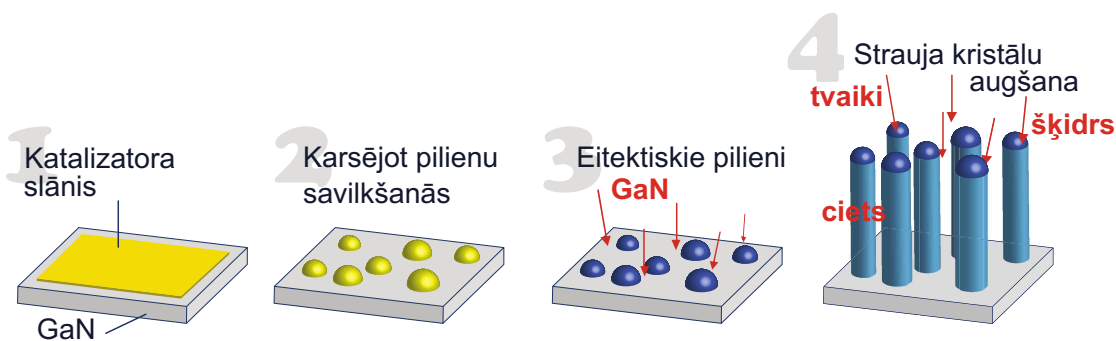
### 1.1.1. MOCVD sintēze

Metāl-organisko tvaiku ķīmiskā uzputināšana (MOCVD) ir tvaiku epitaksijas metode, lai iegūtu kristāliskas vai polikristāliskas plānās kārtiņas. Atšķirībā no molekulārā stara epitaksijas (MBE), kristāliskās kārtiņas tiek iegūtas ķīmisko reakciju rezultātā, nevis ar termiskās uzputināšanas metodi. Process norisinās dažādu gāzu klātbūtnē pie zemiem spiedieniem. Šī metode tiek piemērota termiski metastabilu savienojumu iegūšanai un ir kļuvusi par vienu no galvenajiem rīkiem pusvadītāju elementu ražošanā.

Šī darba izstrādē ir pielietota AIXTRON MOCVD iekārta, kas paredzēta ne tikai 0D, 1D un 2D nitrīdu materiālu sintēzē, bet arī citu materiālu iegūšanai (piemēram, grafēns, silīcija nanovadi, utt.) Iekārtas uzbūvē ir izmantots auksto sienu kvarca reaktors, kam procesa laikā tiek pielietota ūdens dzesēšana. 2" pamatnes tiek novietotas reaktora iekšienē uz grafiņa bloka, kurš tiek karsēts ar indukcijas ģeneratora palīdzību. Šādā veidā tiek panākts, ka reakcija starp gāzēm notiek tikai tad, kad tās sasniedz karsto pamatnes virsmu (1.2.(a) att.).

Informāciju par procesa norises dinamiku iespējams iegūt, uzņemot interferences ainu, ko rada augošā plānā kārtiņa uz pamatnes virsmas. Tā kā  $\text{Al}_2\text{O}_3$  virsmas atstarošanas spēja ir krietni mazāka nekā GaN, interferences ainā var viegli izšķirt procesa sākumu, nukleācijas slāņa kvalitāti un bufera slāņa biezumu (1.2.(b) att.).

Iepriekšējo pētījumu rezultātos parādīts, ka ar šo iekārtu ir iespējams izaudzēt augstas kvalitātes LED. Diode, iegūta uz safīra pamatnes, kas sastāv no InGaN/AlGaIn plāno kārtiņu struktūrām, dodot emisijas spektru ar maksimumu 382 nm rajonā [17]. Ir veikti pirmie soļi nano-LED izstrādei un veiksmīgi sintezēti GaN nanovadi [10].



1.3. att. Nanovadu VLS augšanas mehānisms, izmantojot katalizatora materiāla materiāli, zem eitektiskiem pilieniem.

### 1.1.2. GaN nanovadi

Kā minēts darba sākumā energoefektīvu pusvadītāju struktūras ir jāveido nanoizmēru skalā, par pamatu izvēloties nanopilāru vai nanovadu struktūras. Ideālā variantā tas ir homogēni sakārtotu kristālisko struktūru masīvs, uz kura bāzes var būvēt pārējos pusvadītāju elementa sastāvdaļas. Tipiski NV sintēze notiek ar tvaiku-šķidra-cieta (VLS) vai tvaika-cieta-cieta (VSS) mehānisma palīdzību, kur metāliskie pilieni tiek izmantoti kā katalizators kristāla augšanai. Procesa sākumā parauga virsma tiek noklāta ar katalizatora plāno kārtiņu (1.3.(1) att.). Kad paraugs ievietots reaktorā un temperatūra tanī ir palielināta virs katalizatora kušanas temperatūras, tas savelkas pilienos (1.3.(2) att.), kuru izmērus var regulēt ar kārtiņas sākotnējo biezumu. Nanovadu izejmateriāls tiek strauji absorbēts uz pilienu virsmas un difūzijas procesā iešķīst katalizatorā. Izveidotā šķīduma kušanas temperatūra samazinās, līdz tiek sasniegts eitektiskais punkts (1.3.(3) att.). Tālāk materiāla koncentrācija pilienā nevar palielināties un tas tiek pārnest uz pārsātinātā šķīduma kontakta virsmu ar materiāla pamatni, kā rezultātā sāk augt kristāls (1.3.(4) att.). Iegūtā nanovada diametrs ir atkarīgs no daļiņas sākotnējiem izmēriem, kur minimums ir noteikts ar termodinamisko šķīduma mazākā piliena ierobežojumu.

Arī uz mums pieejamās AIXTRON MOCVD iekārtas ir veikti mēģinājumi iegūt GaN nanovadus izmantojot Au katalizatoru, bet darba laikā tika novērots, ka šis process ir nestabils, ar vāju atkārtojamības pakāpi, kas varētu būt skaidrojams ar slāpekļa zemo šķīdību zeltā [18]. Pie līdzīgiem secinājumiem ir nonākušas arī citas zinātnieku grupas, kas nav novērojušas GaN nanovadu augšanu, izmantojot metālisko Au katalizatoru [19, 20]. Drīz, pēc šo secinājumu izdarīšanas, tika meklēti principiāli alternatīvi risinājumi, un jau drīzumā izdevās sintezēt nanovadus izmantojot nemetālisko LiF kā katalizatoru [10], kuru strukturālās un optiskās īpašības tika pētītas šī darba ietvaros un aprakstītas nākamajā nodaļā. Līdz šim NV audzēšanā nav izmantoti nemetāliski katalizatori, lai arī ir zināms fakts, ka LiF un Li<sub>3</sub>N šķīdina GaN pie zemām temperatūrām. Šo efektu izmanto arī GaN kristālu audzēšanā, kas samazina procesa temperatūru līdz 760 °C [21].





1.4. att. Kvantu punktu SK augšanas uz GaN bufera dislokācijām

### 1.1.3. InGaN kvantu punkti

Ja  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  kristalogrāfiskā konstante  $x > 0.05$ , tad materiāls uz GaN bufera slāņa veido kvantu punktu struktūru pēc SK mehānisma. Šādu struktūru materiālos zonas platums ir manāms visā diapazonā 6.2 – 0.7 eV.

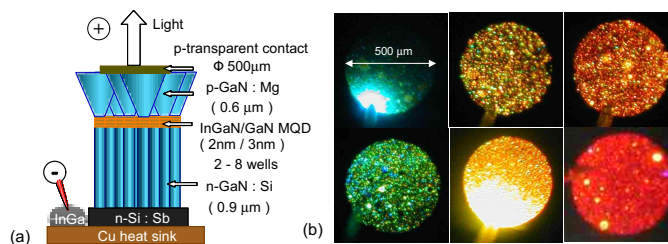
Pēc homogēnā slapinošā slāņa uznesšanas 1 – 2 nm biezumā (skat. 1.4. att.), InGaN savelkas pilienos, lai samazinātu virsmas enerģiju, un lokalizējas uz virsmas dislokācijām [22–24]. Indija koncentrācija kvantu punktos var tikt regulēta ar izejmateriāla daudzumu reaktorā un izvēlēto procesa temperatūru. Pie temperatūrām virs 700 °C indijs pilnībā neiestrādājas punktu kristāliskajā struktūrā, bet, samazinot procesa temperatūru, In koncentrācija piesātinās un tuvojas gāzes fāzes TMI<sub>n</sub> un TMGa molārai attiecībai. Tādā veidā ir sasniegta 70% robeža, ko apraksta fotoluminiscences (PL) pīķis 535 nm rajonā kvantu disku un 558 nm KP gadījumā [24, 25].

InGaN kvantu punktu sistēma kalpo kā izcilas lamatas, kur lādētās daļiņas tiek lokalizētas un to migrācija uz bez izstarojuma defektiem (dislokācijām) ir kavēta. Līdz ar to sagaidāma augstas efektivitātes luminiscence, ja KP koncentrācija tuvojas dislokāciju skaitam [22]. Viena slāņa KP skaits nav pietiekams efekta novērošanai, ir jāveido daudzslāņu KP struktūras, kur tilpuma vienībā nanostruktūru blīvums radikāli palielinās. Šādi veidoto struktūru luminiscences intensitāte palielinās vairākkārtīgi [26].

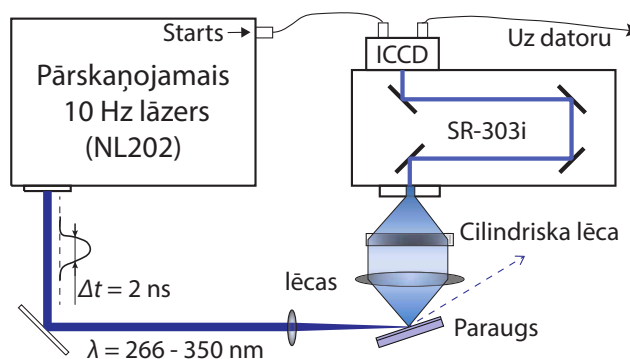
### 1.1.4. Nano-LED struktūras

Standarta diodē baltās gaismas iegūšanai tiek izmantots fosforescējošs slānis, ko ierosina ultravioletā LED gaisma. Šāda diode ir limitēta uz Stoksa zudumiem gaismas konversijā. Tādēļ, ja individuāla LED spētu spīdēt visā redzamās gaismas spektrā ar piemērotu emisijas profilu, baltās gaismas diodes būtu atbrīvotas no zudumiem un limitētās efektivitātes. Šādas diodes profilā ietilptu daudzslāņu  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  kvantu punktu struktūras. Atkarībā no indija koncentrācijas, katrs slānis dotu savas krāsas emisiju kopsummā radot balto gaismu. Lai arī mērķis izvirzīts jau sen, tikai pēdējos gados laboratorijā ir veiksmīgi izveidoti šādi pilnībā funkcionējoši nano-LED elementi. Lai tehnoloģija būtu ieviešama tirgū, vēl tikai jāatrod tehnoloģiski risinājumu tās izpildīšanai, kas galvenokārt reducējas uz MOCVD metodikas izstrādāšanu.

Piemēram, vienas no pirmajām nano-LED struktūrām ir iegūtas Sophias Universitātē (Tokija) 2007. gadā, profesora Kishino Katsumi vadībā [3]. Diodes struktūra tiek



1.5. att. nano-LED struktūra ar vertikāli stāvošiem n-GaN nanovadiem un multislāņu KP struktūrām augšpusē (a), mainot indiņa koncentrāciju  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  multi KP slānī, emisijas maksimums ir iegūstams visā redzamajā spektra rajonā (b).



1.6. att. Eksperimentālā iekārta PL spektru uzņemšanai

sintezēta uz n-Si(111) pamatnes izmantojot RF plazmas MBE (1.5.(a) att.). Struktūras pamatā tiek veidoti n-tipa GaN nanopilāri 0.9 μm augstumā uz kuriem uznes dažādas kompozīcijas InGa<sub>x</sub>N multislāņu kvantu punktus. Pie istabas temperatūras novērotā fotoluminiscences intensitāte vairāk kārtīgi pārsniedz tipiski plānās kārtiņās novēroto. Atkarībā no indiņa koncentrācijas PL emisijas maksimums tiek mainīts no 436 nm (zilās) līdz 614 nm (sarkanās) krāsas.

## 1.2. Nanostruktūru analīzes metodes

### 1.2.1. Optiskā spektroskopija

Eksperimentālā iekārta sastāv no lāzera (Ekspla NL202), difrakcijas monohromatoram (SR-303i), iStar ICCD kameras un datus reģistrējošā datora (1.6. att.). Lāzera ierosmes impulsu darba frekvence ir 10 Hz ar brīvi uzstādāmu viļņa garumu 266 – 350 nm diapazonā. Ar spoguļu un lēcas palīdzību gaismu fokusē uz pētāmā parauga virsmas. Izmantojot savācējlēcas un cilindriskās lēcas optisko sistēmu, punktvēda PL gaismas avots tiek izstiepts un fokusēts uz monohromatora spraugu. Izvērsto spektru nolasa ar ICCD kameras palīdzību un reģistrā datorā. Izmantojot iebūvēto laika nobīdes ģeneratoru, ar kameru ir iespējams uzkrāt statistiku par luminiscences attīstību laikā. Kinētikas uzņemšanas režīmā mērījuma starta signālu sūta lāzera kontroles modulis. Pēc iestatītās laika nobīdes ar piko sekunžu precizitāti kamera uzņem PL spektru, kur minimālais mērījuma

laiks ir 6 ns. Secīgi, palielinot laika nobīdi, iespējams sekot luminiscences attīstībai plašā laika diapazonā.

