

# CHARAKTERYZACJA SAMOORGANIZUJĄCYCH SIĘ KROPEK KWANTOWYCH InGaN/GaN ZA POMOCĄ SUBTELNEJ STRUKTURY WIDM ANOMALNEJ DYFRAKCJI (DAFS)

E. Piskorska<sup>1</sup>, V. Holý<sup>2</sup>, M. Siebert<sup>3</sup>, Th. Schmidt<sup>3</sup>, J. Falta<sup>3</sup>,  
T. Yamaguchi<sup>3</sup>, D. Hommel<sup>3</sup> i H. Renevier<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Instytut Fizyki PAN, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, Polska*

<sup>2</sup>*Wydział Struktur Elektronowych, Uniwersytet Karola, 121 16 Praga, Republika Czeska*

<sup>3</sup>*Instytut Fizyki Ciała Stałego, Uniwersytet Bremeński, 28359 Breme, Niemcy*

<sup>4</sup>*CEA, Rue des Martyrs 17, 38054 Grenoble Cedex 9, France*

**Streszczenie:** Został określony lokalny skład chemiczny w nieprzykrytych kropkach kwantowych InGaN, wyhodowanych za pomocą metody MBE, na podłożu GaN za pomocą subtelnej struktury anomalnej dyfrakcji. Z analizy numerycznej określono lokalną strukturę wokół atomów Ga w różnych obszarach kropek kwantowych. Wyniki pokazały, że zawartość In w kropkach kwantowych zmienia się od 20% w obszarze podłoże-warstwa zwilżająca do 40-50% na wierzchołku kropek kwantowych.

**Characterization of self-organized InGaN/GaN quantum dots by Diffraction Anomalous Fine Structure (DAFS).**

**Abstract:** The local chemical composition of InGaN quantum dots grown by a MBE method on GaN virtual substrates was investigated by x-ray diffraction anomalous fine-structure method. From the detailed numerical analysis of the data we were able to reconstruct the local neighborhood of Ga atoms at different positions in the dots. Using this approach, we found that the In content increases from 20% at the dot base to 40-50% at the top.

## 1. Wstęp

Proces krystalizacji często stosowany do wzrostu samoorganizujących się kropek kwantowych jest stochastyczny, w wyniku, czego uzyskane struktury wykazują pewien rozrzut w kształcie, rozmiarach, a także w składzie chemicznym. Te rozbieżności mogą powodować ograniczenia zastosowania struktur niskowymiarowych. Półprzewodnikowe struktury niskowymiarowe z grupy III-V cieszą się szczególnym zainteresowaniem z powodu ich zastosowania w laserach i diodach świecących (InGaN) oraz w telekomunikacji (InAs). Jednakże zrozumienie podstawowych własności fizycznych azotków decydujących o ich zastosowaniu nadal pozostaje niewystarczające. Klasycznym przykładem półprzewodników z grupy III-V, w których powstają samoorganizujące się kropki kwantowe, jest system InAs/GaAs. Wprowadzenie Ga do sieci InAs zmniejsza różnicę w stałych sieciowych pomiędzy warstwą a podłożem, a także zmniejsza barierę potencjału. Dlatego w celu uzyskania świecenia w odpowiednim zakresie spektralnym do InAs wprowadza się atomy Ga. Badania za pomocą mikroskopii elektronowej wykazały, że następuje interdyfuzja pomiędzy atomami Ga i In. W wyniku tego procesu tworzą się trójskładnikowe kropki kwantowe, które są naprężone przy podstawie, a całkowicie zrelaksowane na ich wierzchołku. Pokrywając uformowane kropki kwantowe w warstwie GaAs obserwuje się również interdyfuzję,

pomiędzy atomami Ga i In. Jednakże proces ten nie dominuje i nie zmienia znacząco właściwości powstałych kropek. Sytuacja zmienia się w przypadku półprzewodnikowych materiałów InGaN/GaN. Rola In w tych związkach jest bardzo ważna, ponieważ In wprowadza dodatkowe lokalizacje nośników i, co za tym idzie, podwyższa wydajność świecenia [1]. W literaturze szeroko badane są niezagrzebane kropki kwantowe InGaN za pomocą mikroskopii skaningowej (STM) i mikroskopii sił atomowych (AFM). Badania luminescencyjne wykonuje się wyłącznie na kropkach zagrzebanych w warstwie GaN, ponieważ kropki kwantowe pokryte warstwą GaN stają się dopiero optycznie aktywne. Naniesienie warstwy pokrywającej wprowadza duże zmiany w składzie chemicznym kropek kwantowych, a także wprowadza dodatkowe naprężenia. Może prowadzić także do całkowitego rozpuszczenia się kropek kwantowych i powstania warstwy o własnościach podobnych do własności studni kwantowej. Tak, więc wskazane jest poznanie wcześniej natury kropek kwantowych nieprzykrytych.

