

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE



**Andris Voitkāns**

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

Promocijas darbs

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

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

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, Raiņa bulvārī 19.

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 lielākas par noteikto sliksni, 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 InGaN KP struktūrai zem 15 nm 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>ii</b>
<b>Izmantotie saīsinājumi</b>	<b>iv</b>
<b>Ievads</b>	<b>1</b>
Motivācija . . . . .	1
Darba mērķis un uzdevumi . . . . .	4
Autora ieguldījums . . . . .	5
Darba zinātniskā novitāte . . . . .	7
<b>1. Literatūras apskats</b>	<b>8</b>
1.1. Gallija nitrīda struktūra . . . . .	8
1.1.1. MOCVD sintēze . . . . .	10
1.1.2. GaN nanovadi . . . . .	12
1.1.3. InGaN kvantu punkti . . . . .	14
1.1.4. Nano-LED struktūras . . . . .	16
1.2. Nanostruktūru analīzes metodes . . . . .	17
1.2.1. Optiskā spektroskopija . . . . .	17
1.2.2. Struktūras pētījumi ar RHEED . . . . .	19
1.2.3. Analīze ar nano-SIMS . . . . .	23
<b>2. Rezultāti un diskusija</b>	<b>25</b>
2.1. GaN bufera sagatave . . . . .	25
2.2. GaN nanovadu sintēze . . . . .	27
2.2.1. Nesakārtotas GaN struktūras . . . . .	28
2.2.2. Sakārtotas GaN struktūras . . . . .	29
2.3. Nanovadu struktūru pētījumi ar RHEED . . . . .	33
2.3.1. Nesakārtotas GaN struktūras . . . . .	34
2.3.2. Sakārtotas GaN struktūras . . . . .	36
2.4. InGaN kvantu punktu sintēze . . . . .	38
2.5. InGaN fotoluminiscence . . . . .	38
2.5.1. Dinamika . . . . .	39
2.5.2. Interpretācija . . . . .	40
2.6. InGaN kvantu punktu struktūrpētījumi . . . . .	42
2.7. InGaN struktūru pētījumi ar nano-SIMS . . . . .	46
<b>3. Secinājumi</b>	<b>48</b>
<b>4. Aizstāvamās tēzes</b>	<b>50</b>
<b>Literatūra</b>	<b>51</b>



# Saīsinājumi

AFM	Atomspēku mikroskops
EDX	Izkliedēto 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	Rādiofrekvence
RHEED	Refleksijas augstas enerģijas elektronu difrakcija
SEM	Skenējošais elektronu mikroskops
SK	Stranski-Krastanova augšana
TEGa	Trietilgallijs
TEM	Transmisijas elektronu mikroskops

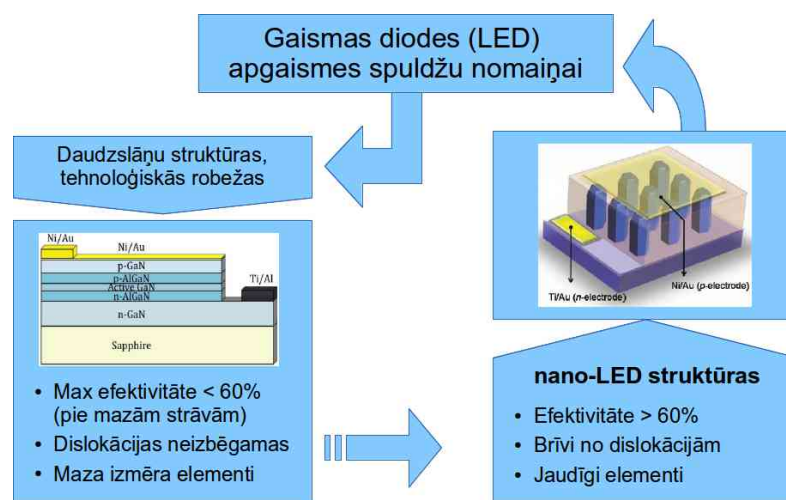
---

TMGa	Trimetilgallijs
TMIn	Trimetilindijs
VLS	Tvaiks-sķids-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 izmērus (skatīt gaismas elementu attīstības diagrammu 1. attēlā). 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. Rezultātā tvaika-šķidra-cita (VLS) augšanas mehānismā tiek iegūti nanokristāli ar lielu garuma pret diametru attiecību, kas tipiski tiek



1. att. Tehnoloģijas attīstības virziens, darba motivācija.

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 uz defektiem brīvo nanovadu bāzes, sniegs augstas efektivitātes kvantu iznākumu lietderīgai enerģijas pārnesei. NV kalpo kā ideāls elektrona transporta tunelis, kas efektīvi transportē 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 līdz ar strāvas palielināšanos);
4. dabīga gaismas izvadīšana (nanovads kā gaismas vads);
5. iespējamās lētas pamatnes (Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);
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. Daudzsološs ir InGaN savienojumi, kur gaismas elementu emisijas enerģiju iespējams izvēlēties rajonā no 3.4 – 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 20%. Pretējā gadījumā notiek indija segregācija - tas savelkas metāliska indija klasteros kārtiņas iekšienē. Šo ierobežojumu ir iespējams pārkāpt, ja tiek veidotas kvantu punktu struktūras. Šādu augstas koncentrācijas indiju saturošo punktu sintēze notiek ar epitaksiālās Stranski-Kastranov (SK) audzēšanas metodi [2]. Tā ir veiksmīgi pielietota dažādās tradicionālās plāno kārtiņu iegūšanas iekārtās, un parādīts, ka  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  kvantu punktos fotoluminiscences (PL) spektrs ir maināms visā redzamās gaismas diapazonā [3–6]. Ja šīs kārtiņas sagrupē vienu virs otras, veidojot multikvantu 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 struktūras saturošos elementus uz indija un gallija nitrīdu bāzes. Lai secīgi 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 fotofizikālo īpašību pētīšanā. Izvirzītā mērķa sasniegšanai ir izvirzīti šādi uzdevumi:

- Iegūt kvalitatīvu GaN virsmu uz safīra pamatnēm.
- Nemetāliska katalizatora audzētiem GaN nanovadiem izpētīt PL spektrus.
- Noteikt strukturālās īpašības ar LiF audzētiem GaN nanovadiem.
- Sintezēt GaN kvantu punktus ar indija piejaukumiem.
- Noteikt In koncentrācijas ietekmi uz optiski ierosināto luminiscenci.
- Izpētīt to kristāliskā režģa strukturālās īpašības izmantojot RHEED atkarībā no In piejaukuma daudzuma.
- Iegūt In/Ga sadalījuma karti uz pētāmo paraugu virsmas izmantojot nano-SIMS.

## 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 ainas 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 ainas simulācijām. Veicis daļu no teksta izstrādes un tā rediģēšanas.



## Darba zinātniskā novitāte

RHEED ir piemērota metode un sniedz kvalitatīvu informāciju arī ārpuskameras MOCVD audzēto GaN nanovadu un InGaN kvantu punktu pētījumos. MOCVD audzētiem GaN nanovadiem ar LiF katalizatoru uz GaN (0001) virsmas novērotas daļēji polāru (vai semipolāras) nanovadu fotoluminiscence īpašības un, izmantojot RHEED un TEM analīzi, konstatēts to semipolārā struktūra ar iespējamo augšanas  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  virzienu, pretēji kā tas būtu sagaidāms metāliskā katalizatora gadījumā.

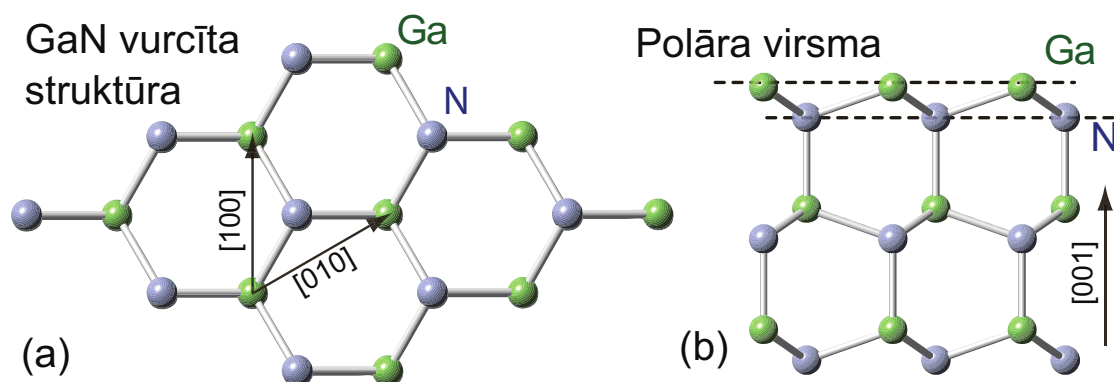
Pētītās InGaN KP struktūrām noteikta izmēru robeža (pie 30 nm augstuma), zem kuras iespējams palielināt indija koncentrāciju virs 20%. Struktūrām, kas ir lielākas par noteikto sliekšni, novērojamas tipiskas InGaN plāno kārtiņu īpašības. Ievērots, ka augstas In koncentrācijas saturošā materiāla audzēšanas 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 reiz 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]. 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

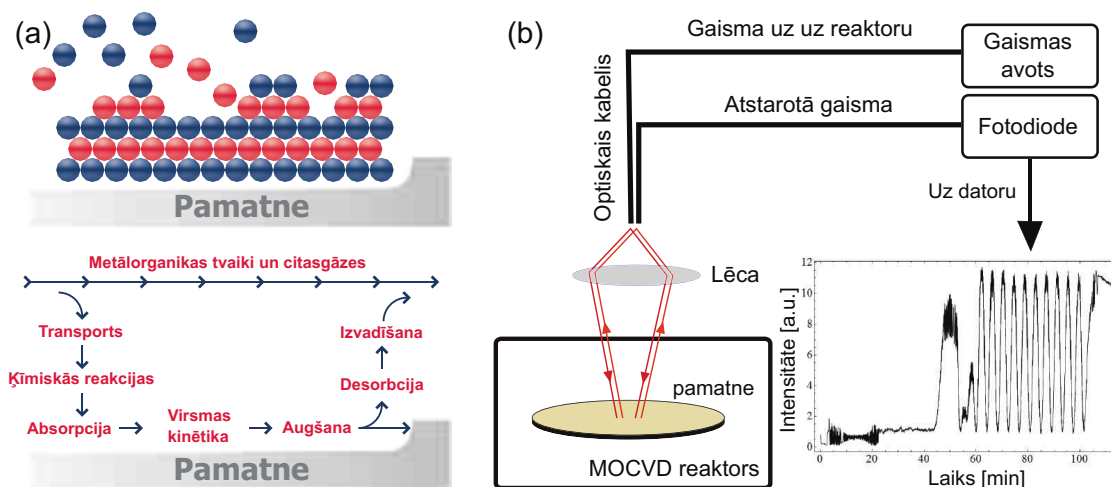


1.1. att. GaN vircīta struktūras (a)  $c$  plaknes simetrija un (b) planārs skats, kas atēlo virsmas polaritāti.

ar zemās temperatūras, nukleācijas slāņa biezumu. Tipiskai, N-polārās GaN plānas kārtiņas ir ar izteikti raupju virsmu un nav piemērotas pusvadītāju elementu izstrādei.