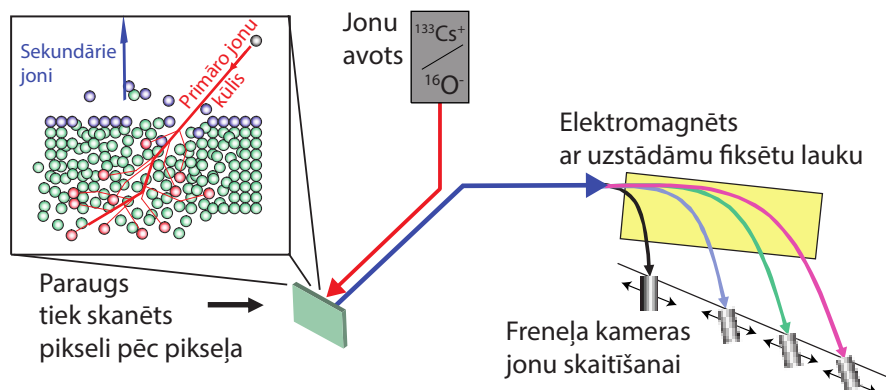
### 1.2.2. Struktūras pētījumi ar RHEED

Refleksijas augstas enerģijas elektronu difrakcijas (RHEED) iekārtā virsmas kristalogrāfiskās struktūras pētījumiem tiek izmantoti augstas enerģijas elektroni, sniedzot informāciju par augšējiem virsmas slāņiem. Kaut arī šī metode ir zināma kopš pagājušā gadsimta, tā ir ieguvusi atzinību arī mūsdienās un tiek plaši izmantota *in-situ* plāno kārtiņu augšanas kontrolē. Pavisam nesen tika parādīts, ka RHEED ir pielietojams arī kristālisko nanostruktūru, kas nav audzētas vakuuma kamerā, bet uznestas uz virsmas jau gatavā formā [11, 12]. Rezultātā tika iegūta informācija ne tikai par nanodaļiņu kristālisko struktūru (līdzīgi kā tas ir iespējams rentgenstaru difrakcijas (XRD) mērījumos), bet arī par to mijiedarbību ar virsmu.

Šī darba izstrādē izmantotā RHEED iekārta un analīzes pamatprincipi tika izstrādāti, autora maģistratūras laikā, Rostokas Universitātē, un aprakstīti maģistra darbā [27]. Iekārta pamatā sastāv no elektronu lielgabala, vakuuma kameras ar parauga turētāju un fluorescējošo ekrānu. Diferenciālās pumpēšanas sistēma nodrošina elektrona lielgabala darbību, sākot ar  $1 \times 10^{-11}$  mbar līdz  $1 \times 10^{-5}$  mbar spiedienam. Elektronu enerģija ir maināma plašā diapazonā 10 – 30 keV. Paraugš var tikt karsēts vakuuma kamerā līdz 500 °C.

Līdzīgi kā TEM iekārtā, arī RHEED eksperimentos elektronam ir pietiekami liela enerģija, lai izietu cauri materiālam, kura biezums nepārsniedz pāris desmitus nanometrus. Šinī gadījumā Laue vienādojums izpilda 3D inversā režģa nosacījumu un vienādojuma inversā režģa viktora trešais saskaitāmais pieņem diskrētas vērtības. Tagad, difrakcijas punkti pakļauti selekcijas principam un atkarīgi no izvēlēta krītošā stara viļņa vektora virziena. Ja paraugs tiek rotēts ap kristalogrāfisko asi, tad virsmas difrakcijā novēro nepārtrauktu punktu (Laue zonu) pārvietošanos uz ekrāna, bet tilpuma refleksijas pazūd un parādās fiksētās pozīcijās atkarībā no rotācijas leņķa. Galvenais nosacījums, lai signāls būtu detektējams, ir tāds, ka lielam skaitam elektronu ir jāpiedalās 3D difrakcijā, kas ir iespējams tikai pie liela pētāmo nanostruktūru skaita. Rezultātā, tikai epitaksiāli sakārtotu struktūru gadījumā ir iespējams izšķirt individuālās refleksijas.

Gadījumā, ja struktūra ir nesakārtota, katra individuālā elementa refleksija dod savu ieguldījumu kopējā difrakcijas ainā. Ir parādīts, ka visi iespējami Bragg pīķi orientējas fiksētos leņķiskos attālumos pret krītošo staru, veidojot riņķveida struktūras – tā dēvētos Debaja-Šērera gredzenus [28]. Difrakcijas konusa virsotne sakrīt ar Evalda sfēras virsotni, un centrālā ass ir paralēla ar  $\mathbf{k}_0$ . Kā rezultātā RHEED attēlos difrakcijas riņķi (Debaja-Šērera gredzeni) vienmēr ir centrēti uz tiešo, neizkliedēto elektronu punktu, un krišanas leņķis neietekmē pulvera difrakcijas ainu, pretēji kā tas ir virsmas gadījumā.



1.7. att. NanoSIMS eksperimentālās iekārtas principālā darbības shēma.

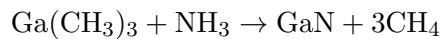
### 1.2.3. Analīze ar nano-SIMS

Cameca NanoSIMS 50 ir augstas tehnoloģijas cieto materiālu sastāva analīzes iekārta, kuras darbības pamatā ir skenējošā jonu masas spektrometrija (SIMS). Iekārta piemīt augsta elementu jutība (nepieciešami tikai 200 atomu signāla detektēšanai) un laterālā izšķiršana zem 100 nm. Līdzīgi kā SEM darbībā ar primāro jonu kūli no  $^{133}\text{Cs}^+$  vai  $^{16}\text{O}^-$ , avota virsma tiek skanēta pikseli pēc pikseļa (1.7. att.). Katrā punktā no parauga virsmas tiek izrauti un jonizēti atomi, kuri tiek novadīti uz pastāvīgā lauka elektromagnētu. Atkarībā no masas joni magnētiskā laukā noliecas un tālāk tiek uztverti Freneļa kamerās. Vienlaikus var detektēt līdz pat 8 izotopus, un katrs kadrs satur informāciju par vairāku elementu sadalījumu uz virsmas. Veicot secīgus mērījumus, ar katru skanēšanas reizi tiek noņemts aizvien vairāk un vairāk no pētāmās virsmas materiāla, un rezultātā tiek iegūts dziļuma profils – 3D topogrāfija. Katrs mērījums tiek veikts absolūtā koordināšu sistēmā attiecībā pret parauga zīmīgiem punktiem un ir savienojams ar citām metodēm, kas veiktas pirms un pēc analīzes.

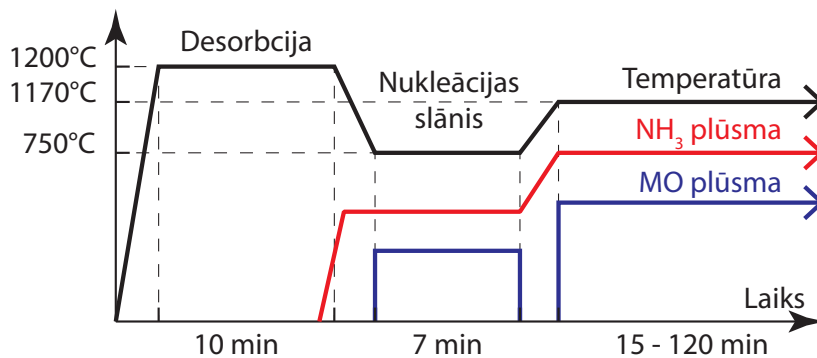
## 2 | Rezultāti un diskusija

### 2.1. GaN bufera sagatave

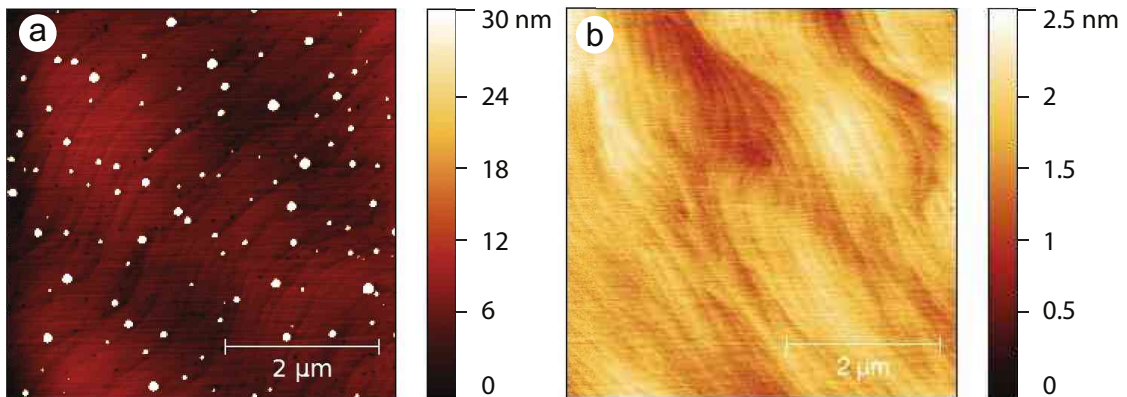
MOCVD sintēzē kvalitatīva GaN bufera slāņa pamatnes iegūšanai tiek izmantotas pulētas 2-vu collu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) pamatnes. Gallijs tiek iegūts no tīriem trimetilgallija (TMGa) vai trietilgallija (TEGa) metālorganiskiem (MO) savienojumiem, un slāpekļa avots ir amonjaks ( $\text{NH}_3$ ). Visu izejmateriālu tīrība nav mazāka par 2 ppb līmeni, kur reaktorā izmantojamās gāzveida vielas papildus tiek attīrītas, izmantojot pallādijs filtru sistēmu. Procesa laikā GaN materiāls veidojas III un V grupas elementu reakcijā pēc vienādojuma:



GaN bufera slāņa audzēšanas notiek pēc izstrādātas procedūras, kas parādīta 2.1. attēlā. Reaģentu transportu uz reaktoru nodrošina nesējgāze – ūdeņradis. Visa procesa laikā tiek uzturēts 100 mbar spiediens, kas sākas ar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pamatnes virsmas attīrīšanu, to izkarsējot 10 minūtes pie  $1200^\circ\text{C}$  temperatūras. Secīgi tiek veikta nitreditācija, virsmas bagātināšanās ar slāpekli, 7 min garumā  $\text{NH}_3$  atmosfērā. Pie  $500^\circ\text{C}$  temperatūras tiek uznestas pirmās zemās temperatūras (nukleācijas) GaN slānis. Ar šo brīdi sistēmā tiek uzturēta amonjaka un trimetilgallija elementu (V/III) molārā attiecība 2000 un  $\text{NH}_3$  padeve vairāk netiek pārtraukta, kas kompensē konstanto slāpekļa desorbciju no GaN materiāla pie augstās temperatūras. Laikā, kad reaktora temperatūra tiek paaugstināta



2.1. att. Tīpisks MOCVD process GaN bufera slāņa sagatavošanai



2.2. att. AFM mērijumi (a) GaN bufera slānim ar vienu un (b) diviem nukleācijas slāņiem

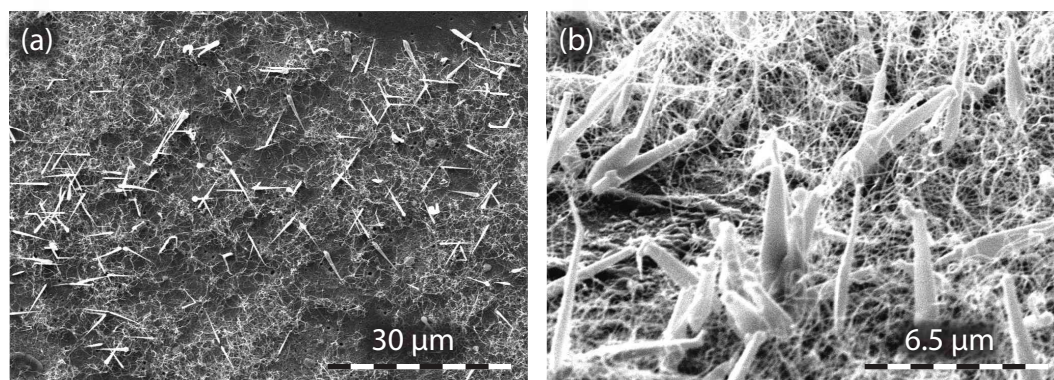
līdz 1170 °C, amorfais nukleācijas slānis rekrystalizējas, veidojot labu bāzi monokristāliskā GaN bufera slāņa sintēzi. Tā augšana sākas līdz ar TMGa plūsmas atjaunošanu. Tipiski 30 minūšu procesā iegūst 1.5 μm biezu slāni.