Struktury niskowymiarowe mają złożoną morfologię. Dotychczas stosowane metody badań struktur niskowymiarowych nie zawsze dają pełną odpowiedź na zadawane pytania i mają ograniczoną stosowalność. W prezentowanej pracy podjęto próbę określenia składu chemicznego, a mianowicie zawartości In w kropkach

kwantowych, za pomocą techniki, która łączy zalety absorpcji i dyfrakcji rentgenowskiej. W absorpcji rentgenowskiej (ang. *X-ray Absorption Spectroscopy*) rejestrowany sygnał jest uśrednionym sygnałem pochodzącym z dużej objętości próbki, a więc w przypadku struktur niskowymiarowych, np. kropek kwantowych, sygnał pochodzi z międzypowierzchni, warstwy zwilżającej, z rdzenia kropek kwantowych, a także może pochodzić z podłoża. Charakteryzacja struktury na poziomie atomowym jest niemożliwa przy użyciu standardowej dyfrakcji (*X-ray Diffraction*, XRD) z powodu bardzo słabego natężenia sygnału pochodzącego od badanych struktur. W celu uzyskania informacji z kropek kwantowych należy ograniczyć obszar, z którego pochodzą informacje. Jest to możliwe poprzez połączenie absorpcji rentgenowskiej z dyfrakcją. Metoda łącząca te dwie techniki nazywa się subtelną strukturą anomalnej dyfrakcji (ang. *Diffraction Anomalous Fine Structure*, DAFS). W metodzie tej rejestruje się sygnał dyfrakcyjny jako funkcję energii promieniowania rentgenowskiego w pobliżu krawędzi absorpcji. Tak więc obszar zbierania sygnału jest ograniczony do obszaru, dla którego spełnione są warunki dyfrakcyjne. Kolejną zaletą metody DAFS jest to, że widmo energetyczne promieniowania rozproszonego zależy tylko od najbliższego otoczenia atomów badanego pierwiastka. Uzyskane informacje dotyczą: i) lokalnego uporządkowania wokół atomów badanego pierwiastka, a mianowicie długości wiązań atomowych; ii) przesunięcia chemicznego krawędzi absorpcji w badanych strukturach, a więc rodzaju utworzonego wiązania chemicznego, stopnia deformacji struktury oraz liczby i rodzaju sąsiadów, składu chemicznego oraz gradientu tego składu w kropkach kwantowych [2, 3].

## 2. Eksperyment

Badane struktury niskowymiarowe InGaN hodowane były za pomocą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE) w temperaturze 600°C na szafirze (0001), na który wcześniej została naniesiona warstwa GaN o grubości 2 μm za pomocą metaloorganicznego chemicznego osadzania pary (ang. *Metal Organic Chemical Vapour Deposition*, MOCVD).

Widma DAFS zostały zarejestrowane w niewspółpłaszczyznowej (non-coplanar) geometrii dyfrakcji poślizgowej (GID) dla wektora 300 na stacji eksperymentalnej BM02 na synchrotronie ESRF (Grenoble, Francja). Do monochromatyzacji wiązki padającej użyty został monochromator dwukrystaliczny Si(111). Natężenie wiązki dyfrakcyjnej zostało zmierzone za pomocą detektora punktowego z wąską szczeliną zapewniającą odpowiednią rozdzielczość kątową.

W pierwszym etapie rejestracji widm DAFS został wykonany konwencjonalny skan radialny, tzn. rejestracja natężenia wiązki dyfrakcyjnej dla wybranych płaszczyzn *hkl* w sieci odwrotnej, w celu uzyskania sygnału z kropek kwantowych (w naszym przypadku wzdłuż wektora 300, czyli dla  $h=3$ , zob. Rys. 1).