Lai pētītu III grupas nitrīdus, ir nepieciešams izvēlēties piemērotu pamatni. Labākais kandidāts šinī situācijā, protams, ir pats materiāls, bet, šobrīd, nitrīdu kristālu dārgā iegūšanas procedūra liek meklēt alternatīvus risinājumus. Galvenie kritēriji pamatnes izvēlē ir (i) termālā stabilitāte, (ii) kristāliskā režģa konstante un (iii) materiāla pieejamība, kas principāli arī diktē cenu. Ja apskata GaN monokristālu, tad, protams, pirmos divus nosacījumus tas izpilda izcili, bet šādas pamatnes nav brīvi pieejams - iemesls ir tās ļoti augstā cena (2" pamatne maksā 10000€). Kā laba alternatīva ir SiC, kurš var izturēt temperatūras virs 1000 °C, kas nepieciešamas GaN audzēšanas procesos. Tam ir augsta termiskā vadītspēja, un kristalogrāfiskā konstante atšķiras tikai par 3%, salīdzinājumā ar GaN. Kaut arī pēdējos gados SiC kvalitāte ir manāmi uzlabojusies, ir nepieciešama speciāla apstrāde pirms tos var izmantot GaN epitaksijā. Problēmas sagādā šī materiāla izmantošana plaša patēriņa elementu ražošanā, jo cena par 2" pamatni ir salīdzinoši augsta (pārsniedz 3000€). Gadījumā, ja cena ir diktējošs faktors, vislabākais kandidāts joprojām ir silīcijs, kas ir pieejama dažādos izmēros, konfigurācijās un par ļoti zemu cenu. Problēmas rada daudzu fizikālo īpašību nesakritība (kristalogrāfiskā konstante, termiskā izplešanās u.c.), kas apgrūtina vai padara neiespējamu kvalitatīvas epitaksiālās kārtiņas iegūšanu [16].

Ne ideāls, bet visu trīs kritēriju vidusceļš, 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  $(1 - 10) \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$



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

rajonā. Tā kā  $\text{Al}_2\text{O}_3$  termiskās izplešanās koeficients ir lielāks nekā GaN, augstas temperatūras apstākļos uzklātajām plānajām kārtiņām ir raksturīgs palielināts biaksiālais mehāniskais spriegums. Tam ir maza termiskā vadītspēja, tāpēc lieljaudas elementu izstrādē ir jālieto biezs bufera slānis, lai nodrošinātu siltuma aizvadišanu. Safīra pamatne ir labs izolators un nevar tikt izmantots kontaktu uznešanai. Plāno kārtiņu sintēzē ir nepieciešams zemas temperatūras nukleācijas slānis, lai kompensētu kristalogrāfisko konstanšu nesakritību 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, kas ļauj 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

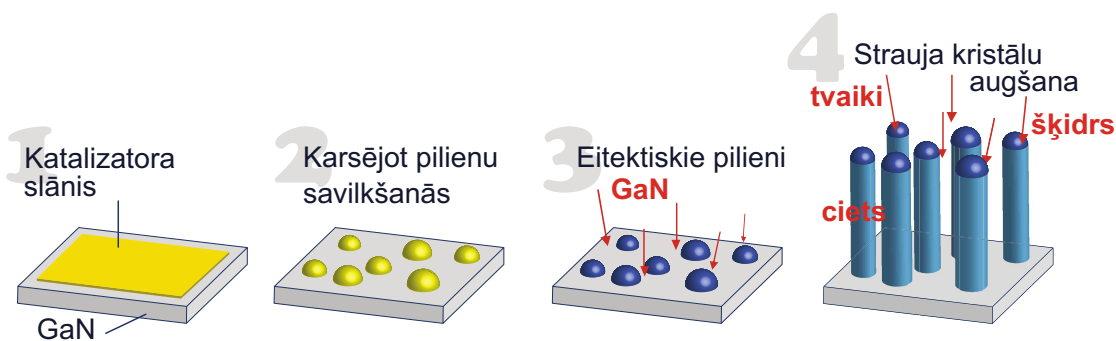
metastabilu savienojumu iegūšanai un ir kļuvusi par vienu no galvenajiem rīkiem pusvadītāju elementu ražošanā.

Darba izstrādē ir pielietota AIXTRON MOCVD iekārta, kas paredzēta ne tikai 0D, 1D un 2D nitrīdu materiālu sintēzei, bet arī citu struktūru 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 grafīta bloka, kuru karsē 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 noteikt procesa sākumu, nukleācijas slāņa kvalitāti un bufera biezuma attīstību laikā (1.2.(b) att.). Zinot gaismas laušanas koeficientu  $n_{\text{GaN}} = 2,429$ , lāzera viļņa garumu  $\lambda_0 = 650$  nm un, saskaitot maksimumu skaitu  $N_{\text{jostas}}$ , bufera slāņa biezumu  $H_{\text{buff}}$  var izrēķināt pēc formulas:

$$H_{\text{buff}} = N_{\text{jostas}} \frac{\lambda_0}{2n_{\text{GaN}}} \quad (1.1)$$

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



1.3. att. Nanovadu VLS augšanas mehānisms, izmantojot katalizatora materiālu, 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 pārējās pusvadītāju elementa sastāvdaļas. NV sintēze notiek ar tvaika-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 šķiduma kušanas temperatūra samazinās, līdz tiek sasniegts eitektiskais punkts (1.3.(3) att.). Tālāk materiāla koncentrācija pilienā nevar palielināties un tas tiek pārnests uz pārsātinātā šķiduma kontakta virsmu ar materiāla pamatni, kā rezultātā sāk augt kristāls

(1.3.(4) att.). Iegūtā nanovada diametrs ir atkarīgs no daļiņu sākotnējiem izmēriem, kuru minimums tiek noteikts ar termodinamisko šķidrums mazākā piliena ierobežojumu.

III-V grupas nanovadu sintēzei vēsturiski izmanto metālisku katalizatoru, parasti zeltu, niķeli, dzelzi u.c., kaut arī ne vienmēr augšanas proces ir pilnībā izprasts. Bieži vien process notiek pie zemākām temperatūrām nekā attiecīgās binārās fāžu diagrammas eitektiskais punkts. Sākumā tas tika skaidrots ar VSS augšanas mehānismu, kur katalizators saglabā cieto stāvokli [18], kas citos gadījumos ir kļūdainais pieņēmums.

Ir labi zināms fakts, ka nanoizmēru sistēmas termodinamiskās īpašības spēcīgi atšķiras no tilpuma materiāla. Piemēram, dēļ lielas virsmas enerģijas, metāla nano-daļiņu kušanas temperatūra, ir krietni zemāka nekā tabulās atrodamās vērtības. Tā paša iemesla dēļ tipiskās fāžu diagrammas, kas iegūtas pētot tilpuma kristāliskās struktūras, var ievērojami atšķirties no nanoizmēru šķīduma. Kā piemērs ir Au-Ge eitektisko šķīdumu pilieni, kas veidojas uz NV smailēm. Pētījumi parāda, ka šķīdums saglabā šķidro stāvokli temperatūrās, kas ir zemākas par eitektisko punktu [19, 20]. Balstoties uz minēto efektu, var izskaidrot, kādēļ GaN NV sintēzes rakstos nekas netiek minēts par zelta katalizatora un reaģentu eitektiskā šķīduma iegūšanu. Process tipiski notiek pie temperatūrām, kas augstākas par 700 °C. Pie šīs temperatūras Ga-Au sakausējums nesasniedz pārsātinājumu un standarta Wagner un Ellis aprakstītais VLS augšanas mehānisms nedarbojas [21]. Neskatoties uz to, ir publicēti raksti, kur veiksmīgi sintezēti Au katalizatora GaN nanovadi ar MOCVD iekārtu [22, 23]. Arī uz mums pieejamās AIXTRON MOCVD iekārtas ir veikti mēģinājumi iegūt GaN nanovadus, izmantojot Au katalizatoru, bet darba



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

laikā tika novērots, ka šis process ir nestabils, ar vāju atkārtojamības pakāpi, kas varētu būt skaidrojams ar slāpekļa zemo šķīdību zeltā [24]. Pie līdzīgiem secinājumiem ir nonākušas arī citas zinātnieku grupas, kas nav novērojušas GaN nanovadu augšanu, izmantojot metālisko Au katalizatoru [25, 26]. Drīz, pēc šo secinājumu izdarīšanas, tika meklēti principiāli alternatīvi risinājumi GaN nanovadu sintēzē. Par katalizatoru izvēloties GaN šķīdinātāju nevis metālu, kas šķīda Ga un N atsevišķi. Viens no šādiem materiāliem ir LiF, ar kura palīdzību drīzumā arī tika veiksmīgi sintezēti GaN nanovadi [10]. Šo NV strukturālās un optiskās īpašības tika pētītas šī darba ietvaros un aprakstītas nākamajās nodaļā. Līdz šim NV audzēšanā nav izmantoti nemetāliski katalizatori, lai arī ir zināms fakts, ka LiF un  $\text{Li}_3\text{N}$  šķīdina GaN pie zemām temperatūrām. Par piemēru, šo efektu efektīvi izmanto arī GaN kristālu audzēšanā, kas samazina procesa temperatūru līdz  $760^\circ\text{C}$  [27].

### 1.1.3. InGaN kvantu punkti

Izstrādājot gaismas diodes UV emisijas spektram, tiek izmantotas InGaN plānās kārtiņas ar mazu indija koncentrāciju [17]. Palielinot indija koncentrāciju,



iespējams diodes emisijas viļņa garumu bīdīt uz sarkanās gaismas pusi, bet pie koncentrācijām, kas lielākas par 20% notiek segregācija un veidojas tīra InN klasteru ieslēgumi [28]. Tādēļ klasiskas, uz GaN bāzes būvētas diodes, limits ir zilā gaisma. Lai izvairītos no šī efekta un palielinātu In/Ga attiecību, ir jāveido nanoizmēru kristāliskas struktūras, kur InN nevar lokalizēties pilienos materiāla iekšienē, bet iebūvējas kristāliskā režģī. Šādu struktūru materiālos zonas platums ir manāms visā diapazonā 3.4 – 0.7 eV.

