

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Martynas
SKAPAS

Bi kvantinių taškų GaAsBi matricoje tyrimas peršviečiamąja elektronine mikroskopija

DAKTARO DISERTACIJA

Technologijos mokslai,
Medžiagų inžinerija T 008

VILNIUS 2019

Disertacija rengta 2012–2018 metais Vilniaus universiteto Fizikos fakulteto Fotonikos ir nanotechnologijų institute
Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba:
Stipendija – DOK-13025, DOK-14295,
Parama išvykoms – P-DAK-18-48,
Projektai – VP1-3.1-ŠMM-10-V-02-007/LSS-13700-51, LMT-K-712-01-0076.

Mokslinis vadovas:

prof. dr. Roland Tomašiūnas (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008).

Gynimo taryba:

Pirmininkas – **prof. habil. dr. Sigitas Tamulevičius** (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008).

Nariai:

doc. dr. Brigita Abakevičienė (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008),

doc. dr. Ramūnas Aleksiejūnas (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008),

doc. dr. Jan Devenson (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika – N 002),

doc. dr. Karolis Kazlauskas (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, fizika – N 002).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2019 m. gegužės mėn. 30 d. 13 val. Nacionalinio fizinių ir technologijos mokslų centro D401 auditorijoje.

Adresas: Saulėtekio al. 3, LT-10257, Vilnius, Lietuva.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose ir Vilniaus universiteto interneto svetainėje adresu: <https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Martynas
SKAPAS

Investigation of Bi quantum dots embedded into GaAsBi matrix by transmission electron microscopy

DOCTORAL DISSERTATION

Technological sciences,
Materials Engineering T 008

VILNIUS 2019

This dissertation was written between 2012 and 2018 in Vilnius University
Faculty of Physics Institute of Photonics
The research was supported by Research Council of Lithuania.
Grants – DOK-13025, DOK-14295,
Mobility funding – P-DAK-18-48,
Projects – VP1-3.1-ŠMM-10-V-02-007/LSS-13700-51, LMT-K-712-01-0076.

Academic supervisor:

prof. dr. Roland Tomašiūnas (Vilnius University, Technological Sciences
Materials Engineering – T 008).

Dissertation Defence Panel:

Chairman – **Prof. habil. dr. Sigitas Tamulevičius** (Kaunas University of
Technology, Technological Sciences, Materials Engineering – T 008).

Members:

doc. dr. Brigita Abakevičienė (Kaunas University of Technology,
Technological Sciences, Materials Engineering – T 008)

doc. dr. Ramūnas Aleksiejūnas (Vilnius University, Technological
Sciences, Materials Engineering – T 008),

doc. dr. Jan Devenson (Center for Physical Sciences and Technology,
Natural sciences, Physics – N 002),

doc. dr. Karolis Kazlauskas (Vilnius University, Natural sciences, Physics
– N 002).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation
Defence Panel at 1 p.m. on 30th May, 2019 in auditorium D401 of the Center
for Physical Sciences and Technology.

Address: Saulėtekio av. 3, LT-10257, Vilnius, Lithuania.

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of Vilnius
University and Center for Physical Sciences and Technology, as well as on
the website of Vilnius University: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

PADĖKA

Visų pirma, norėčiau padėkoti Sandrai. Be tavo skatinimo eiti pirmyn aš tikrai šiandien vis dar nebūčiau parašęs šios disertacijos ir joje būtų be galo daug pabėgusių kablelių ir kitokios betvarkės.

Taip pat ši disertacija nebūtų įmanoma be itin didelio Renatos indėlio – pradėdant nuo pačių bandinių auginimo, baigiant daugkartiniu disertacijos skaitymu.

Ačiū FTMC Medžiagų struktūrinės analizės skyriui: Remigijui – už gilesnes difrakcijos žinias, Rokui – už pirmąsias TEM pamokas, Algiui ir Arnui – už paruoštus bandinius, ypač tada kai bandinį „nulauži“ ar „pameti“, Violetai – už rašybos patarimus bei visiems skyriaus darbuotojams už malonią darbo aplinką ir palaikymą.

Ačiū FTMC Optoelektronikos skyriui: Arūnui – už parodymą, kodėl bismidai yra įdomūs, Evelinai – už konsultacijas PL tematika, Tadiui – už praplėstą akiratį TEM pasaulyje ir visiems kitiems, su kuriais teko diskutuoti ar kartu ruošti publikaciją.