Slāņa kvalitātes kontrole notiek ar AFM un PL mērijumiem. Ir novērots, ka GaN buferis var pasliktināties ar laiku. To klāj nanokristāliskas struktūras, kas var traucēt tālākai procesa attīstībai (2.2.(a) att.). Līdzīgs efekts novērojams, ja slānī iestrādā silīcija piejaukumu n tipa vadāmības iegūšanai. Tas liek domāt, ka, GaN slāņa pasliktināšanās, saistīta ar reaktora tīrību, bet, pēc visu apkopes procedūru izpildīšanas, situācija nemainās. Ar laiku tika atrasts, ka audzējot otru bufera slāni uz pirmā, virsmas kvalitāte ievērojami uzlabojas. Process sākas ar plāna (>0.5 μm) pirmā bufera slāņa uznešanu, kam pa virsmu tiek sintezēts otrs nukleācijas un augstas temperatūras slānis. Šāda dubult-bufera struktūra efektīvi kompensē nekvalitatīvas pamatnes ieviestos dislokāciju iedīgļus, kas netiek nomāktas pirmajā nukleācijas slāņa augšanas laikā. Līdzīga procedūra tiek pielietota GaN kārtiņas virsmas dislokāciju skaita samazināšanai un, izmantojot AlN starpslāni, no plaisām brīvu GaN bufera iegūšanai uz Si pamatnēm [29, 30].

Šī darba ietvaros ir parādīts, ka dubult-bufera metodi var pielietot arī nekvalitatīvas pamatnes izmantošanas gadījumā, kur rezultātā izšķir tīru virsmu ar labi saskatāmiem atomāro plākšņu pakāpieniem (2.2.(b) att.). Rezultātā virsmas raupjums nepārsniedz dažus nanometrus un dislokāciju skaits ir  $(1 - 10) \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  rajonā. Par kārtiņas kvalitāti var spriest arī no PL spektriem, kur novēro spēcīgu GaN eksitona luminiscenci bez defektu, vai literatūrā dēvētās, dzeltenās josla klātbūtnes [31].

## 2.2. GaN nanovadu sintēze

Pēc GaN bufera slāņa sagatavošanas paraugs tiek nogādāts uz termiskās putināšanas iekārtu. Par katalizatora avotu tika izvēlēts tīrs kristāliskais LiF. Biezuma kontrole tiek veikta ar kvarca rezonatora palīdzību, un kārtiņas biezumu var iestatīt ar 0.5 Å precizitāti. Pēc LiF uznešanas, paraugs tiek atgriezts MOCVD iekārtā.



2.3. att. GaN nanovadu SEM attēls ar (a) 4350× un (b) 20000× lielu palielinājumu

Visu GaN nanovadu sintēze norisinās  $H_2$  atmosfērā, 300 mbar spiedienā un ar 50 V/III attiecību. Ir novērots, ka nanovadu augšana notiek temperatūras rajonā no 740 līdz 890 °C, kur labākie rezultāti ir iegūti pie 800 °C, kas, domājams, ir tuvs eitektiskā šķīduma veidošanās temperatūrai (salīdzinoši tīra LiF kušanas temperatūra ir 845 °C) [10]. Nanovadu augšana tipiski notiek ar 1 – 2  $\mu\text{m}/\text{min}$  lielu ātrumu, kas vairākkārtīgi pārsniedz GaN kārtiņas epitaksijas procesos novēroto, un norāda uz tipiska VLS augšanas mehānisma norisi.

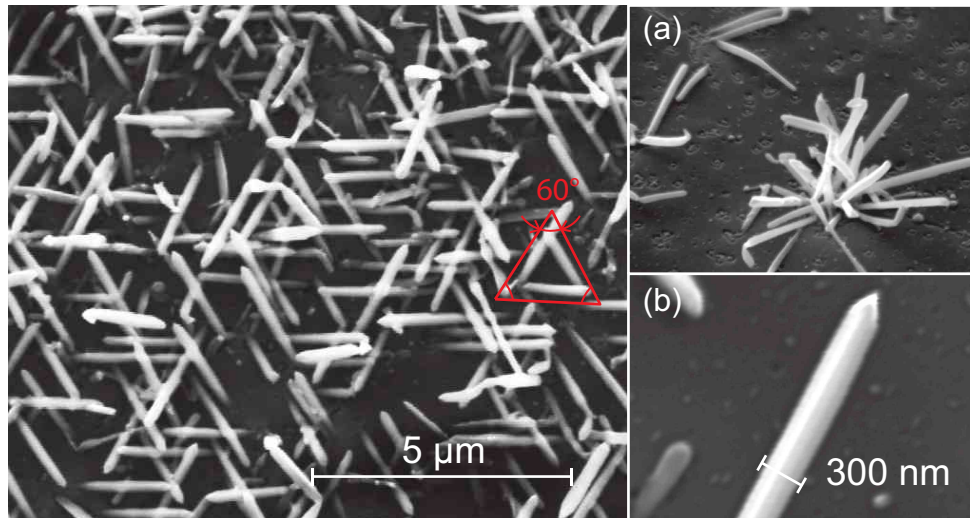
### 2.2.1. Nesakārtotas GaN struktūras

Novērots, ka iegūto nanovadu morfoloģiju (blīvumu, diametru un formu), var regulēt ne tikai izvēloties procesa temperatūru, bet arī mainot katalizatora biežumu. Viens no pirmajiem rezultātiem tika iegūts, izmantojot relatīvi ļoti biezu katalizatora slāni (rajonā virs 100 nm), kā rezultātā iegūti resnu un daudz tievu nanovadu kompozīcija, kā redzams SEM uzņēmumos pie 4350× un 20000× palielinājuma (2.3. att.). Tiek pieņemts, ka LiF slānis šķidrā stāvoklī veidojis lielus pilienus, kas kalpo par iedīgi 200 – 300 nm resniem nanovadiem, bet starptelpā veidojušās mazas struktūras, kas realizē tievo, 20 nm diametrā, nanovadu augšanu. Šinī eksperimentā vienlaikus tiek novēroti divi GaN nanovadu sintēzes mehānismi nemetāliska katalizatora gadījumā: ja pilienu izmēri ir lieli, process ir lēns, un vienlaicīgi VLS novēro epitaksiālo augšanu, kā rezultātā veidojas piramīd-veida struktūras; mazu pilienu gadījumā – process notiek ievērojami ātrāk, un nanovadiem nav novērojama laterālā augšana.

### 2.2.2. Sakārtotas GaN struktūras

Izvēloties plānāku katalizatora slāni ar biežumu 50 nm ir iespējams iegūt sakārtotas un uniformas GaN nanovadu struktūras. Šeit 2.4. attēlā redzami nanovadi ar diametru līdz 300 nm, kas audzēti 750 °C temperatūrā. Pie liela blīvuma tie savā starpā veido trijstūrveida formas (salīdzināšanai iezīmēts vienādmalu trijstūris 2.4.(a)) un auguši 60°





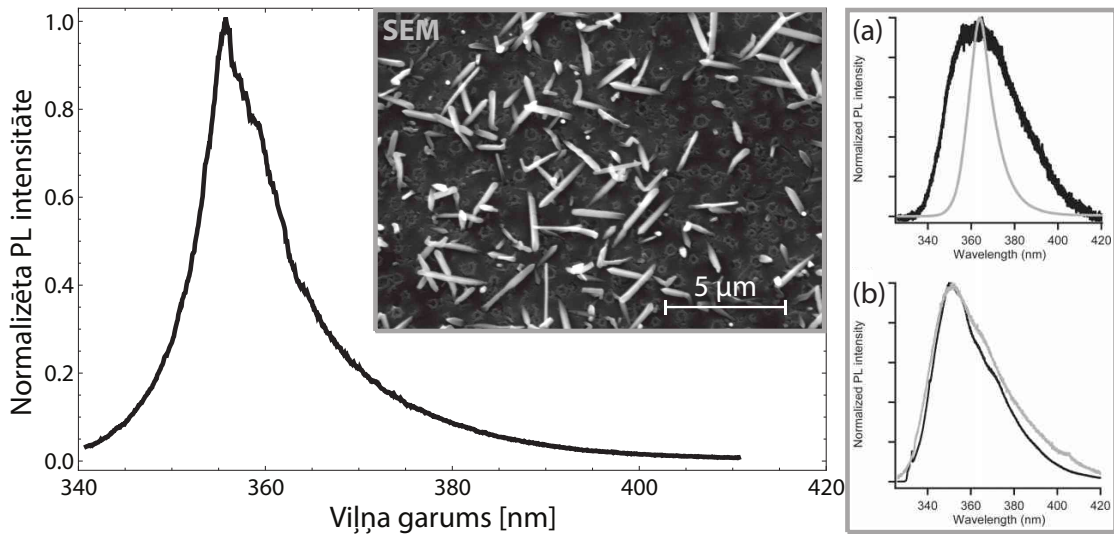
2.4. att. SEM attēls pie  $20k\times$  palielinājuma ar sakārtotu GaN nanovadu struktūru, tipiski  $60^\circ$  augšanas virzienu attiecību vienam pret otru, kas izcelts ar sarkanu trijstūri. Apakšējā stūrī nanovads pie  $162k\times$  palielinājumā.

leņķī attiecībā viens pret otru, līdzīgi kā uz iepriekšējā parauga (2.3. att.). Apskatot nanovadu  $162k\times$  palielinājumā redzama tā spicā virsotne – forma bez katalizatora piliena klātbūtnes (2.4.(c) att.). Līdz šim arī citos eksperimentos audzēto nanovadu galos nav atrastas katalizatora paliekas. Tas liek domāt, ka LiF gadījumā VLS augšana notiek no pamatnes puses, kur katalizators nezaudē kontaktu ar GaN virsmu. Bieži var novērot, ka GaN struktūras ir savā veidā sakusušas ar virsmu, un nav skaidri definējams to sākumpunkts (2.4.(b) attēlā, pozīcija ar mazu nanovadu koncentrāciju).

Viens no pirmajiem rādītājiem par GaN nanovadu kvalitāti ir spēcīga eksitona luminescences josla pie 365 nm, kas atbilst GaN zonas platumam 3.4 eV. Zīmīgi, ka līdz šim iegūtiem paraugiem vispār nav novērota vērā ņemama fotoluminescence, ierosinot ar lāzera gaismu virs zonas enerģijas. Tā kā nanovadi atrodas uz  $2\mu\text{m}$  GaN bufera slāņa, būtu sagaidāms, ka vismaz šis slānis tiktu ierosināts. Tā kā tas nenotiek, ir jādomā, ka augšanas procesā virsma paliek noklāta ar katalizatora materiālu, kas kavē tās ierosināšanu ar UV gaismu. Lai pārbaudītu šo pieņēmumu, ir veikti PL mērījumi arī tieši pēc LiF plāno kārtiņu uznešanas, pirms nanovadu audzēšanas procesa, kur arī netiek novērota GaN spīdēšana.

Situācijas uzlabošanai, pēc GaN struktūru iegūšanas, tie tika izkarsēti  $950^\circ\text{C}$  temperatūrā amonjaka atmosfērā. Rezultātā, SEM attēlos tiek novērotas izmaiņas nanovadu un virsmas (2.5.(SEM) att.) morfoloģijā. Daļa no materiāla ir nokodināta un GaN struktūras palikušas mazākas un uz virsma izšķir cirkulāras formas katalizatora paliekas. Tagad PL mērījumos novēro spēcīgu GaN eksitona luminescenci ar maksimumu pie 355 nm (3.49 eV). Luminescences joslas paplašināšanās tipiski tiek novērota nanovadu struktūrām un tiek skaidrota ar iestrādātiem punktveida defektiem vai stresa klātbūtni to struktūrā [32, 33]. Salīdzināšanai, pelēkā rāmīti 2.5. attēlā pievienoti citur iegūti PL spektri, kur attēloti (a) c-ass (maksimums pie 365 nm) un (b) a-ass (maksimums pie



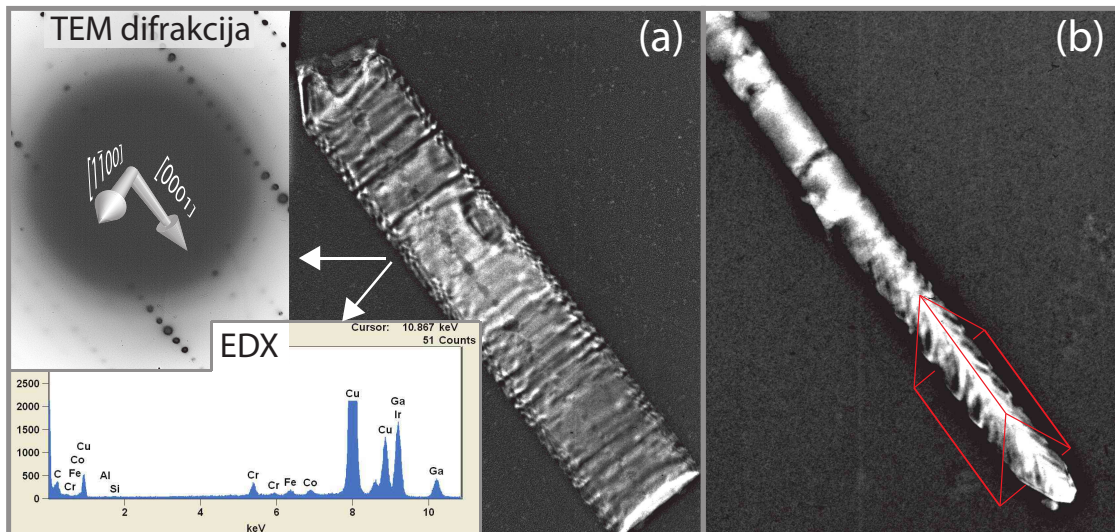


2.5. att. 950 °C temperatūrā,  $\text{NH}_3$  atmosfērā atlaidināto GaN nanovadu uzņemtais fotoluminescences spektrs, ar virsmas struktūras izmaiņām SEM attēlā. Pelēkā rāmī salīdzināšanai parādīti citur iegūti (a) c-ass un (b) a-ass virzienā augušu GaN nanovadu PL spektri [32].