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. Pēc homogēnā slapinošā slāņa uznešanas 1 – 2 nm biezumā (skat. 1.4. att.), lai samazinātu virsmas enerģiju, InGaN savelkas pilienos un lokalizējas uz virsmas dislokācijām [29–31]. 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 TmIn un TMGa molārai attiecībai. Tādā veidā ir sasniegta 70% robeža, ko apraksta fotoluminiscences (PL) pīķis kvantu diskiem 535 nm rajonā, bet KP gadījumā - 558 nm rajonā [31, 32]. Indija koncentrācija virs 90%, ir sasniedzams InN plānās kārtiņās ar Ga piejaukumu. Šāda materiāla PL ir infrasarkanajā rajonā.

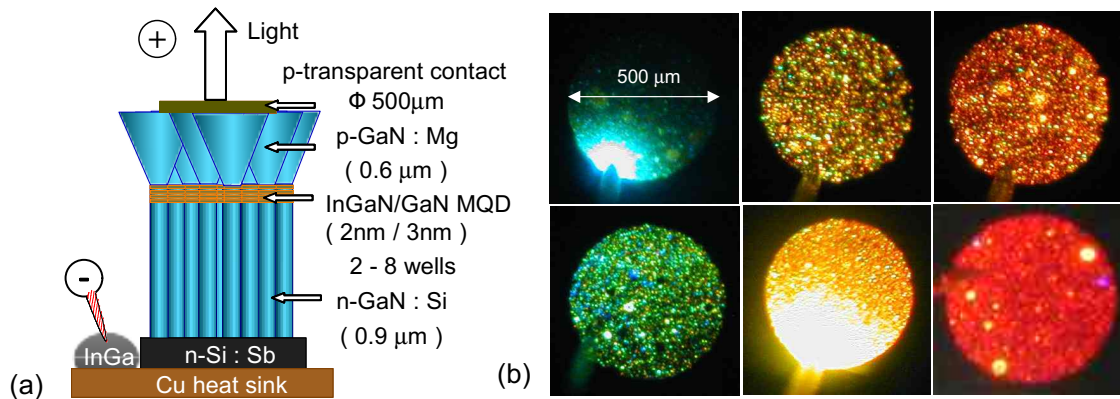
InGaN kvantu punktu sistēma kalpo kā izcilas lamatas, kur lādētās daļiņas tiek lokalizētas, un to migrācija uz bez izstarojuma defektiem (dislokācijām) ir kavēta. Līdz ar to sagaidāma augstas efektivitātes luminiscence, ja KP koncentrācija tuvojas dislokāciju skaitam [29]. Viena slāņa KP skaits nav pietiekams efekta

novērošanai, ir jāveido daudzslāņu KP struktūras, kur tilpuma vienībā nanostrukturūru blīvums radikāli palielināts. Šādi veidoto strukturūru luminiscences intensitāte palielinās vairākkārtīgi [33].

#### 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, ir jāatrod tehnoloģiski risinājumu tās izpildīšanai, kas galvenokārt reducējas uz MOCVD metodikas izstrādāšanu.

Vienas no pirmajām nano-LED strukturām ir iegūtas Sophias Universitātē (Tokija) 2007. gadā, profesora Kishino Katsumi vadībā [3]. Diodes struktūra tiek sintezēta uz n-Si(111) pamatnes izmantojot RF plazmas MBE (1.5.(a) att.). Strukturā pamatā tiek veidoti n-tipa GaN nanopilāri 0.9  $\mu\text{m}$  augstumā, uz kuriem uznes dažādas kompozīcijas InGaN multislāņu kvantu punktu struktūras. Pie istabas temperatūras novērotā fotoluminiscences intensitāte vairākkārtīgi pārsniedz tipiski plānās kārtiņās novēroto. Atkarībā no indija koncentrācijas PL emisijas maksimums tiek mainīts no 436 nm (zilās) līdz 614 nm (sarkanai) krāsai.



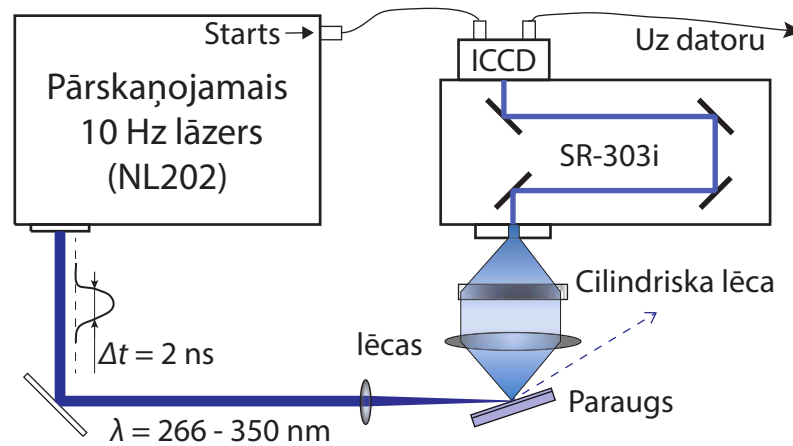
1.5. att. nano-LED struktūra ar vertikāli stāvošiem n-GaN nanovadiem un multislāņu KP struktūrām augšpusē (a), mainot indija koncentrāciju  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  multi KP slānī, emisijas maksimums ir iegūstams visā redzamajā spektra rajonā (b).

Ar to pašu metodi vēlāk Michiganas Universitātē (ASV) iegūti nanovadi ar integrētu InGaN/GaN disku struktūrām uz Si(001) pamatnes [4]. Plata emisijas josla ir panākta, mainot indija koncentrāciju multislāņu struktūrās visa nanovada garumā, kur LED struktūra iegūta kompozīcijā ar n un p dopētu kontakta slāņu palīdzību. Rezultējošā baltā gaisma ar 5500 – 6500 K temperatūras nokrāsu iegūstama pie injekcijas strāvas  $50 \text{ A cm}^{-2}$ . Noteikts, ka kvantu efektivitāte nesamazinās ar strāvas palielināšanu, kas tipiski novērojama tradicionālās gaismas diodēs, un saistāma ar Ožē elektronu rekombināciju.

## 1.2. Nanostruktūru analīzes metodes

### 1.2.1. Optiskā spektroskopija

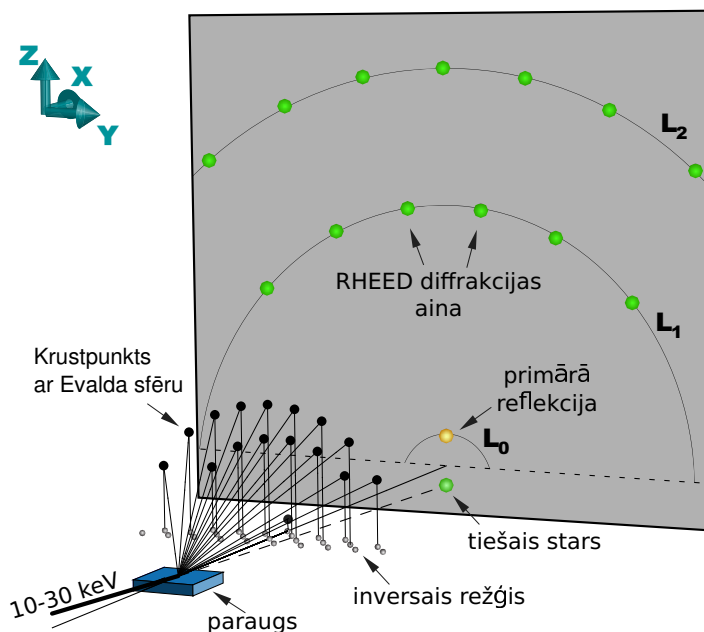
Iegūto struktūru optiskās īpašības tika pētītas galvenokārt ar PL spektru palīdzību. Metode tiek plaši pielietota cieto vielu pētījumos, kur ierosinātie elektroni



1.6. att. Eksperimentālā iekārta PL spektru uzņemšanai

radiatīvā rekombinācijā izstaro vielai raksturīgas enerģijas fotonus. InGaN materiāliem ierosmes enerģiju izvēlas lielāku par aizliegtās zonas platumu, lai varētu pētīt spēcīgo eksitonu luminiscenci, kas satur informāciju par indija daudzumu materiālā. Papildus ir iespējams detektēt piejaukumu klātbūtni platas dzeltenās luminiscences joslas formā.

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, punktveida 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 pikosekunžu precizitāti kamera uzņem PL spektru, kur minimālais mērījuma laiks ir



1.7. att. RHEED iekārtā tiek izmantoti augstas enerģijas elektroni, kas attēlo virsmas divdimensionālo kristālisko režģi.

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 [34]. 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 no 10 – 30 keV. Paraugs var tikt karsēts vakuuma kamerā līdz 500 °C.

Iekārtā augstas enerģijas elektronu kūlis (resnā melnā līnija) krīt šaurā leņķī uz pētāmā parauga virsmu (1.7. att.), un izkliedētie elektroni nonāk uz RHEED ekrāna (pelēkais laukums). Tipiski novēro: (i) intensīvu punktu, ko rada tiešais elektronu stars (dzeltens punkts), (ii) spoguļ-reflekcijas punktu (liels zaļš punkts), (iii) 2D virsmas inversā režģa projekciju uz ekrāna (zaļie punkti), kas raksturojas ar Laue zonām ( $L_0$ ,  $L_1$  utt.). Papildus novēro neelastīgi izkliedētos elektronus kā vienmērīgi apgaismotu fonu un Kikuči līnijas [35].

Atšķirībā no procesiem XRD iekārtā, RHEED eksperimentos elektronu viļņa garums ir tieši saistīts ar tiem piemītošo ātrumu, kas ir viegli maināms plašā diapazonā. Izmantojot de Broglie sakarību, elektronu viļņa garums tiek izteikts atkarībā no paātrinošā potenciāla:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2eU}{m_0c^2}}}, \quad (1.2)$$

kur  $h$  ir Planka konstante,  $m_0$  – elektrona masa,  $c$  – gaismas ātrums,  $e$  – elementārais lādiņš un  $U$  – elektriskais potenciāls. Jau pie 10 000 V sprieguma elektroni

sasniedz ātrumu, kas vienāds ar 20% no  $c$ , līdz ar to vienādojumā (1.2.) ir ņemtas vērā relativistiskās masas izmaiņas.