Ačiū VU Fizikos fakulteto Fotonikos ir nanotechnologijų institutui: darbo vadovui Rolandui – už galimybę ruošti šią disertaciją, nepaisant to, kad tematika nutolo nuo pirminės, Arūnui, Tadiui, Tomui – už visus užduotus klausimus ir galimybę išmokti bet ką paaiškinti paprastai.

Dėkoju visiems, kurių bandinius teko matuoti – visi jie buvo skirtingi, visada kiekviename iš jų pamatydavau ką nors naujo ir tai leido man tobulėti.

Ačiū visiems bent kartą uždavusiems klausimą „Kada ginsies?“. Nors į šį klausimą ilgai neturėjau, ką atsakyti ir tai mane erzino, bet kartu tai skatino paįmėti ir parašyti šį darbą.

SANTRUMPOS

BF	šviesaus lauko (mikroskopija), angl. <i>bright field (microscopy)</i>
BSE	atgal sklaidyti elektronai, angl. <i>back-scattered electrons</i>
CBED	konverguojančio elektronų pluoštelio difrakcija, angl. <i>convergent-beam electron diffraction</i>
DF	tamsaus lauko (mikroskopija), angl. <i>dark field (microscopy)</i>
(HA)ADF	(didelio kampo) žiedinė tamsaus lauko (mikroskopija), angl. <i>(high-angle) annular DF (microscopy)</i>
EDX	energinės skyros Rentgeno spindulių spektrometrija, angl. <i>energy dispersive X-Ray spectroscopy</i>
FEG	lauko emisijos elektronų šaltinis, angl. <i>field emission gun</i>
FFT	Furjė transformacija, angl. <i>fast Fourier transform</i>
FIB	fokusuotų jonų pluoštelis, angl. <i>focused ion beam</i>
GPA	geometrinė fazės analizė, angl. <i>geometric phase analysis</i>
IR	infraraudonoji spinduliuotė
MBE	molekulinių pluoštų epitaksija, angl. <i>molecular beam epitaxy</i>
MEE	paskatintos migracijos epitaksija, angl. <i>migration enhanced epitaxy</i>
MOCVD	cheminis nusodinimas iš metalo organinių garų fazės, angl. <i>metal-organic chemical vapor deposition</i>
PDF	miltelių difrakcinių duomenų bazės kortelė, angl. <i>powder diffraction file</i>
PL	fotoluminescencija, angl. <i>photoluminescence</i>
QD	kvantinis taškas, angl. <i>quantum dot</i>
RTA	spartus atkaitinimas, angl. <i>rapid thermal annealing</i>
MQW	daugybines kvantinės duobės, angl. <i>multiple quantum well</i>
rh-Bi	romboedrinės struktūros bismutas, PDF#00-005-0519
SAD	pasirinktos vietos difrakcija, angl. <i>selected area diffraction</i>
SEM	skenuojanti elektroninė mikroskopija, angl. <i>scanning electron microscopy</i>
TEM	peršviečiamoji elektroninė mikroskopija, angl. <i>transmission electron microscopy</i>
HRTEM	aukštos rezoliucijos TEM, angl. <i>high resolution TEM</i>
STEM	skenuojanti TEM, angl. <i>scanning TEM</i>
XRD	Rentgeno spindulių difraktometrija, angl. <i>X-Ray diffraction</i>