350 nm) virzienā augušo nanovadu eksitonu luminiscences [32]. Zīmīgi, ka zilo nobīdi spektros novēro tikai nepolāro nanovadu gadījumā, kas tiek skaidrota ar virsmas īpatnībām. Kā rezultātā tā ir vairāk uzņēmīga oksidācijai un veidots  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  kalpo kā lamatas augstas enerģijas līmeņos foto-ierosinātiem enerģijas nesējiem. Šis fakts liek domāt, ka arī ar LiF katalizatoru sintezētie nanovadi veido nepolāras struktūras un to augšanas virziens tieši nesakrīt ar c-asi.

Lai pārliecinātos par iepriekš uzstādītajiem secinājumiem, iegūtie nanovadi tiek aplūkoti lielā palielinājumā transmisijas elektronu mikroskopā (TEM). Paraugu sagatavošanā, GaN struktūras no virsmas tiek pārnestas uz TEM paraugu turētāju – vara režģi ar plānu oglekļa membrānu. Procedūra sākas ar izopropilspirta pilienu uznesšanu uz vara režģa, tālāk ar skalpeļa galu parauga virsma tiek saudzīgi skrāpēta, un pieķērušās nanostruktūras tiek pārnestas uz pilienu. Pilienam nožūstot, nanovadi paliek uz parauga turētāja.

TEM mērījumiem tiek izmantota iekārta prof. KH Meiwes-Broer laboratorijā, Rostokas Universitātē Dr. Violas von Oeynhausenes vadībā. Tā kā pētāmie nanovadi ir ar relatīvi lielu diametru, analizē tiek izvēlēta maksimālā iekārtas elektronu enerģija – 200 keV, kas nodrošina transmisiju līdz 150 nm biežam slānim. Uz sagatavotā parauga tika atrasti divi nanovadi, kas atbilda šim kritērijam, kur mazākā nanovada (100 nm diametrā) gadījumā tika uzņemta TEM difrakcijas aina un EDX spektrs (2.6.(a) att.). Difrakcijas uzņemšanas laikā tika aizmirsts aizsegt tiešo elektronu staru un filmiņa tika pārgaismota, bet, apstrādājot attēlu, bija iespējams novākt lielāko daļu no fona. Atsegtā difrakcijas aina raksturo vūrčīta GaN kristalogrāfisko režģi ar mazā leņķī uz iekšu vērstu c-asi attiecībā pret nanovada augšanas virziena vektoru (2.6.(a) attēlā baltā bultā ar [0001] atzīmi). EDX spektrā apstiprinās Ga klātbūtne, bet N nav detektēts, kas,

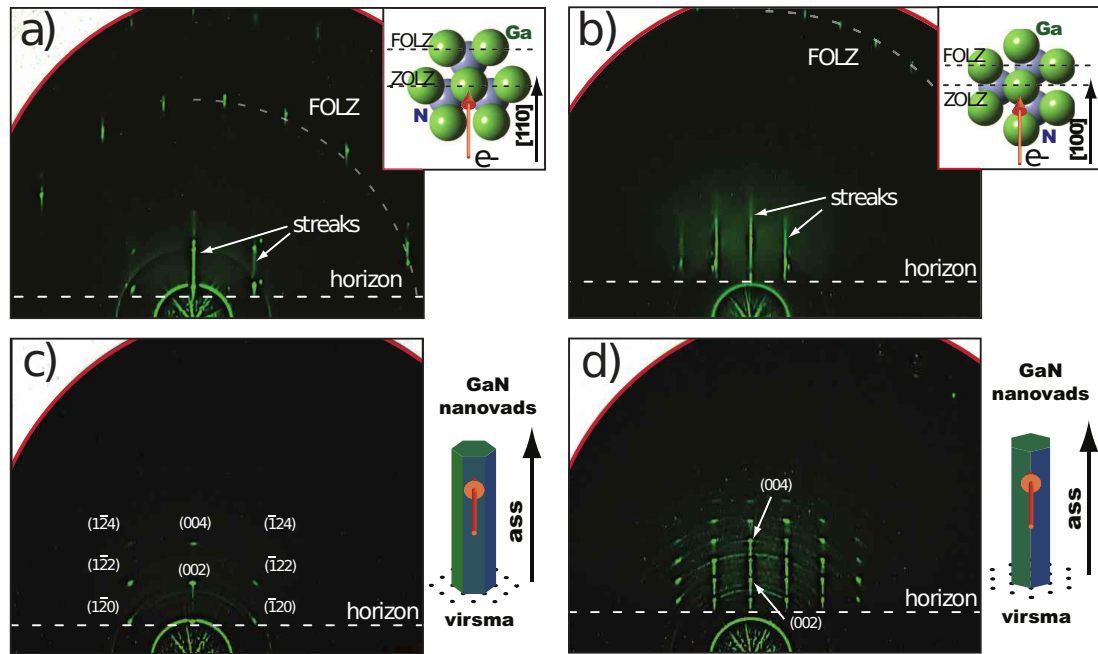


2.6. att. Divu nanovadu TEM uzņēmums: (a) diametrā – 100 nm, pa kreisi tā elektronu difrakcijas aina un EDX spektrs, (b) diametrā – 150 nm, tā galā izteikta trijstūrveida kārtaina forma, izcelta ar sarkanu rāmi.

domājams, ir dēļ iekārtas zemās jutības pret šo elementu. Augstais Cu un citu metālu signāls nāk no parauga turētāja materiāla. Otra nanovada diametrs tā galā ir zem 150 nm robežas, kur tā struktūra (2.6.(b) att.) kļūst redzama. Šeit nanovadam novēro trijstūrveida kārtainu formu, kas izcelta ar sarkanu rāmi. Līdzīgi kā SEM attēlos arī šī nanovada galā pie 90k× palielinājuma nav redzamas katalizatora paliekas.

### 2.3. Nanovadu struktūru pētījumi ar RHEED

GaN vircīta struktūras gadījuma (simetrijas grupa  $P6_3mc$ ) elementārā šūna satur 4 atomus, kur (0001) plakne veido heksagonālas simetrijas atomus. Virsmas analizē elektroni izpilda 2D Laue difrakcijas nosacījumu (skatīt 1.2.2. nodaļu) un visas iespējamās parauga rotācijas rada konstruktīvu izkliedi. Parasti struktūranalizē izvēlas augstas simetrijas virzienus, kur individuālās Laue zonas ir viegli izšķiramas. Pētāmā parauga gadījumā tās ir divas rotācijas, kur [110] un [100] sakrīt ar krītošā elektrona stara kūli (respektīvi, 2.7.(a,b) attēlos). Dēļ transportēšanas parauga virsma nav ideāli tīra, un RHEED attēliem novēro spēcīgu neelastīgi izkliedēto elektronu radīto fonu. Tādēļ, kontrasta palielināšanai un fona ietekmes mazināšanai, tiek pielietots Laplasa diferenciēšanas un secīgs Gausa konvolūcijas filtrs. Rezultātā straujas izmaiņas attēlā tiek pastiprinātas un izceltas, bet intensitātes gradienta nomākts [34]. Virsmas difrakcijas ainā garās izstieptās formas pie redzamības horizonta (ZOLZ) un difrakcija punktu formā pirmajā Laue zonā ir virsmas raupjuma rādītājs, kas tipiski nepārsniedz 50 Å robežu (AFM mērījumi). Izmantojot punktu pozīcijas un fiksējot kristalogrāfisko konstanti  $a = 3.2 \text{ \AA}$ , tiek noteikta attēla pikseļu attiecība pret inversās telpas attāluma vienību.

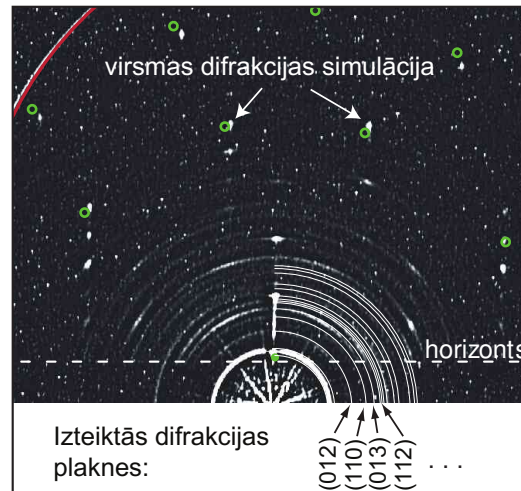


2.7. att. RHEED difrakcijas aina GaN (0001) virsmai (a,b) un kopā ar nanovadiem (c,d) gadījumā, ja krītošo elektroni atbilst (c)  $[1\bar{1}00]$  un (d)  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  GaN heksagonālā režģa virzienam. Augšējā grafika attēlo reālā režģa un apakšējā – nanovadu rotāciju, kur ar sarkano bultu atzīmēta krītošā elektronu stara virzienu.

### 2.3.1. Nesakārtotas GaN struktūras

Gadījumā, ja uz parauga virsmas atrodas nanovadi, daļa elektronu, ejot **cauri** materiālam, ir pakļauti 3D Laue difrakcijas nosacījumam. Tagad, rotējot paraugu, papildus tipiskai virsmas RHEED ainai novēro difrakcijas punktu parādīšanos un pazušānu. Lai atvieglotu datu analīzi, tiek izvēlētas augstas simetrijas virzieni ar labi definētu struktūru (2.7. (c,d) att.). Tā kā RHEED eksperimentā elektronu stars tiek projicēts uz virsmas  $1 - 5 \text{ mm}^2$  lielā laukumā, liels nanovadu skaits sniedz ieguldījumu difrakcijas ainas radīšanā. Ja nanovadi savā ir sakārtoti un to novietojums uz virsmas neizjauc savstarpējo kristāliskā režģa virzienu, difrakcijas ainā novēro intensīvus Brega pīķus. Līdzīga kā TEM difrakcijas mērījumos var izšķirt individuālās refleksijas un noteikt pētāmā materiāla kristalogrāfisko struktūru un orientāciju. Pie pamatnes  $[110]$  rotācijas krītošais elektronu stars atbilst  $[1\bar{1}00]$  virzienam (2.7.(c) att.) un  $[100]$  rotācijas – atbilst  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  virzienam (2.7.(d) att.) GaN heksagonālā režģī. Zīmīgi, ka rotācijas procesā saglabājas (002) un (004) refleksijas (attēlā norādītas ar baltām bultām), kas liecina par epitaksiāli sakārtotu GaN vurcīta struktūru uz parauga virsmas, kur c ass vērsta ārā no plaknes (skatīt ilustrāciju 2.7. (c) un (d) attēlā). Līdzīga aina ir novērotas *in-situ* RHEED mērījumos uz MBE audzētām, epitaksiāli sakārtotā nanovadu struktūrām [35, 36].

RHEED attēlos bez tilpuma difrakcijas punktiem, var izšķirt, ka ar tiem mijas vāji izteiktas riņķveida struktūras (2.7.(c,d) att.). Līdzīgi kā pulvera difrakcijā arī RHEED eksperimentos nesakārtotas struktūras rada Debaja-Šērera gredzenus, kam par iemeslu, šinī gadījumā, ir haotiski augušie tievie nanovadi (2.3. att.). Lai izceltu difrakcijas



2.8. att. Haotiski orientētu GaN nanovadi rada Debaja-Šērera difrakcijas gredzenu struktūru. Baltie pusriņķi attēlo teorētiski aprēķinātās pozīcijas un tukšie zaļie punkti – simulēto GaN (0001) difrakcijas ainu.