Datu analīze tiek veikta, izmantojot kinemātiskās izkliedes teorijas pamatprincipus, kur tiek apvienota tipiskā RHEED difrakcijas ainu simulācija ar TEM un pulvera difrakcijas modeli. Galvenokārt šis uzdevums reducējas uz Laue vienādojumu:

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G}, \quad (1.3)$$

kur izkliedēto elektronu viļņa vektors  $\mathbf{k}'$  tiek definētas ar krītošā stara  $\mathbf{k}_0$  virzienu un inversā režģa atomu pozīcijām. Virsmas analīzē RHEED iekārtā tikai augšējie slāņi sniedz ieguldījumu elektronu izkliedē. Tādēļ vektora  $\mathbf{G}$  konstrukcijā tiek izmantota 2D virsmas atomu struktūra (definēta ar  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  inversā režģa vektoriem un kārtas skaitļiem  $h, k$ ) un trešās dimensijas komponente ir reāls skaitlis:

$$\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + \mathbb{R}. \quad (1.4)$$

Rezultātā 2D kristāliskā struktūra tiek izstiepta bezgalīgi garās līnijās, kuras vienmēr atrod krustpunktu ar Evalda sfēru, izpildot Laue nosacījumu, un jebkurš virsmas atoms sniedz ieguldījumu difrakcijas ainas radīšanā (1.7. att.).

Līdzīgi kā TEM iekārtā, arī RHEED eksperimentos elektronam ir pietiekami liela enerģija, lai izietu cauri materiālam, kura biezums nepārsniedz pāris desmitus nanometrus. Šinī gadījumā (1.3.) izpilda 3D inversā režģa nosacījumu un vienādojuma (1.4.) 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 lielumam skaitam elektronu ir jāpiedalās 3D difrakcijā, kas ir iespējams tikai pie pietiekama skaita pētāmo nanostruktūru uz virsmas. Tikai epitaksiāli sakārtotu struktūru gadījumā ir iespējams izšķirt individuālās refleksijas.

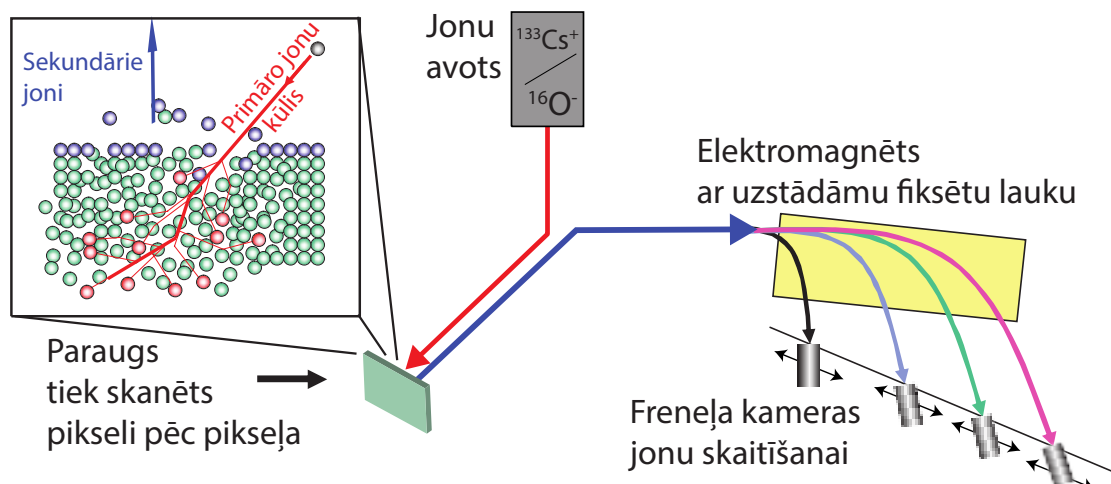
Gadījumā, ja struktūra ir nesakārtota, katra individuālā elementa refleksija dod savu ieguldījumu kopējā difrakcijas ainā. Ir parādīts, ka visi iespējami Bragg pīķi orientējas fiksētos leņķiskos attālumos pret krītošo staru, veidojot riņķveida struktūras - tā dēvētos Debaja-Šērera gredzenus [36]. Difrakcijas konusa virsotne sakrīt ar Evalda sfēras virsotni, un centrālā ass ir paralēla ar  $\mathbf{k}_0$ . Kā rezultātā RHEED attēlos difrakcijas riņķi vienmēr ir centrēti uz tiešo, neizkliedēto elektronu punktu, un krišanas leņķis neietekmē pulvera difrakcijas ainu, pretēji kā tas ir virsmas difrakcijas gadījumā.

Salīdzinājumā ar virsmas difrakciju Debaja-Šērera gredzenu analīzē Laue nosacījums vienādojumā (1.3.) var tikt vienkāršots, iegūstot Braga likumu [37]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta. \quad (1.5)$$

Citos vārdos, kristāliskais režģis tiek reducēts uz atomāro plakņu kopu, kurā paralēlās plaknes ar attālumu  $d_{hkl}$  un interference nosaka, vai elektronu stars tiks vai netiks atstarots, kur zinot elektronu viļņu garumu (1.2.) un izmantojot minēto vienādojumu (1.5.), var atrast leņķi  $\theta$ , kurā tiek atstaroti elektroni, kas paredz





1.8. att. NanoSIMS eksperimentālās iekārtas principālā darbības shēma.

Debaja-Šērera gredzenu pozīcijas uz RHEED ekrāna. Kristāliem ar heksagonālo simetriju atomāro plakņu attālumus atrod pēc sakarības:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}}. \quad (1.6)$$

Ievērojot atlases principu ne visas plaknes atstaro elektronus, bet, sekojot aprakstam literatūrā, pēc simetrijas izvirzītiem principiem var atrast visas atļautās Millera indeksu  $h$ ,  $k$ ,  $l$  kombinācijas [36].

### 1.2.3. Analīze ar nano-SIMS

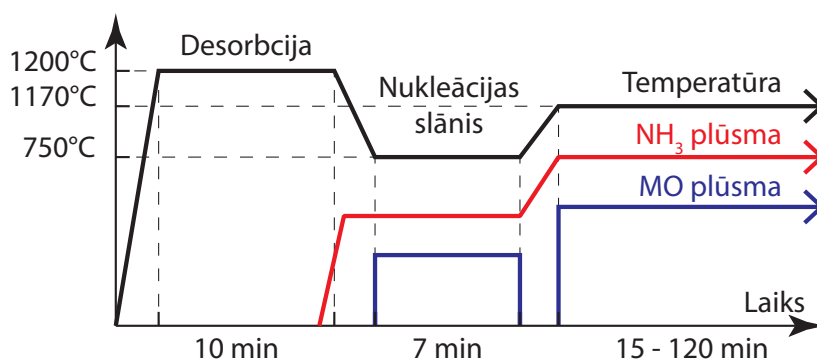
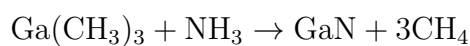
Cameca NanoSIMS 50 ir augstas tehnoloģijas cieta materiālu sastāva analīzes iekārta, kuras darbības pamatā ir skenējošā jonu masas spektrometrija (SIMS). Iekārta piemīt augsta elementu jutība (nepieciešami tikai 200 atomu signāla detektēšanai) un laterālā izšķiršana zem 100 nm. Līdzīgi kā SEM darbībā ar primāro jonu kūli no  $^{133}\text{Cs}^+$  vai  $^{16}\text{O}^-$ , avota virsma tiek skanēta pikseli pēc pikseļa (1.8. 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 Frenēļa kamerās. Vienlaikus var detektēt līdz pat 8 izotopus, kur katrs 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 iegūts dziļuma profilu vai 3D topogrāfiju. Katrs mērījums tiek veikts absolūtā koordināšu sistēmā attiecībā pret parauga zīmīgiem punktiem un ir savienojams ar citām metodēm, kas veiktas pirms un pēc analīzes.

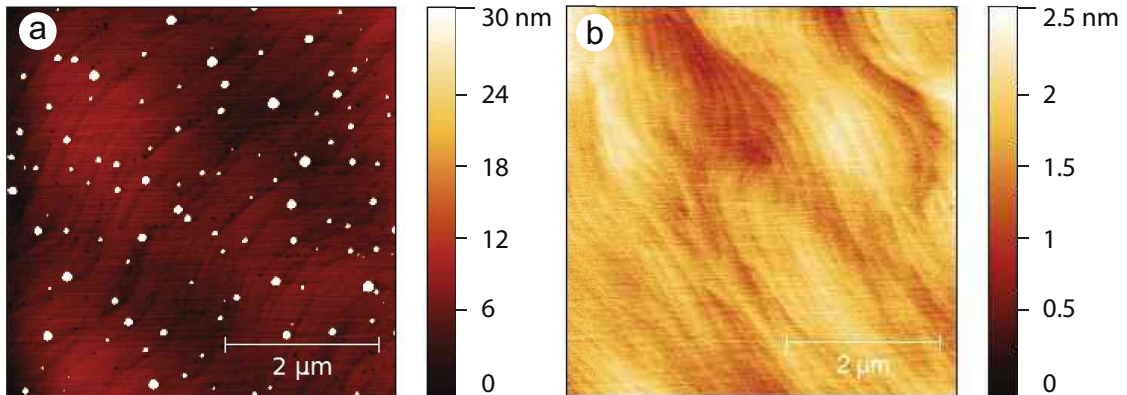
## 2 | Rezultāti un diskusija

### 2.1. GaN bufera sagatave

MOCVD sintēzē kvalitatīva GaN bufera slāņa pamatnes iegūšanai tiek izmantotas pulētas divu collu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) pamatnes. Gallijs tiek iegūts no 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:



2.1. att. Tīpisks MOCVD process GaN bufera slāņa sagatavošanai



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

GaN bufera slāņa audzēšanas notiek pēc izstrādātas procedūras, kas attēlota 2.1. attēlā. Reaģentu transportu uz reaktoru nodrošina nesējgāze - ūdeņradis. Visa proces laikā tiek uzturēts 100 mbar spiediens. Sintēze sākas ar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pamatnes virsma attīrīšanu, to izkarsējot 10 minūtes pie  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūras. Secīgi tiek veikta nitreditācija, virsmas bagātināšanā ar slāpekli  $\text{NH}_3$  atmosfērā. Tālāk 7 min garumā pie  $500\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūras tiek uzņemts pirmais 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 slāpekļa desorbciju no GaN materiāla pie augstās temperatūras. Lai kā, kad reaktora temperatūra tiek paaugstināta līdz  $1170\text{ }^\circ\text{C}$ , amorfais nukleācijas slānis rekristalizējas, veidojot labu bāzi monokristāliskā GaN bufera slāņa sintēzi. Tā augšana sākas līdz ar TMGa plūsmas atjaunošanu. Tipiski 30 min procesā iegūst  $1.5\text{ }\mu\text{m}$  biezu slāni.