TURINYS

ĮVADAS.....	9
Darbo tikslas.....	11
Darbo uždaviniai	11
Darbo naujumas	11
Ginamieji teiginiai.....	12
Autoriaus indėlis	12
Publikacijų sąrašas	13
Darbai, nepatekę į disertaciją	14
Konferencijų pranešimai	16
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	17
1.1. GaAsBi savybės ir auginimas	17
1.2. Bi kvantinių taškų GaAs matricoje formavimas	19
1.3. Bi nanometrinių dydžio darinių tyrimai TEM	22
2. METODINĖ DALIS.....	26
2.1. Elektroninė mikroskopija.....	26
2.1.1. Elektronų sąveika su bandiniu.....	28
2.1.2. Bandinių paruošimas TEM analizei	29
2.1.3. Bandinių storių nustatymas	32
2.2. Šviesaus lauko elektroninė mikroskopija.....	37
2.3. Aukštos skiriamosios gebos elektroninė mikroskopija.....	42
2.4. Pažangios TEM nuotraukų analizės metodikos	44
2.5. Elektronų difraccinių vaizdų fiksavimas	48
2.6. Skenuojanti TEM ir elementinė analizė.....	50
2.7. Kitos darbe naudotos tyrimų metodikos	54
3. REZULTATAI IR APTARIMAS.....	56
3.1. Praskiestų bismidų bandinių auginimas.....	56
3.2. Rezultatų patikimumas ir kalibracija	59
3.3. TEM lamelių storių nustatymas	62
3.4. Kvantinių taškų elementinė sudėties tyrimas.....	63
3.5. GaAsBi MQW ir Bi QD kristalinės struktūros tyrimas	67
3.6. Bi kvantinių taškų dydžio statistiniai tyrimai	76
3.7. Geometrinė fazės analizė	86
IŠVADOS.....	92

SANTRAUKA / SUMMARY.....	93
Introduction.....	93
1. Literature review.....	97
2. Experimental.....	98
3. Results and discussion.....	100
Conclusions.....	113
LITERATŪROS SĄRAŠAS / REFERENCES.....	114
PRIEDAS.....	121
Atvirkštinė gardelė.....	121
PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS IR JŲ KOPIJOS.....	124

ĮVADAS

Nanotechnologijos jau tapo kasdienine daugelio žmonių gyvenimo dalimi. Mažėjantys ir vis daugiau funkcijų galintys atlikti prietaisai reikalauja naujų neįprastų technologinių iššūkių, todėl vis dažniau yra panaudojami nanodarinių grįsti sprendimai.

Nanodarinių gamybai kontroliuoti yra būtini analizės metodai, galintys charakterizuoti nanometriniu dydžio darinius. Peršviečiamoji elektroninė mikroskopija (TEM) – itin galingas įrankis, skirtas įvairiausių bandinių mikro- ir nanostruktūrai tirti. Tik kelios kitos analitinės metodikos gali ištirti nanometriniu dydžio bandinių struktūrą – atominių jėgų ir skenuojanti tunelinė mikroskopija, Rentgeno spindulių difraktometrija, Rentgeno spindulių fotoelektronų spektrometrija ir Ožė mikroskopija. Kiekviena iš išvardintų metodikų turi apribojimų: atominių jėgų ir skenuojančia tuneline mikroskopija tiriami tiktai paviršiaus struktūros ypatumai, Rentgeno spindulių difraktometrija – gaunama netiesioginė informacija tiktai apie kristalinę gardelę, Rentgeno spindulių fotoelektronų ir Ožė spektroskopija neturi atominės erdvinės skiriamosios gebos. TEM šiuo atžvilgiu yra unikali metodika, kuri suteikia tiek ir atominės skyros struktūrinę, tiek ir elementinę informaciją. Tiesa, būtina pripažinti, kad tiriant itin mažas struktūras, kartais galima ir „pamesti“ bendrą vaizdą, nes bendras visais kada nors pagamintais TEM ištirtas medžiagos tūris nuo pat peršviečiamosios elektroninės mikroskopijos atsiradimo yra ne didesnis nei 100 mm^3 . Ši metodika ir toliau yra tobulinama, ypač didelį dėmesį skiriant *in-situ* TEM bei *Cryo*-TEM matavimams.

Nors įvairių sudėčių $A^{III}B^V$ puslaidininkiai prietaisai yra gaminami jau seniai ir tam tikrose srityse yra plačiai paplitę (pvz., puslaidininkiai lazeriai šviesolaidiniam ryšiui), bet $A^{III}B^V$ bismidiniai junginiai yra ištirti labai fragmentiškai, didžiąja dalimi dėl technologinių sunkumų sluoksnių auginimo metu.

Bismutas yra sunkiausias neradioaktyvus V grupės elementas, pasižymintis unikaliomis savybėmis. Net mažas Bi kiekio įvedimas į $A^{III}B^V$ puslaidininkių gardelę žymiai sumažina draustinių energijų tarpą (E_g), padidina sukinio orbitinį suskilimą, be to, tokių junginių E_g temperatūrinė priklausomybė yra silpna [1].