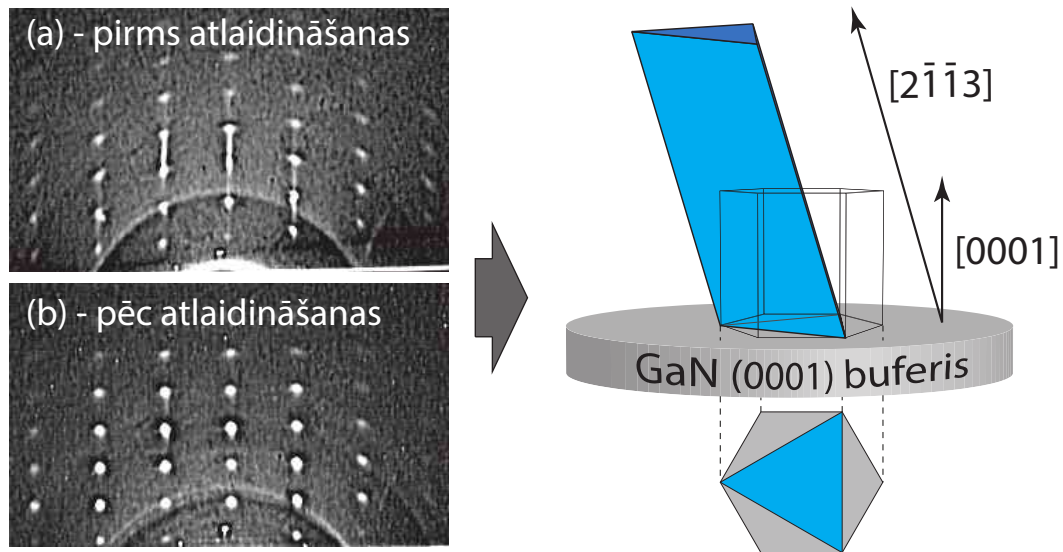
gredzenus, tiek izvēlēta parauga rotācija tālu no augstas simetrijas virziena (2.8. att.). Šeit tiek veikta GaN (0001) virsmas RHEED simulācija (aprēķināto punktu pozīcijas attēlotas kā tukši zaļi punkti) kombinācijā ar heksagonālās struktūras pulvera difrakcijas aprēķiniem (attēloti kā balti pusapļi). Var novērot labu sakritību ar eksperimentāli novērotiem datiem, kas liecina, ka tieviem nanovadiem piemīt relaksētu GaN vircīta struktūru. Līdzīgi novērojumi ir veikti arī uz šķībi sakritušiem nanovadiem, kas sintezēti ar MBE metodi [35], kur RHEED labi definētā inversā režģa struktūra tiek izjaukta un punkti tiek izstiepti puslokos.

Nodaļā atspoguļotie rezultāti pieejami arī autora publikācijā [7].

### 2.3.2. Sakārtotas GaN struktūras

Līdzīgi kā iepriekš aprakstītos mērījumos, RHEED analīze ir veikta uz sakārtotām GaN struktūrām (2.4. att.). Novērotā difrakcijas aina neatšķiras no iepriekšējo mērījumu rezultātiem un atkarībā no parauga rotācijas izšķir divas augstas simetrijas pozīcijas ar labi izteiktu struktūru. Punktu novietojums attiecībā pret GaN (0001) virsmas difrakciju liecina par relaksētu GaN vircīta struktūru ar *c*-asi vērstu ārā no virsmas (2.9.(a) att.). Tā kā uz parauga nanovadi ir orientēti slīpi pret virsmu, tas ir rādītājs, ka to augšana nenotiek [0001] virzienā, kā tas novērots nanovadu MOCVD sintēzē ar metālisku katalizatoru. Ņemot vērā, ka tie pieņem trijstūrveida formu (kā redzams TEM 2.6.(b) attēlā) un tiem piemīt nepolāriem nanovadiem līdzīgas īpašības (PL mērījumi 2.5.), tiek piedāvāts to iespējamais augšanas  $[2\bar{1}\bar{1}3]$  virziens (2.4. att.), kur nanovadam piemīt trijstūrveida forma un tie orientējas epitaksiāli uz GaN (0001) virsmas, savstarpēji veidojot  $60^\circ$ ielu leņķi.

Ir novērots, ka nanovadam augot virzienā, kas atšķiras no *c* vai *a* ass – tas veido neregulāras formas [37]. Līdzīgi, arī ar LiF katalizatoru iegūtie nanovadi izceļas ar savu



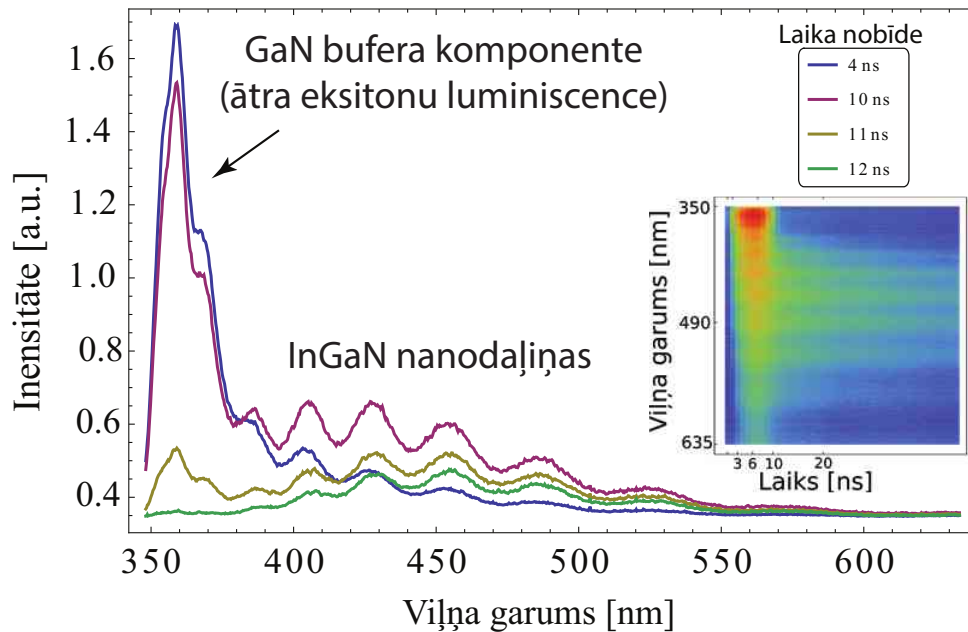
2.9. att. RHEED analīze uz sakārtotām trijstūrveida formas semipolārām GaN nanovadu struktūrām ar iespējamo  $[2\bar{1}\bar{1}3]$  augšanas virzienu. RHEED attēls ar elektrona kūli vērstu  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  virzienā (a) neizkarsēta un (b) RHEED kamerā izkarsētā parauga gadījumā.

slāņaino struktūru, kas ir nehomogēna kristāliskā režģa radītājs. Zīmīgi, ka tikai pēc to atlaidināšanas augstā temperatūrā tiem novēro eksitona luminiscenci. Viens skaidrojums ir tāds, ka  $\text{NH}_3$  atmosfērā tiek nokodināta LiF paliekas, kas var kavēt GaN ierosināšanu ar UV gaismu, bet tā kā EDX spektros netika atrastas ne Li vai F klātbūtne – šis ir mazs ticami. No otras puses, karsēšanas laikā, difūzijas ceļā nanovada struktūra pārkārtojas un iegūst enerģētiski izdevīgāku stāvokli, kas spējīga izraisīt spēcīgu fotoluminiscenci. Lai pārbaudītu pēdējo pieņēmumu, ievietotais paraugs RHEED kamerā tika karsēts pie  $500\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūras, vienlaikus uzņemot difrakcijas ainu. Kaut arī šī temperatūra ir krietni zemāka par to, kas izmantota atlaidināšanas procesā MOCVD kamerā, jau pēc pāris minūtēm novēroja vieglas difrakcijas ainas izmaiņas, kas pēc 30 min ieguva labi izteiktas aprises (2.9.(a) att.). Rezultātā difrakcijas punkti iegūst regulāru cirkulāru formu, un kopumā RHEED aina precīzi atspoguļo GaN  $(11\bar{2}0)$  a-plaknes inverso režģa struktūru. Novērotās izmaiņas liecina, ka jau pie relatīvi zemas temperatūras notiek struktūras pārkārtošanās, kas noved pie augstas kvalitātes semipolāru GaN nanovadu iegūšanas.

## 2.4. InGaN kvantu punktu sintēze

Uzreiz pēc bufera slāņa iegūšanas (Sadaļa 2.1.) proces netiek apstādināts, bet tālāk tiek turpināta InGaN kvantu punktu sintēze pēc SK audzēšanas mehānisma (apraksts 1.1.3. nodaļā), kur kā indija avots tiek izmantots trimetilindija (TMIn) organiskais savienojums. Tā kā InN kodināts ūdeņraža atmosfērā, pēc temperatūras iestatīšanas reaktorā, nesējgāze tiek nomainīta uz  $\text{N}_2$ . Lai kompensētu slāpekļa straujo desorbciju no kvantu





2.10. att. InGaN kvantu punktu fotoluminiscences spektra uzņēmums 4, 10, 11 un 12 ns pēc ierosinājuma ar 330 nm lāzera impulsu. Rāmī – nepārtraukta logaritmiskā intensitātes izmaiņa laika periodā no 0 līdz 100 ns.

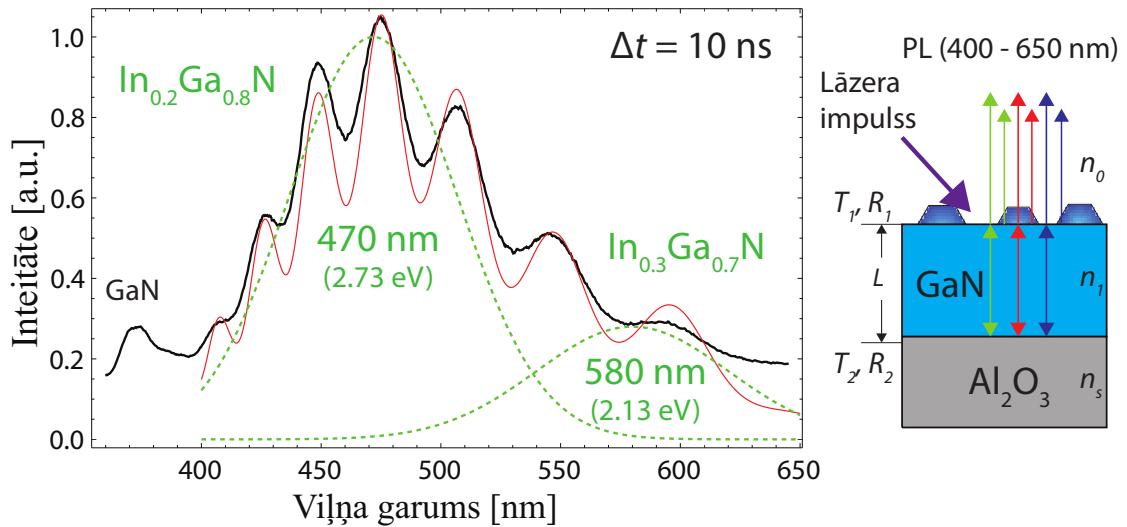
punktiem,  $\text{NH}_3$  tiek palaist ar maksimālo iespējamo plūsmu, un rezultējošā III/V attiecība ir ap 10000. Process norisinās pie konstanta 300 mbar spiediena. Tā kā mērķis ir iegūt ar indiju bagātus InGaN kvantu punktus, eksperimentos tiek izmantoti vienlaicīgi divi TMIn avoti sasniedzot maksimālo iekārtas In plūsmu 57  $\mu\text{mol}/\text{min}$ . Iegūtās struktūras tiek pētītas atkarība no temperatūra, 645 – 760 °C rajonā, sintēzes laika – no 5 s līdz 3 min un Ga plūsmas, kas iestādīta uz minimāli pļaujamās iekārtas robežas. TMGa avota gadījumā tā ir 20  $\mu\text{mol}/\text{min}$ , bet TEGa – 10  $\mu\text{mol}/\text{min}$ .

## 2.5. InGaN fotoluminiscence

Lai novērtētu indija koncentrāciju iegūtajās kvantu punktu struktūrās, tika veikti optiski stimulētās luminiscences mērījumi. Izmantojot izstrādātās empīriskas sakarības starp fotoluminiscencē novēroto maksimumu pozīcijām, In koncentrāciju un materiāla zonas platumu, var gūt labu priekšstatu par  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  stehiometriskā parametra  $x$  vērtībām [38–40].