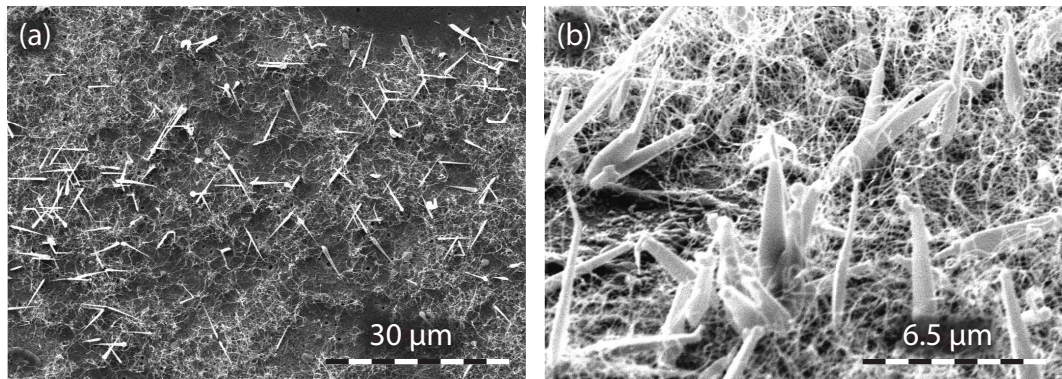
Slāņa kvalitātes kontrole notiek ar AFM un PL mērījumiem. Ir novērots, ka GaN buferis var pasliktināties ar laiku. To klāj nanokristāliskas struktūras, kas var traucēt tālākai procesa attīstībai (2.2.(a) att.). Līdzīgs efekts novērojams, ja

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 ( $>0.5 \mu\text{m}$ ) pirmā bufera slāņa uznesanu, 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 pirmā 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 [38, 39].

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 [40].

## 2.2. GaN nanovadu sintēze

Pēc GaN bufera slāņa sagatavošanas paraugs tiek nogādāts uz termiskās putināšanas iekārtu. Par katalizatora avotu tika izvēlēts tīrs kristālisks LiF. Biezuma kontrole tiek veikta ar kvarca rezonatora palīdzību, un kārtiņas biezumu var iestatīt ar  $0.5 \text{ \AA}$  precizitāti. Pēc LiF uznesšanas, paraugs tiek atgriezts MOCVD iekārtā.

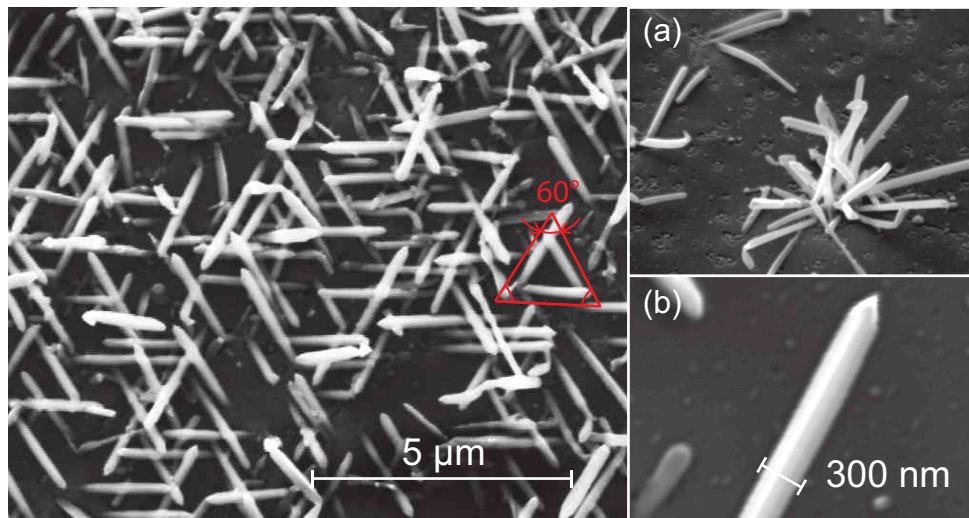


2.3. att. GaN nanovadu SEM attēls ar (a) 4350 $\times$  un (b) 20000 $\times$  lielu palielinājumu

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 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 iegūta resnu un daudz tievu nanovadu kompozīcija, kā redzams SEM uzņēmumos pie 4350 $\times$  un 20000 $\times$  palielinājuma (2.3. att.). Tiek pieņemts, ka LiF slānis šķidrā stāvoklī veidojis lielus



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  $162k\times$  palielinājumā.

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 piliena 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

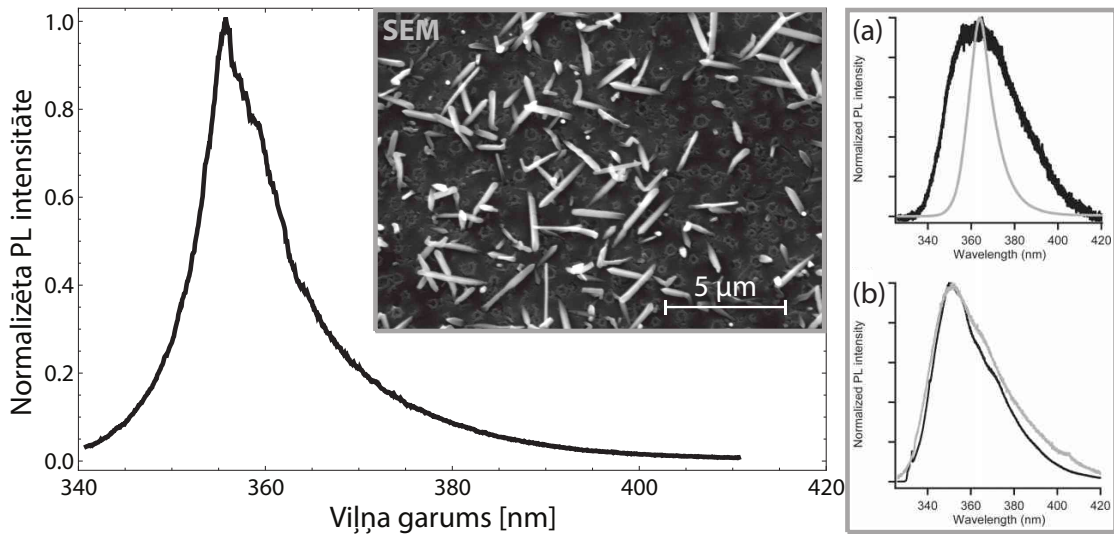
Izvēloties plānāku katalizatora slāni ar biezumu 50 nm ir iespējams iegūt sakārtotas un uniformas GaN nanovadu struktūras. Šeit 2.4. attēlā redzami nanovadi ar diametru līdz 300 nm, kas audzēti  $750^\circ\text{C}$  temperatūrā. Pie liela blīvuma tie savā starpā veido trijstūrveida formas (salīdzināšanai iezīmēts vienādmalu trijstūris 2.4.(a)) un auguši  $60^\circ$  leņķī attiecībā viens pret otru, līdzīgi kā uz iepriekšējā

parauga (2.3. att.). Apskatot nanovadu  $162\times$  palielinājumā redzama tā spicā virsotnes 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 luminiscences josla pie 365 nm, kas atbilsts GaN zonas platumam 3.4 eV. Zīmīgi, ka līdz šim iegūtiem paraugiem vispār nav novērota vērā ņemama fotoluminiscence, 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 nokodīnāta, un GaN struktūras palikušas mazākas. Uz virsma izšķir cirkulāras formas katalizatora materiāla paliekas. Tagad PL mērījumos novēro spēcīgu GaN eksitona luminiscenci ar maksimumu pie 355 nm (3.49 eV). Luminiscences joslas paplašināšanās tipiski tiek novērota nanovadiem, kas tiek skaidrota ar iestrādātiem punktveida defektiem vai stresa klātbūtni to struktūrā [41, 42]. Salīdzināšanai,

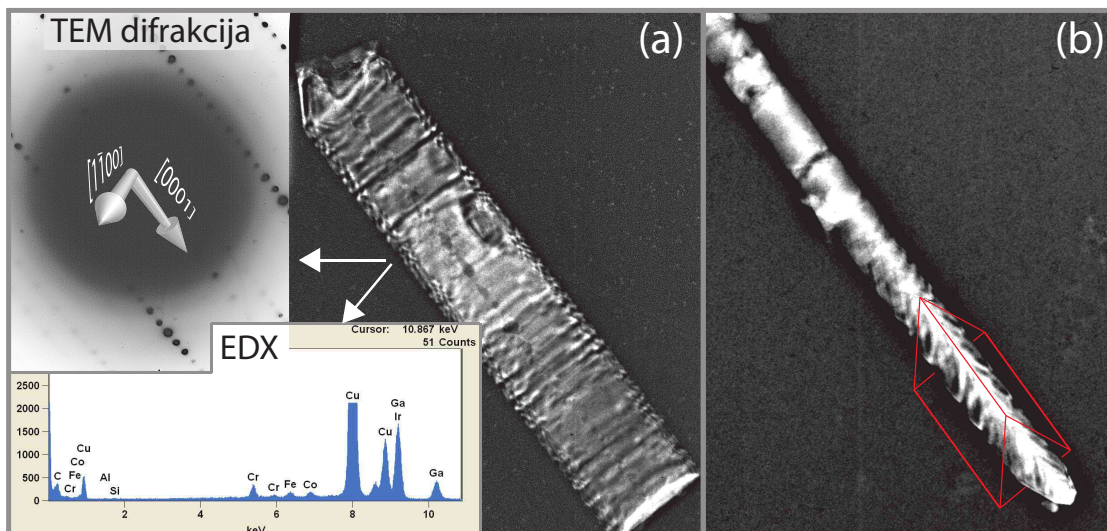




2.5. att. 950 °C temperatūrā, NH<sub>3</sub> atmosfērā atlaidināto GaN nanovadu uzņemtais fotoluminiscences spektrs, ar virsmas struktūras izmaiņām SEM attēlā. Pelēkā rāmī salīdzināšanai parādīti citur iegūti (a) c-ass un (b) a-ass virzienā augušu GaN nanovadu PL spektri [41].