Kadangi Bi atomo spindulys yra daug didesnis nei kitų V grupės atomų, Bi įsiterpimas į GaAs gardelę ją stipriai iškraipo, ir todėl yra sudėtinga užauginti kokybiškus bismidų sluoksnius. Dėl specifinių auginimo sąlygų (žemos auginimo temperatūros ir artimo vienetui Ga/As srautų

santykio GaAsBi sluoksniai pasižymi prastesne kristaline kokybe. Be to, kadangi nėra išauginti (pvz., *Czochralski* metodu) GaBi ar GaAsBi monokristalai, nėra patikimų kalibracinių bandinių, pvz., siekiant Rentgeno spindulių difraktometrija (XRD) nustatyti tikslius gardelės parametrus. Nepaisant visų aukščiau išvardintų problemų, jau yra pademonstruoti pirmieji prietaisai GaAsBi pagrindu – 1,23 μm bangos ilgio LED [2] bei 1,045 μm [3], 1,060 μm [4] ir 1,142 μm [5] bangos ilgio lazerinės struktūros, femtosekundinio lazerio impulsais aktyvuojami THz spinduliuotės emiteriai ir detektoriai [6], viduriniojo IR spinduliuotės ruožo detektoriai [7].

Norint pasiekti technologiškai svarbų 1,55 μm bangų ruožą, į GaAs gardelę reikia įterpti ~10% Bi [8], o tai yra technologiškai sudėtinga. Dėl didelių gardelės iškraipymų ir Bi polinkio segreguoti išaugintuose sluoksniuose susidarydavo didelis defektų kiekis [9]. Taip pat dažnai Bi perteklius kaupiasi bandinio paviršiuje lašų pavidalu arba sudaro netvarkingus klasterius bandinyje. GaAsBi sluoksniuose šie Bi klasteriai susidaro dėl fazių segregacijos aukštatemperatūrio atkaitinimo metu. Tokie sluoksniai negali būti naudojami optoelektroniniams prietaisams konstruoti, todėl Bi klasterių ir kitokių darinių susidarymo buvo siekiama išvengti.

Kita vertus, pastebėjus, kad šių klasterių susidarymas yra lydimas papildomos smailės ties 1,3–1,5 μm atsiradimo fotoluminescencijos (PL) spektre [10], buvo iškelta hipotezė, kad ši smailė atsiranda dėl Bi kvantinių taškų susidarymo. Išmokus kontroliuoti susidarančių kvantinių taškų dydį galima keisti PL smailės padėtį ir tokius sluoksnius panaudoti 1,3–1,5 μm bangos ilgio lazeriams konstruoti. Pirmą kartą toks Bi kvantinių taškų dydžio kontrolės būdas pademonstruotas FTMC Optoelektronikos skyriuje [10].

Šiuo metu jau yra sukonstruoti 1,3 μm [11] ir 1,55 μm [12] InAs kvantinių taškų (QD) pagrindu veikiančios lazeriai. Kitaip nei Bi QD atveju, InAs kvantiniai taškai susidaro auginimo *Stranski-Krastanow* metodu dėl didelių įtempimų skirtingų sluoksnių sandūros riboje. Formuojant kvantinius taškus *Stranski-Krastanow* metodu, jų dydį nulemia gardelių parametru skirtumas, todėl nekeičiant sluoksnių sudėties keisti susidarančių kvantinių taškų dydį yra sudėtinga. Bi kvantinių taškų formavimas fazių segregacijos metodu leidžia nesudėtingai keisti susidarančių kvantinių taškų dydį keičiant GaAsBi QW sluoksnio storį ir tokie QD GaAsBi struktūroje gali būti panaudojami QD lazerinėms struktūroms formuoti [10].

Nors bismidų sluoksnių auginimus bei tyrimus vykdo virš 10 mokslinių grupių, tik kelios iš jų detaliam gilinasi į Bi kvantinių taškų struktūrinius tyrimus. Šis darbas yra skirtas GaAsBi/AlAs kvantinių struktūrų bei Bi kvantinių taškų struktūriniais tyrimams peršviečiamąją elektronine mikroskopija.

Darbo tikslas

Peršviečiamąją elektroninę mikroskopiją charakterizuoti užaugintus GaAsBi sluoksnius ir daugiasluoksnes GaAsBi/AlAs kvantines struktūras bei ištirti Bi kvantinių taškų susidarymo atkaitinimo aukštose temperatūrose dėsningumus.