### 2.5.1. Dinamika

Tā kā paraugs atrodas uz GaN bufera slāņa, visos PL mērījumos novēro spēcīgu GaN eksitonu luminiscenci, kas nereti traucē iegūt kvalitatīvu signālu no InGaN kvantu punktu struktūrām uz virsmas. Izmantojot pieejamo optisko sistēmu (1.2.1. nodaļa), ir iespējams veikt laikā nobīdītus mērījumus. Tā kā tīra GaN bufera slāņa eksitona spīdēšanas laiks ir pikosekunžu rajonā [9], bet InGaN kvantu punktu luminiscence aste pārsniedz 100 ns robežu (2.10. attēla iestarpinājumā, logaritmiskā skalā attēlotā PL



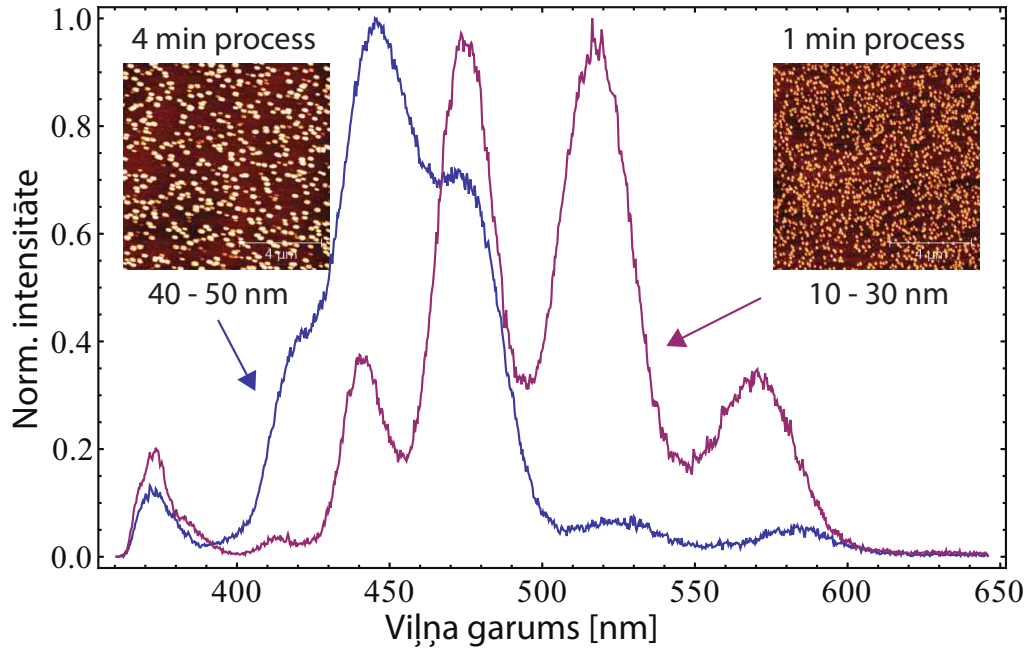
2.11. att. Pa kreisi, novērotā interferences efekta klātbūtne  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  kvantu punktu luminiscencē: melnā līkne – eksperimentālie dati ( $\Delta t = 10$  ns), raustītās zaļās līknes – kvantu punktu luminiscences joslas un sarkanā līkne – kopējā simulētā interferences aina. Pa labi, shematisks parauga Fabri-Pero interferometra analogs.

intensitātes izmaiņa laika periodā no 0 līdz 100 ns). Tādēļ nobīdot mērījuma sākuma pozīciju laikā, var daļēji vai pilnībā atbrīvoties no bufera ieguldījuma luminiscences spektros.

Dēļ signāla detektējošās ICCD kameras specifikācijas, spektru izšķiršana laikā ir ierobežota uz 5 ns redzamības logu, kas savukārt definē ātro kinētiku pīķu pus-platumu laika skalā. Šeit jāatzīmē, ka lāzera impulss tiek ģenerēts ar 6 ns aizkavēšanos un attiecīgi kinētiku laika skala ir nobīdīta. Kā arī katrs spektrs ir iegūts no vairāk kā 100 secīgu ekspozīciju summas. Kā piemērs, tipiska InGaN kvantu punktu fotoluminiscences attīstība laikā attēlota 2.10. attēlā, kur līknes raksturo PL momentuzņēmumus ar 4, 10, 11 un 12 ns laika nobīdi pret lāzera vadības bloka raidīto starta signāla. Var redzēt, ka jau pie  $\Delta t = 11$  ns, eksitonu luminiscences intensitāte ir praktiski nodzīsusī, bet signāls no kvantu punktiem samazinājies tikai par 80%. Turpmāk PL mērījumos tiek ieturēta laika nobīde virs 10 ns, kur vēl ir redzama maza daļa no GaN eksitonu luminiscences (2.10. att.). Laikā nobīdīto spektru priekšrocība ir tāda, ka ICCD kameras jutība var tikt palielināta neizraisot tās pārgaismošanu GaN eksitona luminiscences rajonā. Rezultātā iegūtie PL spektri ir ar labu signāla pret troksni attiecību.

### 2.5.2. Interpretācija

Tā kā pētāmo nanodaļiņu struktūras atrodas uz  $2\ \mu\text{m}$  bieza GaN slāņa, PL spektros novēro periodisku maksimumu, minimumu struktūru, kas saistītas ar ierosinātās gaismas interferenci bufera slānī (2.11. att.). Līdzīgi kā plāno kārtiņu luminiscencē [41], efekts var tikt aprakstīts izmantojot Fabri-Pero interferometra sistēmas analogu kā parādīts pa kreisi 2.11. attēlā. Atstarotās kopējā gaismas intensitātes  $I_r$  atkarība no viļņa garuma  $\lambda$  izsaka pēc vienādojuma:



2.12. att. Zilā līkne ataino PL spektru InGaN paraugam ar 4 min, bet sarkanā – 1 min augšanas laiku. Blakām, attiecīgo AFM  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  struktūru attēli ar kvantu punktiem augstumā līdz 50 nm un 30 nm

$$I_r = I_0 \left( 1 - \frac{1}{1 + 4F_r^2 \sin^2[2\pi n_1 L/\lambda]} \right), \quad (2.1)$$

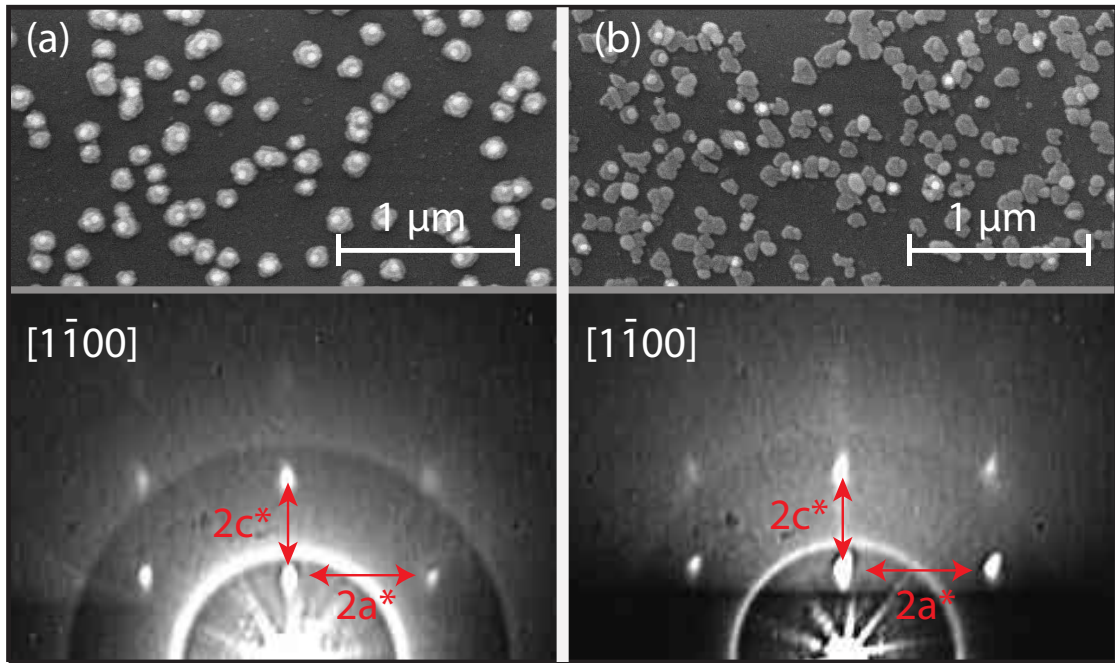
kur  $I_0$  ir kvantu punktu luminiscences intensitāte,  $F_r = \sqrt{R_1 R_2}/(1 - R_1 R_2)$  atkarīgs no safīra un GaN atstarošanās koeficienta,  $n_1$  – vides laušanas koeficients un  $L$  – kārtiņas biezums. (2.1.) vienādojumā  $I_0$  tiek aizstāts ar luminiscences centru profila vienādojumu.

Ievērojot laušanas koeficienta  $n_1$  atkarību no viļņa garuma, aprakstītais vienādojums (2.1.) labi sakrīt ar eksperimentos novēroto PL spektru formu (2.11. attēlā sarkanā līkne). Fiksējot parametra  $L = 2 \mu\text{m}$  vērtību, luminiscences joslu pozīcijas tiek noteiktas fiksējot divu Gausa līkņu parametrus, kas konkrētajā gadījumā atbilst 2.73 eV un 2.13 eV enerģijām (2.11. attēlā raustītās zaļās līknes). Novērtējot rezultātu var secināt, ka uz virsmas audzēšanas procesā ir iegūtas divas  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  un  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  atšķirīgas kvantu punktu struktūras.

## 2.6. InGaN kvantu punktu struktūra

Pie līdzīgiem apstākļiem uz esošās iekārtas iepriekš veiktos pētījumos secināts, ka indija koncentrācija InGaN plānajās kārtiņās nepārsniedz 20% atzīmi [8, 9]. Līdzīgi arī šinī darbā, pētot strukturālās izmaiņas atkarībā no sintēzes laika, tika novērots, ka liela izmēra kvantu punktu veidotajās struktūras (augstumā 30 – 40 nm indija iebūvēšanās kristāliskajā režģī apstājas pie minētās koncentrācijas. PL luminiscences spektros novērota krasa izmaiņa, ja kvantu punktu audzēšanas laiku samazina no 4 min uz 1 min



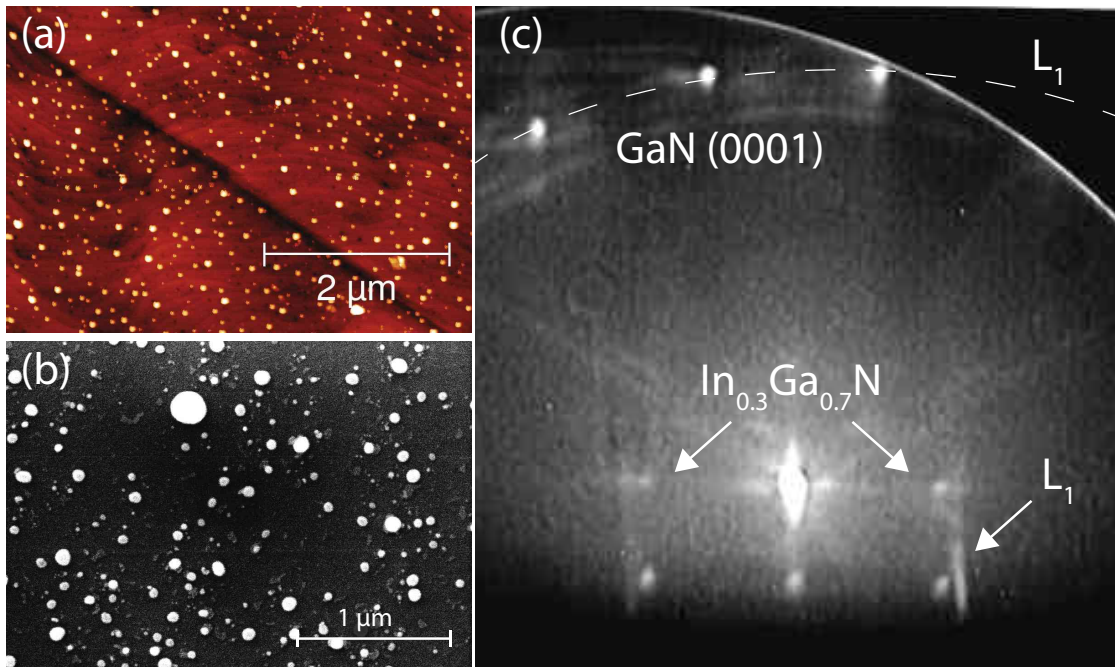


2.13. att. Augšpusē, iegūto kvantu struktūras  $100k\times$  palielinājumā un apakšā novērotā RHEED difrakcijas aina InGaN paraugam ar (a) 4 min un (b) 1 min sintēzes laiku.

kā redzams 2.12. attēlā, kur zilā līkne ataino PL spektru InGaN paraugam ar nanostrukturām augstumā līdz 50 nm, bet sarkanā – augstumā līdz 30 nm. Minēto paraugu AFM uzņēmumos ( $10 \times 10 \mu\text{m}$  laukumā) redzams, ka 1 min ilgā procesa laikā nanostrukturās ir blīvas, un to skaits tuvojas virsmas dislokāciju koncentrācijai, kas raksturīgs SK augšanas procesam (1.1.3. nodaļa). Pagarinot procesu, InGaN savelkas liela izmēra struktūrās, kur vēlamais kvantu efekts nedarbojas un paraugam sāk izpausties kārtiņās novērotās īpašības.

Neskatoties uz to, ka garāka procesa laikā tiek uzņemts vairāk materiāla uz parauga virsmas, pie īsākiem sintēzes laikiem (līdz ar to arī mazākām InGaN strukturām), ievērojami uzlabojas kvantu punktu spīdēšanas intensitāte, kaut arī netiek novērotas lielas izmaiņas PL spektru formā. Šī efekta skaidrojuma rašanai, tiek pievērsta pastiprināta uzmanība kvantu punktu struktūras pētījumiem. Apskatot parauga virsmu SEM mikroskopā  $100k\times$  lielā palielinājumā, var izšķirt individuālās nanostrukturā formas 2.13. attēla augšpusē paraugam ar (a) 4 min un (b) 1 min sintēzes laiku. Abos gadījumos redzamiem gaišiem punktiem atbilst augstas In koncentrācijas strukturām, kur salīdzinājumā GaN pamatnei novērojama tumša nokrāsa. Tas, vismaz, pirmā parauga gadījumā ir pretrunā ar novēroto PL ainu.