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 350 nm) virzienā augušo nanovadu eksitonu luminiscences [41]. Zīmīgi, ka zilo nobīdi spektros novēro tikai nepolāro nanovadu gadījumā, kas tiek skaidrota ar virsmas īpatnībām. Kā rezultātā tā ir vairāk uzņēmīga oksidācijai un veidotais Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 nesakrīt ar c-asi.

Lai pārlicinātos 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 uznesanu uz vara režģa, tālāk ar skalpeļa galu parauga virsma tiek saudzīgi skrāpēta, un pieķērušās nanostruktūras tiek pārnestas uz pilienu. Pilienam nožūstot,



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.

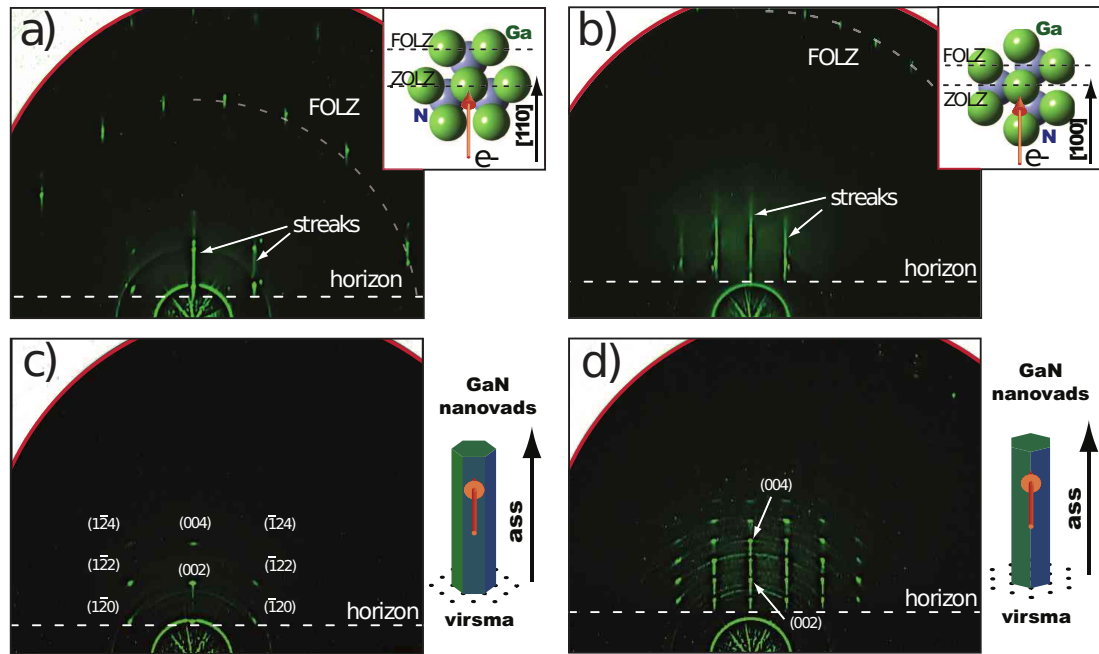
nanovadi paliek uz parauga turētāja.

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 pat 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 bija aizmirsts aizsegt tiešo elektronu staru un filma tika pārgaismota, bet, apstrādājot attēlu, bija iespējams novākt lielāko daļu no fona. Atsegtā difrakcijas aina raksturo vircīta 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, 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  $90k\times$  palielinājuma nav redzamas katalizatora paliekas.

### 2.3. Nanovadu struktūru pētījumi ar RHEED

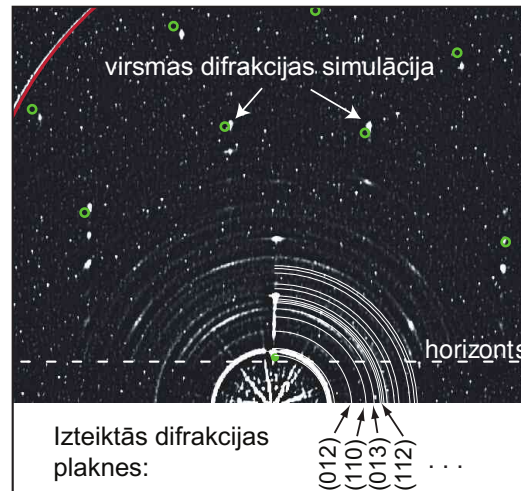
GaN vircīta struktūras gadījuma (simetrijas grupa  $P6_3mc$ ) elementārā šūna satur 4 atomus, kur (0001) plakne veido heksagonālas simetrijas atomus. Virsmas analizē elektroni izpilda 2D Laue difrakcijas nosacījumu (skatīt 1.2.2. nodaļu) un visas iespējamās parauga rotācijas rada konstruktīvu izkliedi. 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 izklienāto elektronu radīto fonu. Tādēļ, kontrasta palielināšanai un fona ietekmes mazināšanai, tiek pielietots Laplasa diferencēšanas un secīgs Gausa konvolūcijas filtrs. Rezultātā straujas izmaiņas attēlā tiek pastiprinātas un izceltas, bet intensitātes gradienta nomākts [43]. Virsmas difrakcijas ainā garās izstieptās formas pie redzamības horizonta (ZOLZ) un difrakcija punktu forma 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

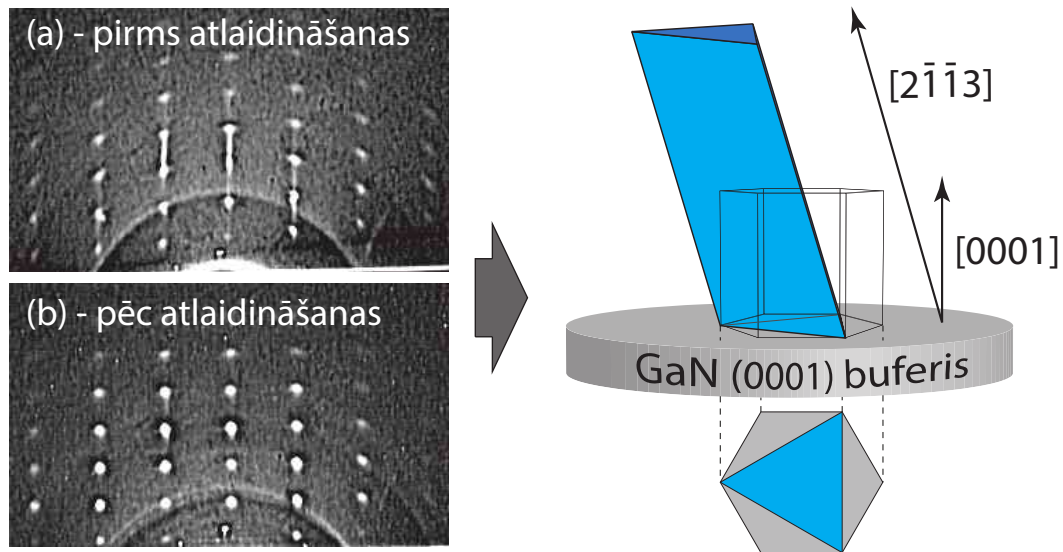
Gadījumā, ja uz parauga virsmas atrodas nanovadi, daļa elektronu, ejot **cauri** materiālam, ir pakļauti 3D Laue difrakcijas nosacījumam (skatīt 1.2.2. nodaļu). Tagad, rotējot paraugu, papildus tipiskai virsmas RHEED ainai novēro difrakcijas punktu parādīšanos un pazušānu. Lai atvieglotu datu analīzi, tiek izvēlētas augstas simetrijas virzieni ar labi definētu struktūru (2.7. (c,d) att.). Tā kā RHEED eksperimentā elektronu stars krīt uz virsmas  $1 - 5 \text{ mm}^2$  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. Līdzīgi kā TEM difrakcijas mērījumos var



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.

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 vircīta struktūru uz parauga virsmas, kur  $c$  ass vērsta ārā no plaknes (skatīt ilustrāciju 2.7. (c) un (d) attēlā). Līdzīga aina ir novērota *in-situ* RHEED mērījumos uz MBE audzētām, epitaksiāli sakārtotā nanovadu struktūrām [44, 45].

RHEED attēlos bez tilpuma difrakcijas punktiem, novēro, 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, ir haotiski augušie tievie nanovadi (2.3. att.). Lai izceltu difrakcijas gredzenus, tiek izvēlēta parauga rotācija tālu no augstas simetrijas virziena (2.8. att.). Šeit tiek veikta GaN (0001) virsmas RHEED simulācija (aprēķināto



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.

punktu pozīcijas attēlotas kā zaļi gredzeni) kombinācijā ar heksagonālās struktūras pulvera difrakcijas aprēķiniem (attēloti kā balti pusapļi). Var novērot labu sakritību ar eksperimentāli novērotiem datiem, kas liecina, ka tiem nanovadiem piemīt relaksētu GaN vircīta struktūru. Līdzīgi novērojumi ir veikti arī uz šķībi sakritušiem nanovadiem, kas sintezēti ar MBE metodi [44], kur RHEED labi definētā inversā režģa struktūra ir izjaukta un punkti tiek izstiepti puslokos.

Nodaļā atspoguļotie rezultāti pieejami arī autora publikācijā [7].

### 2.3.2. Sakārtotas GaN struktūras

Līdzīgā veidā, RHEED analīze ir veikta uz sakārtotām GaN struktūrām (2.4. att.). Novērotā difrakcijas aina neatšķiras no iepriekšējo mērījumu rezultātiem, kur, 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 nanovadiem, kas sintēzē ar metālisku katalizatoru palīdzību. Ņemot vērā, ka tie pieņem trijstūrveida formu (kā redzams TEM 2.6.(b) attēlā) un 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 tiek prognozēta to trijstūrveida forma un epitaksiāla orientācija uz GaN (0001) virsmas, savstarpēji veidojot  $60^\circ$ ielu leņķi.

Nanovadam, augot virzienā, kas atšķiras no c vai a ass, veidojas neregulāras formas [46]. Līdzīgi, arī ar LiF katalizatoru iegūtie nanovadi izceļas ar savu slāņaino struktūru, kas ir nehomogēna kristāliskā režģa radītājs. Zīmīgi, ka tikai pēc atslādināšanas augstā temperatūrā, tiem novēro spēcīgu 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  $500^\circ\text{C}$  temperatūras, vienlaikus uzņemot difrakcijas ainu. Kaut arī šī temperatūra ir krietni zemāka par to, kas izmantota atslādināšanas procesā MOCVD kamerā, jau pēc pāris minūtēm novēro vieglas difrakcijas ainas izmaiņas, kas pēc 30 min iegūst 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.