Darbo uždaviniai

- Ištirti užaugintų GaAsBi ir GaAsBi/AlAs MQW sluoksnių struktūrą ir elementinę sudėtį.
- Nustatyti atkaitinimo metu susidarančių kvantinių taškų elementinę sudėtį, fazinę struktūrą ir pasiskirstymo GaAsBi sluoksnyje dėsningumus.
- Nustatyti ir ištirti GaAsBi sluoksnių ir daugiasluoksnių GaAsBi/AlAs struktūrų pokyčius aukštatemperatūrio (600–750 °C) atkaitinimo metu.
- Išmatuoti GaAsBi sluoksnių ir Bi kvantinių taškų įtempimus.

Darbo naujumas

- Pirmą kartą nustatyta kvantinėje GaAsBi duobėje suformuotų Bi kvantinių taškų elementinė ir fazinė sudėtis, taip pat nustatyta, kad šie kvantiniai taškai yra orientuoti atsitiktinai.
- Pirmą kartą bismidams išmatuoti vienos kvantinės duobės bei atskiro kvantinio taško įtempimai. Nustatyta, kad GaAsBi sluoksnis yra įtemptas AlAs atžvilgiu, o Bi kvantinis taškas yra pilnai relaksavęs.

Ginamieji teiginiai

- Molekulinių pluoštų epitaksijos būdu užaugintose ir aukštoje (600–750 °C) temperatūroje atkaitintose GaAsBi/AlAs daugybinėse kvantinėse duobėse susidaro Bi kvantiniai taškai, kurių dydį nulemia GaAsBi QW sluoksnio storis.
- GaAsBi/AlAs MQW atkaitinimo metu dėl fazių segregacijos susiformavę Bi kvantiniai taškai yra sudaryti iš grynos rh-Bi fazės (PDF#00-005-0519) ir orientuoti atsitiktinai.
- Bi kvantiniai taškai GaAsBi/AlAs struktūroje yra visiškai relaksavę, o GaAsBi sluoksnis yra visiškai įtemptas AlAs atžvilgiu.

Autoriaus indėlis

- Visus darbe pristatomus TEM matavimus, TEM kalibracijas ir derinimus atliko autorius.
- Visa TEM duomenų analizė – TEM difraktogramų ir HRTEM Furjė transformacijų (FFT) šifravimas, geometrinė fazinė analizė (GPA), skirtingomis TEM metodikomis (EDX žemėlapių, TEM difraktogramų ir t. t.) gautų rezultatų susiejimas – buvo atlikti autoriaus.
- Darbo rezultatai paskelbti 4 publikacijose ir 9 konferencijose. [P1] ir [P2] publikacijose pristatoma atlikta užaugintų ir atkaitintų GaAsBi/AlAs MQW ir Bi QD sudėties analizė HAADF STEM ir EDX metodikomis. [P3] publikacijai paruoštas skyrius apie GaAsBi/AlAs bandinių kristalinės struktūros pokyčius atkaitinimo metu HRTEM FFT metodika. Publikacija [P4] yra skirta TEM analizei, darbe pristatomi HRTEM FFT, HAADF STEM ir EDX bei GPA metodikomis gauti rezultatai. Nustatyti Bi QD dydžio, sudėties, orientacijos ir pasiskirstymo dėsniniai.

Publikacijų sąrašas

- [P1] V. Pačebutas, R. Butkutė, B. Čechavičius, S. Stanionytė, E. Pozingytė, **M. Skapas**, A. Selskis, A. Geižutis, A. Krotkus. Bismides: 2D structures and quantum dots. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **50** 364002 (2017).
- [P2] R. Butkutė, G. Niaura, E. Pozingytė, B. Čechavičius, A. Selskis, **M. Skapas**, V. Karpus, A. Krotkus. Bismuth Quantum Dots in Annealed GaAsBi/AlAs Quantum Wells. *Nanoscale Res. Lett.* **12** 436 (2017).
- [P3] R. Butkutė, **M. Skapas**, A. Selskis, V. Bukauskas, S. Stanionytė, G. Niaura. AlAs as a Bi blocking barrier in GaAsBi multi-quantum wells: Structural analysis. *Lith. J. Phys.* **57** 29 (2017).
- [P4] **M. Skapas**, S. Stanionytė, T. Paulauskas, R. Butkutė. HRTEM Study of Size-Controlled Bi Quantum Dots in Annealed GaAsBi/AlAs Multiple Quantum Well Structure. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **1800365** 2 (2019).