Następnie wybrane zostały trzy różne punkty (1, 2, i 3) w kropkach kwantowych, w których zostały zarejestrowane w warunkach dyfrakcyjnych widma DAFS w pobliżu krawędzi absorpcji K Ga (10.37 keV). Położenia na kropce

kwantowej zostały wybrane w taki sposób, aby odpowiadały różnym jej obszarom: (1) to obszar blisko podłoża i warstwy zwilżającej; (2) i (3) obszary w pobliżu wierzchołka kropek kwantowych. Zarejestrowane widma DAFS dla wybranych punktów przedstawione są na Rysunku 2.

## 3. Analiza danych i wyniki

Analiza eksperymentalnych widm DAFS polega na wyodrębnieniu oscylacji podobnych do oscylacji EXAFS zawartych w atomowym czynniku rozpraszania  $f$ :

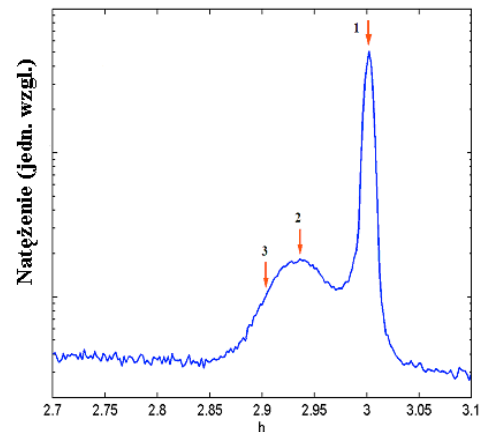
$$f(\mathbf{K}_i, \mathbf{K}_f, E) = f_0(\mathbf{K}_i - \mathbf{K}_f) + \Delta f(\mathbf{K}_i, \mathbf{K}_f, E) \quad (1)$$

gdzie:

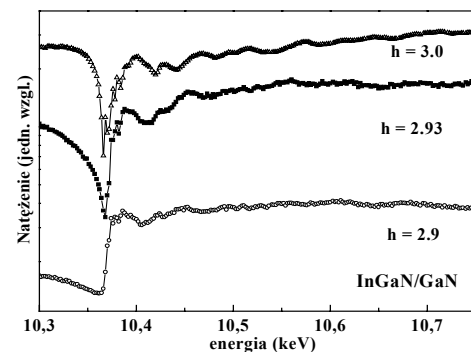
$f_0(\mathbf{K}_i - \mathbf{K}_f)$  - czynnik Thomsona

$\Delta f(\mathbf{K}_i, \mathbf{K}_f, E)$  - poprawka na anomalną dyspersję i absorpcję

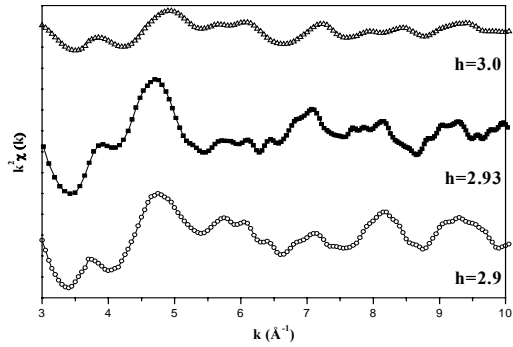
$$\Delta f(\mathbf{K}_i, \mathbf{K}_f, E) \approx f'(E) + if''(E) = f'_s(E) + if''_s(E) + (\chi'(E) + i\chi''(E)) \quad (2)$$



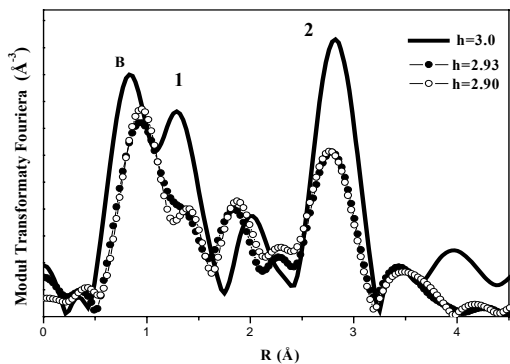
Rys. 1. Radialny skan dla struktury InGaN wzdłuż wektora 300 (*hkl*) w sieci odwrotnej. Numery wskazują miejsca w kropkach kwantowych, dla których został wykonany pomiar widm DAFS.