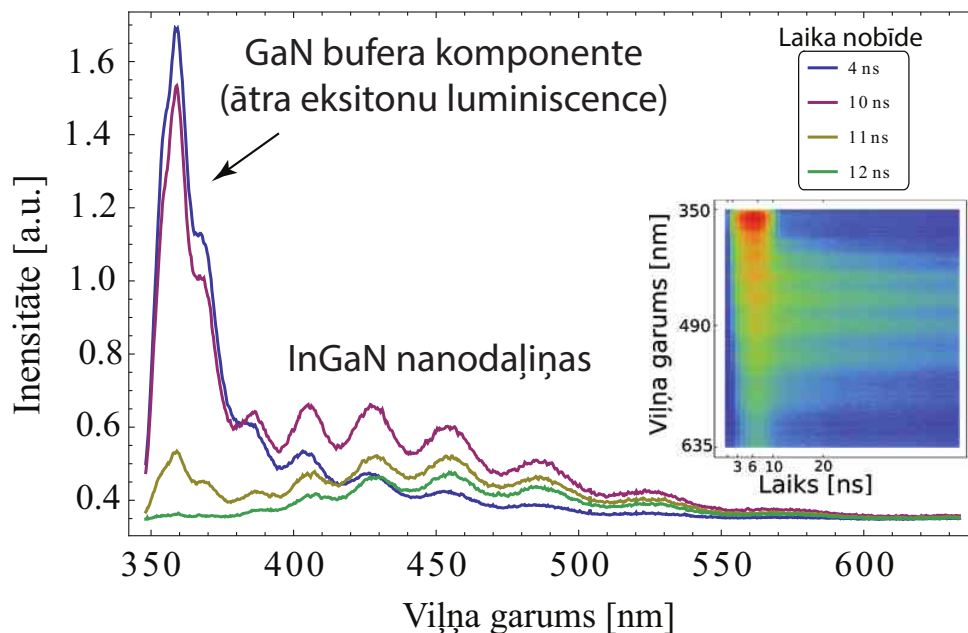
## 2.4. InGaN kvantu punktu sintēze

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). Par indija avotu izmanto trimetilindija (TMIn) organiskais savienojums. Tā kā InN kodināts ūdeņraža atmosfērā, pēc temperatūras iestatīšanas reaktorā, nesējgāze tiek nomainīta uz  $N_2$ . Lai kompensētu slāpekļa straujo desorbciju no kvantu punktiem,  $NH_3$  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 izmanto vienlaicīgi divus TMIn avotus 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





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.

un materiāla zonas platumu, var gūt labu priekšstatu par  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  stehiometriskā parametra  $x$  vērtībām [47–49].

### 2.5.1. Dinamika

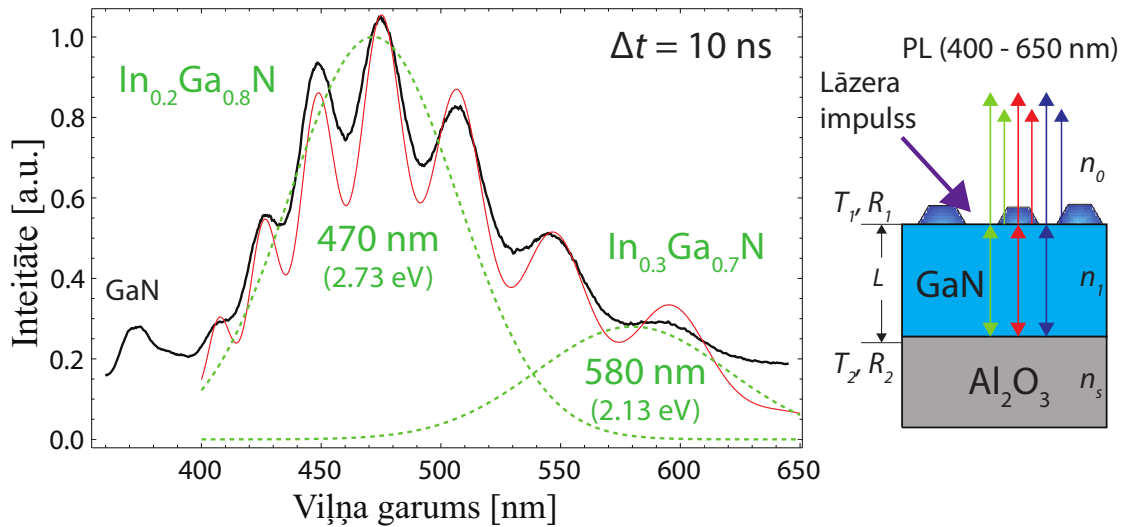
Tā kā paraugs atrodas uz GaN bufera slāņa, visos PL mērījumos novēro spēcīgu GaN eksitonu luminiscenci, kas nereti traucē iegūt kvalitatīvu signālu no InGaN kvantu punktu struktūrām uz virsmas. Izmantojot pieejamo optisko sistēmu (1.2.1. nodaļa), ir iespējams veikt laikā nobīdītus mērījumus. Tā kā tīra 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 intensitātes izmaiņa laika periodā no 0 līdz 100 ns). Rezultātā 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 6 ns redzamības logu, kas savukārt definē ātro kinētiku pīķu pusplatumu laika skalā. Šeit jāatzīmē, ka lāzera impulss tiek ģenerēts ar 6 ns aizkavēšanos, un attiecīgi kinētiku laika skala ir nobīdīta. 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 nodzisusi, bet signāls no kvantu punktiem samazinājies tikai līdz 80% no sākotnējā. 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 [50], efekts var tikt aprakstīt 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:

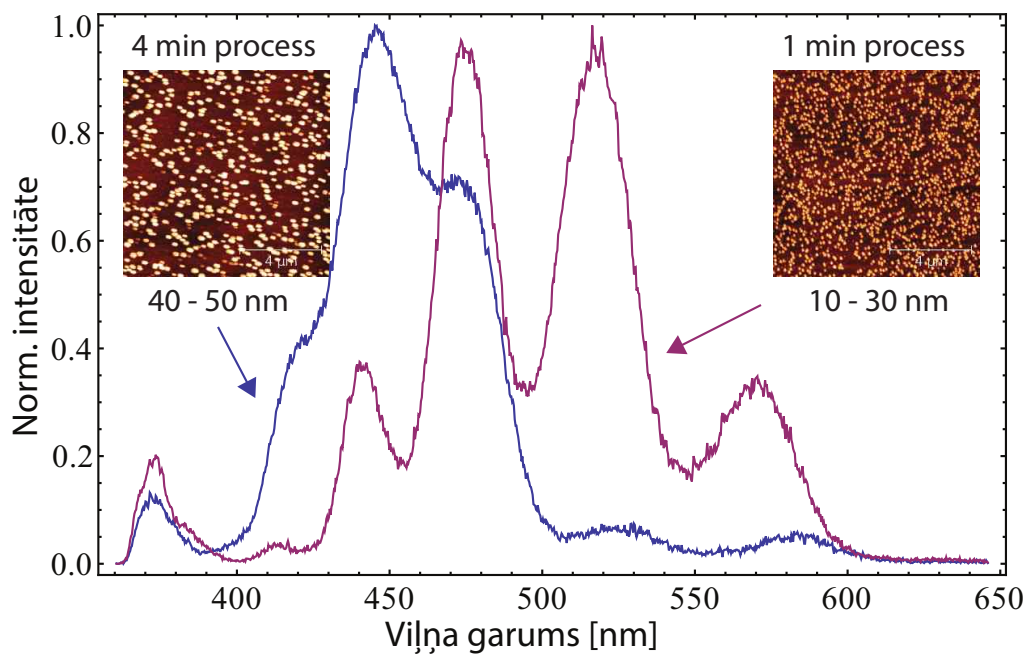
$$I_r = I_0 \left( 1 - \frac{1}{1 + 4F_r^2 \sin^2[2\pi n_1 L/\lambda]} \right), \quad (2.1)$$



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.

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.

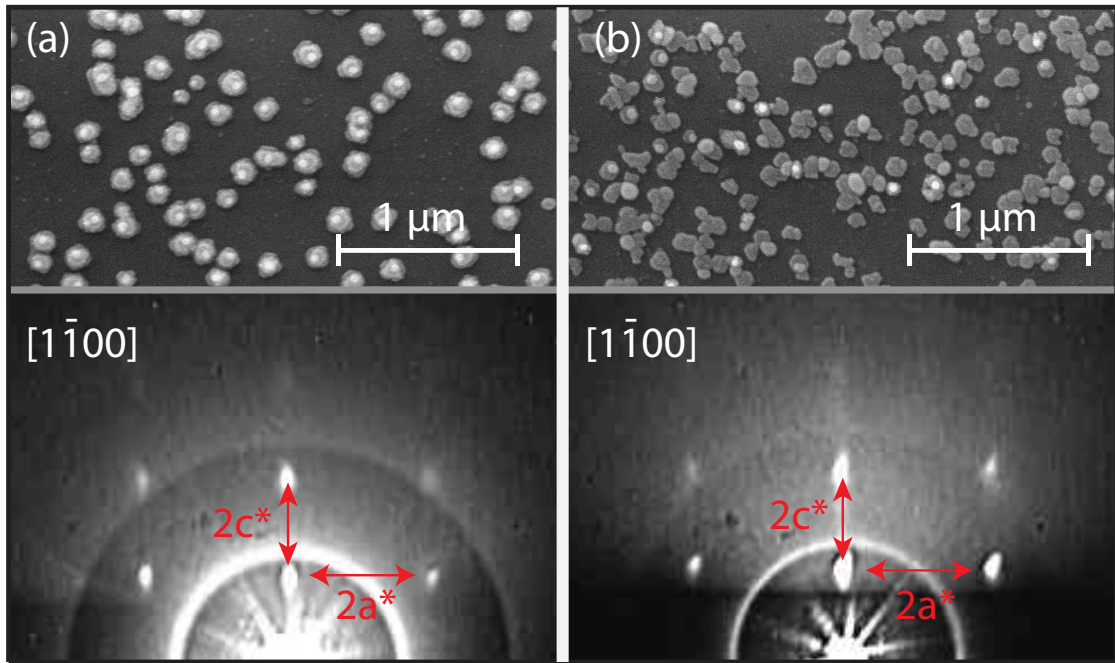
Ievērojot laušanas koeficienta  $n_1$  atkarību no viļņa garuma, aprakstītais vienādojums (2.1.) labi sakrīt ar eksperimentos novēroto PL spektru formu (2.11. attēlā sarkanā līkne). Fiksējot parametra  $L = 2 \mu\text{m}$  vērtību, luminiscences joslu pozīcijas tiek noteiktas, fiksdējot divu Gausa līkņu 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  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  kvantu punktu struktūras.