Darbai, nepatekę į disertaciją

- [N1] A. Abrutis, M. Lukosius, **M. Skapas**, S. Stanionytė, V. Kubilius, C. Wenger, A. Zauner. Metal-organic chemical vapor deposition of high-k dielectric Ce-Al-O layers from various metal-organic precursors for metal-insulator-metal capacitor applications. *Thin Solid Films*. **536** 68 (2013).
- [N2] Z. Sukackienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Balčiūnaitė, V. Pakštas, A. Selskis, **M. Skapas**, E. Norkus. Development of New Au/Co/Cu and Au/CoB/Cu Catalysts and Studies of Their Catalytic Activity. *J. Electrochem. Soc.* **162** H734 (2015).
- [N3] T. Kilmonis, L. Tamasauskaite-Tamasiunaite, A. Balčiunaite, J. Vaičiuniene, **M. Skapas**, E. Norkus. Microwave-Assisted synthesis of platinum-Tungsten/ graphene catalysts. *Chemija*. **27** 143 (2016).
- [N4] R. Skaudžius, D. Enseling, **M. Skapas**, A. Selskis, E. Pomjakushina, T. Jüstel, A. Kareiva, C. Rüegg. Europium-enabled luminescent single crystal and bulk YAG and YGG for optical imaging. *Opt. Mater. (Amst)*. **60** 467 (2016).
- [N5] M. Dmukauskas, A. Kadys, T. Malinauskas, T. Grinys, I. Reklaitis, K. Badokas, **M. Skapas**, R. Tomašiūnas, D. Dobrovolskas, S. Stanionytė, I. Pietzonka, M. Strassburg, H. J. Lugauer. Influence of metalorganic precursors flow interruption timing on green InGaN multiple quantum wells. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **49** (2016).
- [N6] J. Jonikaite-Svegziene, A. Kudresova, S. Paukstis, **M. Skapas**, R. Makuska. Synthesis and self-assembly of polystyrene-based diblock and triblock coil-brush copolymers. *Polym. Chem.* **8** 5621 (2017).
- [N7] G. Lujanienė, S. Šemčuk, A. Lečinskytė, I. Kulakauskaitė, K. Mažeika, D. Valiulis, V. Pakštas, **M. Skapas**, S. Tumėnas. Magnetic graphene oxide based nano-composites for removal of radionuclides and metals from contaminated solutions. *J. Environ. Radioact.* **166** 166 (2017).
- [N8] S. P. Zimin, E. S. Gorlachev, D. A. Mokrov, I. I. Amirov, V. V. Naumov, Y. F. Gremenok, R. Juškėnas, **M. Skapas**, W. Y. Kim, K. Bente, Y.-D. Chung. Surface nanostructuring of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ films using argon plasma treatment. *Semicond. Sci. Technol.* **32** 075014 (2017).