Izpētot InGaN KP kristālisko struktūru RHEED mērījumos, abos gadījumos 2.13. attēla apakšējās rāmjos novērojams vienāds difrakcijas punktu novietojums uz ekrāna. Pie parauga rotācijas, kur elektronu kūlis krīt  $[1\bar{1}00]$  virzienā, var tiešā veidā noteikt inversā režģa  $c^*$  un  $a^*$  vektoru vērtības (2.13. att. atzīmētas ar sarkanām bultiņām). Rezultātā, atrastās kristalogrāfiskās konstantes vērtības  $a = 3.54 \pm 0.05 \text{ \AA}$  un  $c = 5.71 \pm 0.1 \text{ \AA}$  atbilst tīra relaksēta heksagonāla InN vircīta struktūrai. Ņemot vērā PL mērījumus un to,



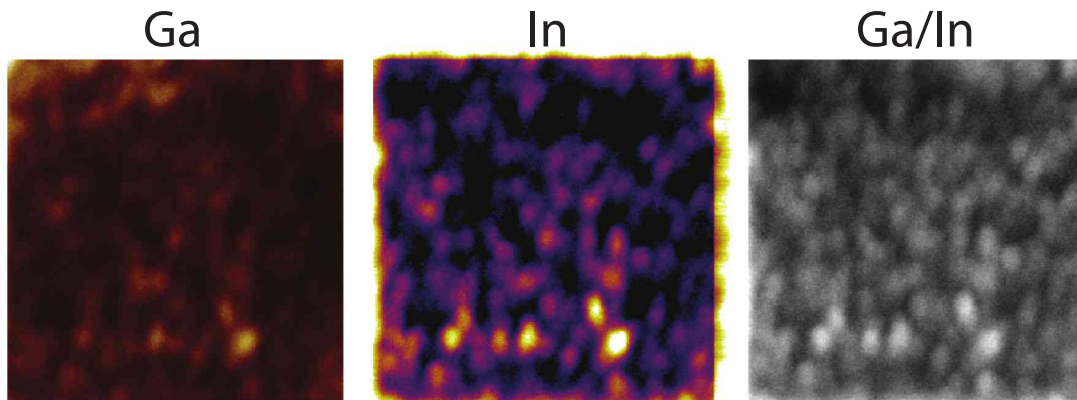
2.14. att.  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  kvantu punktu struktūras (a) AFM un (b) SEM un (c) RHEED uzņēmumos.

ka RHEED eksperimentos elektronu iespiešanās dziļums nepārsniedz pāris monoslāņus, var apgalvot to, ka InN lokalizēties tikai uz kvantu punktu virsmas.

Iegūto rezultātu galvenais secinājums ir tāds, ka augstas In koncentrācijas saturošā materiāla audzēšanas procesā, pēc primāro kvantu punktu sintēzes, sāk veidoties tīrs InN materiāls, kas vairs neiebūvējas kristāliskajā režģī, bet lokalizējas uz KP virsmas, izraisot iegūto paraugu PL intensitātes samazināšanos.

Kā novērtēts AFM mērījumos 2.14.(a) attēlā, tālāka augšanas laika samazinājums noved pie InGaN struktūrām ar vidējo augstumu zem 15 nm. Iegūtā parauga PL spektrs tika apspriests jau iepriekš 2.11. attēlā, kur izejot no luminiscence pīķu enerģijām, ir novērtēts, ka uz parauga virsmas ir sintezētās  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  un  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  kvantu punktu struktūras. Svarīgi atzīmēt, ka kopējais luminiscences signāls šinī gadījumā ir par kārtu spēcīgāks nekā pirmajiem paraugiem novērotais (skat. 2.12. att.). Aplūkojot iegūtās struktūrās lielākā palielinājumā SEM mikroskopā (2.14.(b) att.), var redzēt, ka InGaN KP forma ir salīdzinoši regulāra un atgādina iesaldētu pilienu struktūru, kas, salīdzinājumā ar 2.13. attēlā novēroto, varētu būt no InN klātbūtnes brīva.

Tā kā uzklātais materiāls vairs nenosedz visu virsmu RHEED mērījumos 2.14.(c) attēlā ir redzama arī GaN (0001) virsmas difrakcijas ieguldījums, kur izšķir pirmo un nulto Laue zonu (attēlā atzīmēts ar  $L_1$  un  $L_0$ ). Salīdzinājumā ar  $L_0$  zonas novietojumu, tilpuma kristāliskais režģis ir ar manāmi atšķirīgu kristalogrāfisko konstanti. Pēc difrakcijas punktu pozīcijām, reāla režģa bāzes vektoru vērtības ir  $a = 3.51 \pm 0.07 \text{ \AA}$  un  $c = 5.35 \pm 0.1 \text{ \AA}$ . Lai arī pēc Vēgarda likuma novērtētā  $c$  kristalogrāfiskā konstante atbilst 30% indija koncentrācijai [40],  $a$  konstantes vērtība drīzāk tuvojās InN struktūrās sagaidāmajam līmenim. Rezultātā, apstiprinās  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  kvantu punktu saspiesta



2.15. att. Nano-SIMS iegūtā InGaN struktūru In, Ga elementu un to attiecības sadalījums uz parauga virsmas ar 130 nm izšķiršanu  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  lielā laukumā vienībā.

heksagonālā struktūra, kas var būt par PL joslu paplašināšanās iemeslu augstas koncentrācijas indiju saturošajos kvantu punktos.

## 2.7. InGaN struktūru pētījumi ar nano-SIMS

Tā kā lielākā daļa darbā iegūto rezultātu ir balstīti uz netiešiem mērījumiem, tiek meklēti risinājumi indija saturošo kvantu punktu kompozīcijas noteikšanai tiešā veidā. Kā labs kandidāts šādu eksperimentu veikšanai ir nano-SIMS, bet, līdz šim, tā limitētā izšķiršanas spēja raisīja bažas par to, vai šī metode būs pielietojama uz maza izmēra kvantu punktiem.

2.15. attēlā atspoguļotajos mērījumu rezultāti, kas iegūti no parauga ar 1 min sintēzes laiku (salīdzināšanai skatīt 2.12. attēlā redzamo AFM struktūru). Šeit izšķir Ga, In un to attiecības sadalījums uz parauga virsmas ar 130 nm izšķiršanu  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  lielā laukumā vienībā. Visi attēli iegūti no sasummēta 200 sēriju signāla, kas satur informāciju par elementu vidējo sadalījumu visā kvantu punkta tilpumā. Tā kā attālumi starp iegūtajām struktūrām ir mazāki par 130 nm, tad mērījumos nevar izšķirt individuālos InGaN kvantu punktus, bet attēlos novēro izplūdušas detektēto elementu koncentrācijas pārejas. Neskatoties uz to, var novērot sakarību starp kvantu punktu izmēriem un tajos esošo indija un gallija elementu atomārām attiecībām. Kā secināts RHEED mērījumos, lielās KP struktūras ir pārsātinātas ar InN materiālu un nano-SIMS mērījumos parādās kā gaiši apgabali In/Ga elementu sadalījumā.

Šeit apstiprinās iepriekš novērotā  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  materiāla sintēzes dinamika, kur pārsniedzot konkrētu robežu InN materiāls sāk nosēsties uz primāri izaugušās augstas koncentrācijas kvantu punkta, veidojot ar indiju pārsātinātas nanostruktūras. Rezultātā var secināt, ka nano-SIMS ir perspektīva metode InGaN KP struktūru pētījumiem, un tās pielietojums tiks attīstīts arī turpmākajos darbos, līdzīgu uzdevumu veikšanai.

## 3 | Secinājumi

Turpinot iesākto darbu maģistratūras laikā, arī šī darba laikā netradicionālā RHEED analīzes metodika tiek attīstītā tālāk, un meklēti aizvien jauni tās pielietojumi dažādu struktūru pētījumos. Tādēļ, disertācijas izstrādei, metode ir pielietota arī MOCVD sintezētām GaN nanovadu un InGaN kvantu punktu strukturālo īpašību pētīšanai. Abos gadījumos ir parādīts, ka *ex-situ* RHEED mērījumi ir iespējami un sniedz kvalitatīvu informāciju par pētāmo materiālu struktūru.

Pirmo reizi veiktajos pētījumos uz VLS audzētiem GaN nanovadiem, kur par katalizatoru izmantots nemetāliskais materiāls. RHEED un TEM mērījumu sērijās noteiktas strukturālās īpašības, kas krasi atšķiras no tipiski, ar metālisko katalizatoru iegūtiem nanovadiem. Pirmkārt, šinī gadījumā katalizators lokalizējas pie nanovadu pamatnes nevis tā galā un, otrkārt, uz GaN (0001) virsmas to augšanas  $[2\bar{1}\bar{1}3]$  virziens atšķiras no kristalogrāfiskās c-ass, rezultātā iegūstot semipolāru NV struktūru, kas arī apstiprinās secīgos fotoluminiscences (PL) spektros. Turpinot iesākto, būtu nepieciešams veikt HRTEM mērījumus, lai dotu galēju apstiprinājumu iegūtajiem secinājumiem.

Tālākā darba gaitā, ar Stranski-Krastnov augšanas metodi iegūto InGaN KP struktūrām, tiek noteikta izmēru robeža (pie 30 nm augstuma), zem kuras iespējams palielināt indija koncentrāciju virs 20%. Struktūrām, kas ir lielākas par noteikto sliekšni, novērojamas tipiskas InGaN plānās kārtiņas īpašības. Veicot RHEED mērījumus ievērots, ka augstas In koncentrācijas saturošā materiāla audzēšanas procesā pēc primāro kvantu punktu sintēzes (līdz 15 nm) sāk veidoties tīrs InN materiāls, kas vairs neiebūvējas kristāliskajā režģī, bet lokalizējas uz KP virsmas, izraisot iegūto paraugu PL intensitātes samazināšanos. Izvairoties no InN uznešanas virs InGaN kvantu punktiem, tiek atsegta tā kristāliskā režģa struktūra, kas ir detektējama uz RHEED iekārtas. Rezultātā augstas koncentrācijas InGaN paraugiem novēro spēcīgi saspiesta heksagonālā režģa kristālisko struktūru, kas var būt par PL joslu paplašināšanās iemeslu līdz ar  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  stehiometriskā koeficienta  $x$  vērtības pieaugumu.

Tā kā lielākā daļa darbā iegūto rezultātu ir balstīti uz netiešiem mērījumiem, tika meklēti risinājumi indija saturošo kvantu punktu kompozīcijas noteikšanai tiešā veidā. Kā labs kandidāts šādu eksperimentu veikšanai ir nano-SIMS, bet, līdz šim, tā limitētā izšķiršanas spēja raisīja bažas par to, vai šī metode būs pielietojama uz maza izmēra kvantu punktiem. Bet darbā veikto nano-SIMS mērījumu atspoguļojumā uz MOCVD sintezētajām  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  struktūrām, parādīts, ka ir iespējams izšķirt Ga un In sadalījuma funkciju uz virsmas, kas sniedz In/Ga attiecību atkarībā no struktūru izmēriem.

Kopumā iegūto pētījumu rezultāti ir izmantojami tālākiem pētījumiem energoefektīvu gaismas elementu izstrādei, kuru pamatā ir p vai n tipa vadāmības dopēto GaN nanovadu un InGaN kvantu punktu kombinētās struktūras.

## 4 | Aizstāvamās tēzes

- RHEED ir piemērota metode un sniedz kvalitatīvu informāciju par kristalogrāfisko struktūru un epitaksiju ārpus-kameras MOCVD audzēto GaN nanovadu un InGaN kvantu punktu pētījumos.
- Pretēji, kā tas būtu sagaidāms metāliskā katalizatora gadījumā, MOCVD audzētiem GaN nanovadiem ar nemetālisku LiF katalizatoru uz GaN (0001) virsmas novērojams nestandarta augšanas mehānisms, secīgi, no apakšas uz augšu, kur katalizators saglabā kontaktu ar virsmu, rezultātā veidojot daļēji polāras struktūras.
- InGaN kompozītu materiālos notiek strauja indija koncentrācijas palielināšanās līdz ar daļiņu izmēru samazināšanos zem 30 nm. Kvantu punktu sintēze virs 15 nm, sāk veidoties tīrs InN materiāls, kas vairs neiebūvējas kristāliskajā režģī, bet lokalizējas uz kvantu punktu virsmas.
- MOCVD sintezēto  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  struktūru augstas izšķirtspējas skenējošās jonu masas spektrometrijas (nano-SIMS) mērījumos ir iespējams izšķirt Ga un In sadalījuma funkciju uz virsmas, kas tiešā veidā sniedz informāciju par In/Ga attiecību atkarībā no struktūru izmēriem.