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

## 2.6. InGaN kvantu punktu struktūrpētījumi

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 kā redzams 2.12. attēlā, kur zilā līkne ataino PL spektru InGaN paraugam ar nanostruktūrām 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 nanostruktūras ir blīvas, un to skaits



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.

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.

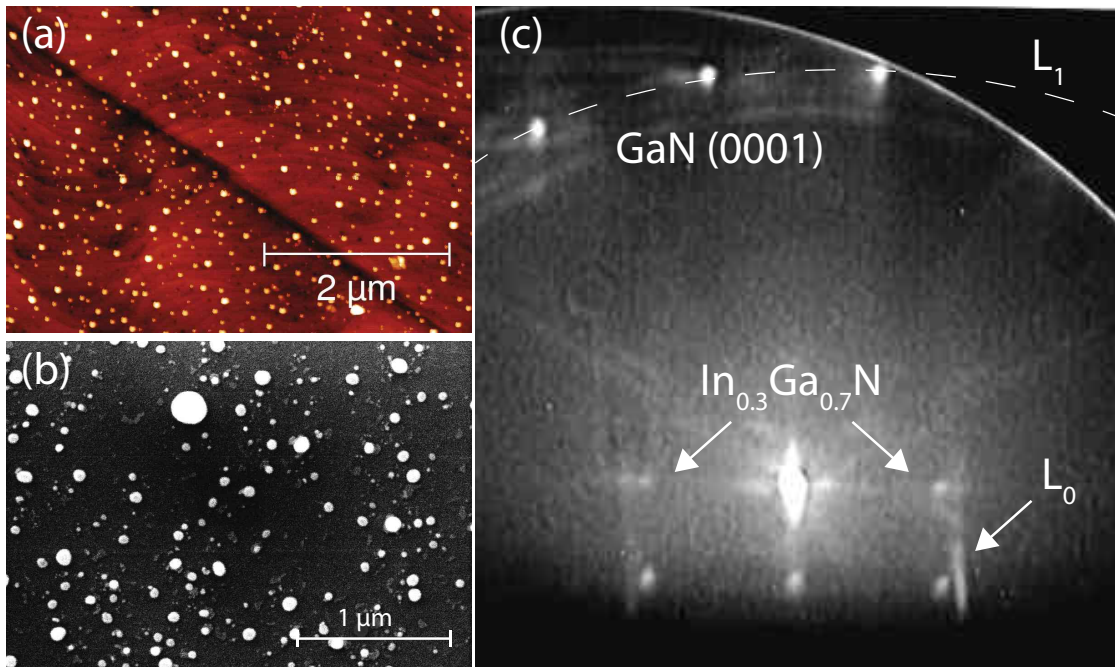
Neskatoties uz to, ka garāka procesa laikā tiek uzņemts vairāk materiāla uz parauga virsmas, pie īsākiem sintēzes laikiem (līdz ar to arī mazākām InGaN struktūrām), ievērojami uzlabojas kvantu punktu spīdēšanas intensitāte, kaut arī netiek novērotas lielas izmaiņas PL spektru formā. Šī efekta skaidrojumam, tiek pievērsta pastiprināta uzmanība kvantu punktu struktūras pētījumiem. Apskatot parauga virsmu SEM mikroskopā  $100k\times$  lielā palielinājumā, var izšķirt individuālās nanostruktūru formas 2.13. attēla augšpusē paraugam ar (a) 4 min un (b) 1 min

sintēzes laiku. Abos gadījumos redzami gaišie punkti atbilst augstas In koncentrācijas struktūrām, 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 apakšējos 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, 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 apspriest 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 (salīdzināt trokšņu līmeni normalizētos spektros 2.12. un 2.11. attēlos). Aplūkojot iegūtās struktūrās lielākā palielinājumā SEM mikroskopā (2.14.(b) att.), var redzēt, ka

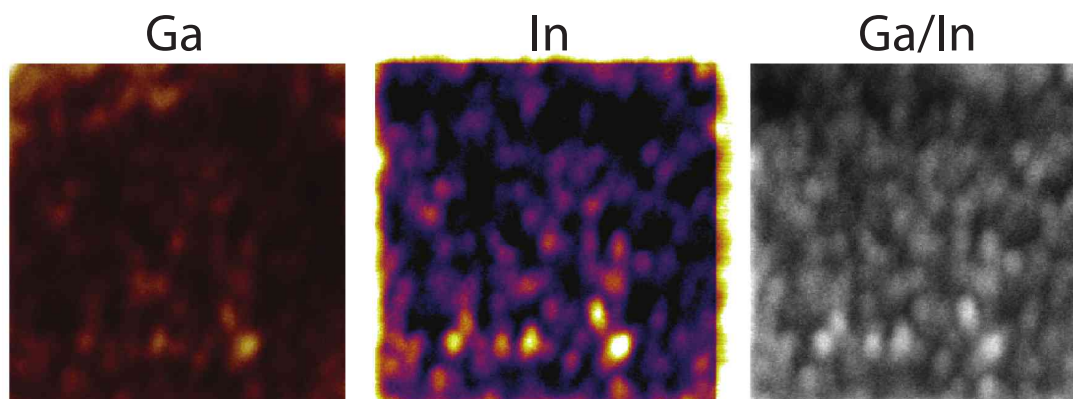


2.14. att.  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  kvantu punktu struktūras (a) AFM un (b) SEM un (c) RHEED uzņēmumos.

$\text{InGaN}$  KP forma ir salīdzinoši regulāra un atgādina iesaldētu pilienu struktūru, kas, atšķirībā no 2.13. attēlā novēroto, varētu būt no  $\text{InN}$  klātbūtnes brīva.

Tā kā uzklātais materiāls vairs nenosedz visu virsmu, RHEED mērījumos attēlā 2.14.(c) ir redzama arī  $\text{GaN}$  (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 kvantu punktā [49],  $a$  konstantes vērtība drīzāk tuvojās  $\text{InN}$  struktūrās sagaidāmajam līmenim. Rezultātā, apstiprinās  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  kvantu punktu saspiesta heksagonālā struktūra, kas var būt par PL joslu paplašināšanās iemeslu augstas koncentrācijas indiju saturošajos kvantu punktos.





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.

## 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, 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 veikti pētījumi uz VLS audzētiem GaN nanovadiem, kur par katalizatoru izmantots nemetālisks materiāls. RHEED un TEM mērījumu sērijās noteiktas to strukturālās īpašības, kas krasi atšķiras no tipiski, ar metālisko katalizatoru, iegūtiem nanovadiem. Pirmkārt, šī 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 Augsta Izšķiršanas TEM 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 kristāliskā struktūra, 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. Turpmākos eksperimentos ir nepieciešams samazināt nanostruktūru blīvumu, kas ļautu efektīvi izšķirt individuālus nanovadus. Tas sniegtu ne tikai precīzu informāciju par Ga un In sadalījumu, bet ļautu noteikt šo elementu sadalījumu kvantu punkta dziļumā.

Kopumā, iegūto pētījumu rezultāti ir izmantojami tālākiem pētījumiem enerģoefektīvu 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. Bavencove, 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. *OP 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 In-GaN 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, 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. Dimitrochenko, J. Grube, P. Kulis, G. Marcins, B. Polyakov, A. Sarakovskis, M. Springis, and I. Tale. AlGaIn–InGaIn–GaIn near ultraviolet light emitting

- diode. *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, 45:25–32, 2008.  
doi: 10.2478/v10047-008-0017-3.
- [18] A. I. Persson, B. J. Ohlsson, S. Jeppesen, and L. Samuelson. Growth mechanisms for GaAs nanowires grown in CBE. *J. Cryst. Growth*, 272:167–174, 2004. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2004.08.106.
- [19] H. Adhikari, A. F. Marshall, I. A. Goldthorpe, C. E. D. Chidsey, and P. C. McIntyre. Metastability of Au–Ge liquid nanocatalysts: Ge vapor-liquid-solid nanowire growth far below the bulk eutectic temperature. *ACS Nano*, 1: 415–422, 2007. doi: 10.1021/nm7001486.
- [20] E. A. Sutter and P. W. Sutter. Size-dependent phase diagram of nanoscale alloy drops used in vapor-liquid-solid growth of semiconductor nanowires. *ACS Nano.*, 4:4943–4947, 2010. doi: 10.1021/nn101366w.
- [21] R. S. Wagner and W. C. Ellis. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Appl. Phys. Lett.*, 4:89–90, 1964. doi: 10.1063/1.1753975.
- [22] T. Kuykendall, P. Pauzauskie, S. Lee, Y. Zhang, J. Goldberger, and P. Yang. Metalorganic chemical vapor deposition route to GaN nanowires with triangular cross sections. *Nano Letters*, 3:1063–1066, 2003. doi: 10.1021/nl034422t.
- [23] R. Navamathavan, Y.-H. Ra, K.-Y. Song, D.-W. Kim, and C.-R. Lee. Different growth behaviors of GaN nanowires grown with Au catalyst and Au + Ga solid solution nano-droplets on Si(111) substrates by using MOCVD. *Current Applied Physics*, 11:77–81, 2011. doi: 10.1016/j.cap.2010.06.022.



- [24] P. Nash. *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, volume 6. ASM International, Materials Park, 1991.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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).
- [28] K. P. O'Donnell, R. W. Martin, and P. G. Middleton. Origin of luminescence from InGaN diodes. *Phys. Rev. Lett.*, 82:237–240, 1999. doi: 10.1103/PhysRevLett.82.237.
- [29] 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.
- [30] 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.

- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] A. Voitkans. *In situ* reflection high energy electron diffraction on mass-filtered iron nanoparticles on W(110). Master’s thesis, University of Rostock, 2008.
- [35] Ayahiko Ichimiya and Philip I. Cohen. *Reflection High Energy Electron Diffraction*. Cambridge University Press, 2004.
- [36] J. Reibenspies A. Clearfield and N. Bhuvanesh. *Principles and Applications of Powder Diffraction*. Wiley-Blackwell, 2008.
- [37] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. Jom Wiley & Sons, 8 edition, 2005.
- [38] 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.

- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] R. C. Gonzalez and R. E. Woods. *Digital Image Processing (2nd Edition)*. Prentice Hall, 2002.
- [44] 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.

- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] 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.jcrysgr.2004.05.040.
- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] 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.

# 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 cieta 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: 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 Oeynhausen, par TEM mērījumu veikšanu un A. Vogts par iespēju veikt nano-SIMS mērījumus.

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

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