Rys. 2. Widma DAFS zarejestrowane dla trzech wartości  $h$  wybranych na kropkach kwantowych, odpowiednio:  $h=3$  - podłoża - warstwa zwilżająca;  $h=2.93$ ,  $h=2.9$  - wierzchołek kropek.



Rys. 3. Eksperymentalne oscylacje  $k^2\chi(k)$  wyodrębnione z widm DAFS.



Rys. 4. Moduł funkcji rozkładu radialnego  $|FT(R)|$  otrzymany dla oscylacji wyodrębnionych z eksperymentalnych widm DAFS. B – wynik niekompletnego odjęcia tła, 1 – pierwsza strefa koordynacyjna, 2 – druga strefa koordynacyjna.

$f'$  w równaniu (2) jest związane ze zwykłą zależnością dyspersyjną, natomiast  $if''$  jest związane z absorpcją i zawiera część oscylacyjną, którą otrzymujemy ze standardowych widm absorpcyjnych.

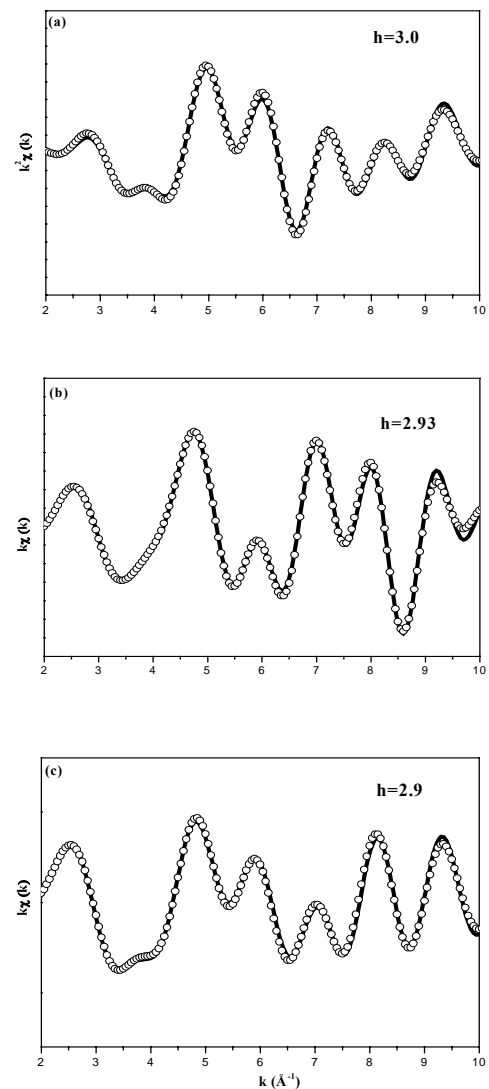
Część oscylacyjną wyodrębnia się za pomocą związku Kramersa-Kroinga [4]. Rysunek 3 przedstawia wyodrębnione oscylacje, które zawierają informacje o lokalnej strukturze wokół atomu absorbującego (w omawianym przypadku wokół atomów Ga).

Znajomość lokalnego otoczenia wokół badanego atomu Ga oraz stopień i rozkład odkształceń struktury pozwoli określić skład chemiczny (zawartość In) w kropkach kwantowych. Analiza uzyskanych oscylacji odbywa się podobnie jak w przypadku analizy EXAFS. Amplitudy i fazy rozproszeń fotoelektronu na atomach otaczających atom absorbujący były obliczone za pomocą programu FEFF [5]. Następnie zbudowano model i funkcję odpowiadającą modelowi dopasowano do widma eksperymentalnego korzystając z programu Artemis [6].

Rysunek 4 przedstawia moduły funkcji rozkładu radialnego  $|FT(R)|$ , otrzymane dla oscylacji reprezentujących lokalną strukturę w trzech różnych obszarach w kropkach kwantowych. Otrzymane moduły różnią się, a więc różni się

także otoczenie wokół Ga, atomu absorbującego. Maksimum oznaczone literą B jest wynikiem niekompletnego usunięcia tła i nie zawiera żadnych informacji o otoczeniu atomu absorbującego. InGaN krystalizuje w strukturze heksagonalnej. W tej strukturze w pierwszej strefie koordynacyjnej znajdują się 4 atomy, w drugiej zaś 12. Numerem 1 oznaczona jest pierwsza strefa koordynacyjna, w której znajdują się atomy azotu. Druga strefa koordynacyjna, oznaczona numerem 2, zawiera atomy Ga i In. Atomy In zajmują pozycje atomów Ga w sieci krystalicznej.