# Literatūra

- [1] D. C. King, T. D. Veal, C. E. Kendrick, L. R. Bailey, S. M. Durbin, and C. F. McConville. InN/GaN valence band offset: High-resolution x-ray photoemission spectroscopy measurements. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 78(3):033308–033312, 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.78.033308.
- [2] K. Tachibana, T. Someya, and Y. Arakawa. Nanometer-scale InGaN self-assembled quantum dots grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 74(3):383–386, 1998. doi: 10.1063/1.123078.
- [3] A. Kikuchi, M. Tada, K. Miwa, and K. Kishino. Growth and characterization of InGaN/GaN nanocolumn LED. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 6129:612905, 2006. doi: 10.1117/12.647220.
- [4] W. Guo, A. Banerjee, P. Bhattacharya, and B. S. Ooi. InGaN/GaN disk-in-nanowire white light emitting diodes on (001) silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 98:193102–193104, 2011. doi: 10.1063/1.3588201.
- [5] A.-L. Bavecove, G. Tourbot, E. Pougeoise, J. Garcia, P. Gilet, F. Levy, B. André, G. Feuillet, B. Gayral, B. Daudin, and L. S. Dang. Gan-based nanowires: From nanometric-scale characterization to light emitting diodes. *Phys. Status Solidi A*, 207(6):1425–1427, 2010. doi: 10.1002/pssa.200983603.
- [6] Y. J. Hong, C. . Lee, A. Yoon, M. Kim, H. . Seong, H. J. Chung, C. Sone, Y. J. Park, and G. . Yi. Visible-color-tunable light-emitting diodes. *Advanced Materials*, 23(29):3284–3288, 2011. doi: 10.1002/adma.201100806.
- [7] A. Voitkans, L. Dimitrocenko, P. Kulis, S. Bartling, I. Barke, K-H. Meiwes-Broer, and I. Tale. *Ex situ* investigations of MOCVD-grown gallium nitride nanowires using reflection high energy electron diffraction. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 23(1):012038, 2011. doi: 10.1088/1757-899X/23/1/012038.
- [8] L. Dimitrocenko, P. Kulis, A. Sarakovskis, I. Tale, and A. Voitkans. Dynamics of exciton creation and decay processes in composition - disordered InGaN thin films. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 23(1):012001, 2011. doi: 10.1088/1757-899X/23/1/012001.

- [9] I. Tale, L. Dimitrocenko, P. Kulis, G. Marcins, A. Sarakovskis, and A. Voitkans. Localization dynamics of exciton luminescence in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  epitaxial films. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 15:012059, 2010. doi: 10.1088/1757-899X/15/1/012059.
- [10] L. Dimitrocenko, K. Kundzins, A. Mishnev, I. Tale, A. Voitkans, and P. Kulis. Growth temperature influence on the GaN nanowires grown by MOVPE technique. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 23:012026, 2011. doi: 10.1088/1757-899X/23/1/012026.
- [11] A. Kleibert, A. Voitkans, and K.-H. Meiwes-Broer. Size-dependent alignment of Fe nanoparticles upon deposition onto W(110). *Physical Review B*, 7:073412–073415, 2010. doi: 10.1103/PhysRevB.81.073412.
- [12] A. Kleibert, A. Voitkans, and K.-H. Meiwes-Broer. Reflection high energy electron diffraction as a tool in cluster deposition experiments. *Physica Status Solidi (B)*, 247:1048–1055, 2010. doi: 10.1002/pssb.200945496.
- [13] S. Strite, D. Chandrasekhar, D. J. Smith, J. Sariel, H. Chen, N. Teraguchi, and H. Morkoç. Structural properties of InN films grown on GaAs substrates: observation of the zincblende polytype. *J. Cryst. Growth*, 127:204–208, 1993. doi: 10.1016/0022-0248(93)90605-V.
- [14] S. Strite, J. Ruan, Z. Li, A. Salvador, H. Chen, D. J. Smith, W. J. Choyke, and H. Morkoç. An investigation of the properties of cubic GaN grown on GaAs by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 9:1924–1930, 1991. doi: 10.1116/1.585381.
- [15] C. C. Kim, J. H. Je, P. Ruterana, F. Degave, G. Nouet, M. S. Yi, D. Y. Noh, and Y. Hwu. Microstructures of GaN islands on a stepped sapphire surface. *J. Appl. Phys.*, 91:4233–4238, 2002. doi: 10.1063/1.1459607.
- [16] L. Liu and J. H. Edgar. Substrates for gallium nitride epitaxy. *Materials Science & Engineering, R: Reports*, 37:61–127, 2002. doi: 10.1016/S0927-796X(02)00008-6.
- [17] L. Dimitrocenko, J. Grube, P. Kulis, G. Marcins, B. Polyakov, A. Sarakovskis, M. Springis, and I. Tale. AlGaIn–InGaIn–GaN near ultraviolet light emitting diode. *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, 45:25–32, 2008. doi: 10.2478/v10047-008-0017-3.
- [18] P. Nash. *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, volume 6. ASM International, Materials Park, 1991.
- [19] J. Zhang and L. Zhang. Growth of semiconductor gallium nitride nanowires with different catalysts. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 21:2415–2419, 2003. doi: 10.1116/1.1625968.



- [20] C.-C. Chen and C.-C. Yeh. Large-scale catalytic synthesis of crystalline gallium nitride nanowires. *Advanced Materials*, 12:738–741, 2000. doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(200005)12:10<738::AID-ADMA738>3.0.CO;2-J.
- [21] Boris N. Feigelson and Richard L. Henry. Method of growing group III nitride crystals, 2008. URL [http://www.patentlens.net/patentlens/patents.html?patnums=US\\_2006\\_0048701\\_A1&language=&#tab\\_1](http://www.patentlens.net/patentlens/patents.html?patnums=US_2006_0048701_A1&language=&#tab_1).
- [22] L.-W. Ji, Y.-K. Su, S.-K. Chang, L.-W. Wu, T.-H. Fang, Q.-K. Xue, W.-C. Lai, and Y.-Z. Chiou. A novel method to realize InGaN self-assembled quantum dots by metalorganic chemical vapor deposition. *Mater. Lett.*, 57:4218–4221, 2003. doi: 10.1016/S0167-577X(03)00293-3.
- [23] L. Jiawei, Y. Zhizhen, and N. M. Nasser. GaN-based quantum dots. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 16:244–252, 2003. doi: 10.1016/S1386-9477(02)00669-0.
- [24] C. Bayram and M. Razeghi. Stranski–Krastanov growth of InGaN quantum dots emitting in green spectra. *Appl. Phys. A*, 96:403–408, 2009. doi: 10.1007/s00339-009-5186-2.
- [25] H. J. Kim, H. Na, S.-Y. Kwon, H.-C. Seo, H. J. Kim, Y. Shin, K.-H. Lee, D. H. Kim, H. J. Oh, S. Yoon, C. Sone, Y. Park, and Yoon E. Growth of In-rich InGaN/GaN quantum dots by metalorganic chemical vapor deposition. *J. Cryst. Growth*, 269: 95–99, 2004. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2004.05.039.
- [26] T. Zhu, H. A. R. El-Ella, B. Reid, M. J. Holmes, R. A. Taylor, M. J. Kappers, and R. A. Oliver. Growth and optical characterisation of multilayers of InGaN quantum dots. *J. Cryst. Growth*, 338:262–266, 2012. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2011.11.001.
- [27] A. Voitekans. *In situ* reflection high energy electron diffraction on mass-filtered iron nanoparticles on W(110). Master’s thesis, University of Rostock, 2008.
- [28] J. Reibenspies A. Clearfield and N. Bhuvanesh. *Principles and Applications of Powder Diffraction*. Wiley-Blackwell, 2008.
- [29] C.-C. Yang, M.-C. Wu, and G.-C. Chi. Improvement of GaN layer quality by using the bulk-GaN buffer structure grown by metalorganic chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.*, 89:6120–6123, 1999. doi: 10.1063/1.371661.
- [30] E. Arslan, M. K. Ozturk, A. Teke, S. Ozcelik, and E. Ozbay. Buffer optimization for crack-free GaN epitaxial layers grown on Si(111) substrate by MOCVD. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41:155317, 2008. doi: 10.1088/0022-3727/41/15/155317.
- [31] D. M. Hofmann, D. Kovalev, G. Steude, B. K. Meyer, A. Hoffmann, L. Eckey, R. Heitz, T. Detchprom, H. Amano, and I. Akasaki. Properties of the yellow luminescence in undoped gan epitaxial layers. *Phys. Rev. B*, 52(23):16702–16706, 1995. doi: 10.1103/PhysRevB.52.16702.

- [32] Alan H. Chin, Tai S. Ahn, Hongwei Li, Sreeram Vaddiraju, Christopher J. Bardeen, Cun-Zheng Ning, and Mahendra K. Sunkara. Photoluminescence of gan nanowires of different crystallographic orientations. *Nano Letters*, 7(3):626–631, 2007. doi: 10.1021/nl062524o.
- [33] D. Sam-Giao, R. Mata, G. Tourbot, J. Renard, A. Wyszomolek, B. Daudin, and B. Gayral. Fine optical spectroscopy of the 3.45eV emission line in GaN nanowires. *J. Appl. Phys.*, 113(4):043102, 2013. doi: 10.1063/1.4775492.
- [34] R. C. Gonzalez and R. E. Woods. *Digital Image Processing (2nd Edition)*. Prentice Hall, 2002.
- [35] R. Songmuang, O. Landr, and B. Daudin. From nucleation to growth of catalyst-free GaN nanowires on thin AlN buffer layer. *Appl. Phys. Lett.*, 91:251902, 2007. doi: 10.1063/1.2817941.
- [36] Hung-Ying Chen, Hon-Way Lin, Chang-Hong Shen, and Shangjr Gwo. Structure and photoluminescence properties of epitaxially oriented GaN nanorods grown on Si(111) by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 89:243105, 2006. doi: 10.1063/1.2404597.
- [37] H. Y. Peng, N. Wang, X. T. Zhou, Y. F. Zheng, C. S. Lee, and S. T. Lee. Control of growth orientation of gan nanowires. *Chem. Phys. Lett.*, 359(20):241–245, 2002. doi: 10.1016/S0009-2614(02)00644-9.
- [38] K. P. O’Donnell, I. Fernandez-Torrente, P. R. Edwards, and R. W. Martin. The composition dependence of the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  bandgap. *Journal of Crystal Growth*, 269(1):100–105, 2004. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2004.05.040.
- [39] V. Y. Davydov, A. A. Klochikhin, V. V. Emtsev, D. A. Kurdyukov, S. V. Ivanov, V. A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, J. Aderhold, J. Graul, A. V. Mudryi, H. Harma, A. Hashimoto, A. Yamamoto, and E. E. Haller. Band gap of hexagonal InN and InGaN alloys. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 234(3):787–795, 2002. doi: 10.1002/1521-3951(200212)234:3<787::AID-PSSB787>3.0.CO;2-H.
- [40] K. P. O’Donnell, J. F. W. Mosselmans, R. W. Martin, S. Pereira, and M. E. White. Structural analysis of ingan epilayers. *Journal of Physics Condensed Matter*, 13(32):6977–6991, 2001. doi: 10.1088/0953-8984/13/32/307.
- [41] T. G. Lee, W. N. Kang, Y. J. Park, and E. K. Kim. Fabry-perot interference characteristics of the photoluminescence in nanoclustered  $\text{SiN}_x\text{:H}$  thick films. *Journal of the Korean Physical Society*, 50(3):581–585, 2007. doi: 10.3938/jkps.50.581.

## Dalība zinātniskās konferencēs

1. A. Voitkans, A. Kleibert, K-H Meiwes-Broer. Reflection high energy electron diffraction as a tool for nanoparticle deposition studies, *Functional Materials & Nanotechnology*, 2010, Rīga, Latvija.
2. L. Dimitrocenko, P. Kulis, A. Sarakovskis, I. Tale, A. Voitkans. Dynamics of exciton creation and decay processes in composition- disordered InGaN thin films, *Functional Materials & Nanotechnology*, 2011, Rīga, Latvija.
3. L. Dimitrocenko, K. Kundzins, A. Mishev, I. Tale, A. Voitkans, P. Kulis. Growth temperature influence on the GaN nanowires grown by MOVPE technique, *Functional Materials & Nanotechnology*, 2011, Rīga, Latvija.
4. A. Voitkans, L. Dimitrocenko, S. Bartlin, P. Kulis, I. Tale. *Ex situ* investigations of MOCVD-grown gallium nitride nanowires using reflection high energy electron diffraction, *Functional Materials & Nanotechnology*, 2011, Rīga, Latvija.

# Pateicība

Izsaku pateicību promocijas darba vadītājam prof. Ivaram Tālem par sniegto iespēju strādāt aizraujošajā nanotehnoloģiju jomā. Liels paldies Laurim Dimitročenko par palīdzību un vērtīgajām diskusijām cieto vielu sintēzes jautājumos un par sagādātajām, LiF audzētajām GaN nanovadu struktūrām, ko pētīt disertācijas izstrādāšanas laikā. Paldies K. Kundziņam (CFI) un D. Jakovļevam (RTU) par nodrošināšanu ar SEM attēliem.

Tālāk liela pateicība jāizsaka kolēģiem Vācijā, Rostoka Universitātē: K-H Meiwes-Broer par atsaucību un atbalstu RHEED mērījumu īstenošanai, S. Bartling un I. Barling par kopīgajiem eksperimentiem, rezultatīvām diskusijām. Arī paldies V. von Oeynhause, par TEM mērījumu veikšanu un A. Vogts par iespēju veikt nano-SIMS mērījumus.

Kā arī mūžīgu pateicību būšu parādā Arminam Kleibertam par magistratūras laikā bruģēta ceļa ielikšanu uz eksperimentālās fizikas pasauli.

Protams, paldies ģimenei par atbalstu un sapratni, kad tas visvairāk ir bijis nepieciešams.