Na Rysunku 5 pokazano odwrotną Transformatę Fouriera (linia ciągła) i dopasowanie (kółka) lokalnego otoczenia wokół atomów Ga w wybranych do analizy obszarach.



Rys. 5. Odwrotna Transformata Fouriera (linia ciągła) oraz model (kółka) dla wybranych do analizy obszarów: a) podłoże- warstwa zwilżająca,  $h=3.0$ ; b) „objętość” kropek kwantowych,  $h=2.93$ ; c) obszar w pobliżu wierzchołka kropek kwantowych,  $h=2.9$ .

Z dopasowania modelu do krzywej eksperymentalnej wynika, że dla  $h=3.0$  (obszar (1) blisko podłoża i warstwy zwilżającej) w utworzonej strukturze  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  znajduje się  $x=0.20$  In. W obszarze tym drugą strefę koordynacyjną tworzą dwie podstrefy. W pierwszej podstrefie znajduje się 6 atomów Ga w odległości  $R=3.34 \text{ \AA}$ , zaś w drugiej 4 atomy Ga w odległości  $R=2.47 \text{ \AA}$  i 2 atomy In w odległości  $R=3.61 \text{ \AA}$ .

Lokalna struktura wokół atomów Ga, w szczególności druga strefa, w obszarze (2) różni się w stosunku do obszaru (1). W tym przypadku ta strefa również zawiera dwie podstrefy: w pierwszej i w drugiej znajdują się po 3 atomy Ga w odległości  $R=3.12 \text{ \AA}$  i  $R=2.39 \text{ \AA}$ , odpowiednio oraz po 3 atomy In w odległości  $R=3.24 \text{ \AA}$  i  $R=3.57 \text{ \AA}$ .

Otoczenie atomów Ga w drugiej strefie koordynacyjnej w obszarze (3) nieco różni się od otoczenia w obszarze (2), a mianowicie w pierwszej podstrefie znajdują się 4 atomy Ga w odległości  $R=3.38 \text{ \AA}$  i 2 atomy In w odległości  $R=2.86 \text{ \AA}$ , w drugiej zaś są 3 atomy Ga w odległości  $R=3.21 \text{ \AA}$  i 3 atomy In w odległości  $R=3.28 \text{ \AA}$ . W punktach (2) i (3), odpowiadającym obszarom przy wierzchołku kropek kwantowych, znajduje się od 40-50% In.

W przeprowadzonej analizie przyjęto, że stałe sieciowe  $a$  i  $c$  zależą od koncentracji In i stopnia zrelaksowania. Tak więc informacje użyte do obliczeń FEFF odnoszą się do konkretnych stałych sieciowych (stopnia zrelaksowania) i do konkretnych zawartości In obliczonych za pomocą teorii dyfrakcji.

Zastosowana analiza subtelnej struktury anomalnej dyfrakcji (DAFS) pozwoliła określić średnią zawartość In w różnych obszarach badanych nieprzykrytych kropek kwantowych InGaN.

#### Literatura:

- [1] M. Godlewski, E. Lusakowska, E.M. Goldys, M.R. Phillips, T. Böttcher, S. Figge, D. Hommel, P. Prystawko, M. Leszczynski, I. Grzegory, S. Porowski, "Diffusion length of carriers and excitons in GaN - influence of epilayer microstructure", *Appl. Surf. Sci.* **294** (2004) 223.
- [2] H. Stragier, J.O. Cross, J.J. Rehr, L.B. Sorensen, C.E. Bouldin, J.C. Woicik, "Diffraction anomalous fine structure: A new x-ray structural technique", *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 3064.
- [3] H. Stragier, *DAFS: A New X-Ray Structural Technique*, PhD Thesis (University of Washington, Washington 1993).
- [4] I.J. Pickering, M. Sansone, J. Marsch, G.N. George, "Site-Specific X-ray absorption spectroscopy using DIFFRAXAFS", *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) Suppl. 32-2, 206-208.
- [5] A. Ankudinov B. Ravel, J.J. Rehr, S.D. Conradson, "Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure", *Phys. Rev. B* **58** (1998) 7565.
- [6] <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit>.