- [N9] N. Zurauskiene, D. Pavilionis, J. Klimantavicius, S. Balevicius, V. Stankevič, S. Keršulis, V. Plaušinitienė, R. Lukošė, **M. Skapas**, R. Juškėnas, B. Knasienė, E. Naujalis, J. M. Law. Influence of MOCVD Growth Pressure on Magnetoresistance of Nanostructured La-Ca-Mn-O Films Used for Magnetic Field Sensors. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **45** 2780 (2017).
- [N10] N. Zurauskiene; V. Rudokas; S. Balevicius; S. Kersulis; V. Stankevič; R. Vasiliauskas; V. Plausinaitiene; M. Vagner; R. Lukose; **M. Skapas**; R. Juskenas. Nanostructured La-Sr-Mn-Co-O Films for Room-Temperature Pulsed Magnetic Field Sensors. *IEEE Trans. Magn.* **53** 1 (2017).
- [N11] N. Žurauskienė, D. Pavilionis, J. Klimantavičius, S. Balevičius, V. Stankevič, R. Vasiliauskas, V. Plaušinitienė, A. Abrutis, **M. Skapas**, R. Juškėnas. Magnetoresistance Relaxation Anisotropy of Nanostructured La-Sr(Ca)-Mn-O Films Induced by High-Pulsed Magnetic Fields. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **45** 2773 (2017).
- [N12] L. Kaliniene, L. Truncaitė, E. Šimoliūnas, A. Zajančauskaitė, M. Vilkaitytė A. Kaupinis, **M. Skapas**, R. Meškys. Molecular analysis of the low-temperature Escherichia coli phage vB_EcoS_NBD2. *Arch. Virol.* **163** 105 (2018).
- [N13] M. Tatariants, S. Yousef, **M. Skapas**, R. Juškėnas, V. Makarevičius, S. I. Lukošiuūtė, G. Denafas. Industrial technology for mass production of SnO₂ nanoparticles and PbO₂ microcube/microcross structures from electronic waste. *J. Clean. Prod.* **203** 498 (2018).
- [N14] A. Zdaniauskienė, T. Charkova, I. Matulaitienė, O. Eicher-Lorka, A. Matijoška, **M. Skapas**, A. Selskis, G. Niaura. Electrochemical Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy: Bonding, Structure, and Ion-Pairing of the Positive Charge Bearing Pyridinium Ring Terminated Monolayer at Smooth Gold Electrode. *J. Phys. Chem. C.* **122** 1234 (2018).
- [N15] N. Zurauskiene, S. Balevicius, V. Stankevic, S. Kersulis, J. Klimantavicius, V. Plausinaitiene, V. Kubilius, **M. Skapas**, R. Juskenas, R. Navickas. Magnetoresistive properties of thin nanostructured manganite films grown by metalorganic chemical vapour deposition onto glass-ceramics substrates. *J. Mater. Sci.* **53** 12996 (2018).

Konferencijų pranešimai

- [K1] **M. Skapas**, R. Butkutė, A. Kadys, V. Plaušinitienė. Elemental and phase analysis of nanoscale structures by HRTEM. Open readings 2017, Vilnius, 2017 kovo 14–17 d.
- [K2] **M. Skapas**, R. Butkutė, S. Stanionytė, V. Pačebutas, E. Pozingytė. Electron Microscopy of GaAsBi/AlAs quantum wells grown by MBE. „Advanced Materials and Technologies 2017“, Palanga, 2017 rugpjūčio 27–31 d.
Geriausias konferencijos stendinis pranešimas
- [K3] **M. Skapas**, R. Butkutė. GaAsBi/AlAs quantum wells characterisation by HRTEM. Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius, 2017 spalio 4–6 d.
- [K4] **M. Skapas**, R. Butkutė, S. Stanionytė, V. Pačebutas, E. Pozingytė. Transmission electron microscopy of GaAsBi/AlAs quantum wells. School of Advanced Analytical Electron Microscopy, Juelich, Vokietija, 2017 rugsėjo 7–8 d.
- [K5] **M. Skapas**. Fazinė ir elementinė nanodarinių analizė peršviečiamuoju elektroniniu mikroskopu. FTMC 7-oji doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija, Vilnius, 2017 m. spalio 24–25 d.
- [K6] **M. Skapas**, R. Butkutė, S. Stanionytė, E. Pozingytė. HRTEM study of size-controlled Bi quantum dots in annealed GaAsBi/AlAs MQW structure. Open readings 2018, Vilnius, 2018 kovo 20–23 d.
- [K7] **M. Skapas**, R. Butkutė, S. Stanionytė, E. Pozingytė. HRTEM study of size-controlled Bi quantum dots in annealed GaAsBi/AlAs structure. EMRS Spring meeting 2018, Symposium K. Strasbourg, Prancūzija, 2018 birželio 18–22 d.
- [K8] **M. Skapas**, R. Butkutė, S. Stanionytė. HRTEM characterization of Bi quantum dots in annealed GaAsBi/AlAs structure. APROPOS-16: Advanced Properties and Processes in Optoelectronic Materials and Systems, Vilnius, Lietuva, 2018 m. spalio 10–12 d.
Geriausias konferencijos sekcijos stendinis pranešimas
- [K9] **M. Skapas**, R. Butkutė. HRTEM characterization of Bi QD's in annealed GaAsBi/AlAs MQW structure. Open readings 2019, Vilnius, 2018 kovo 19–22 d.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. GaAsBi savybės ir auginimas

$A^{III}B^V$ šeimos junginiai yra plačiai naudojami optoelektronikoje dėl to, kad dauguma šių junginių pasižymi tiesioginiu draustinių energijų tarpu. Nitridiniai junginiai dažniausiai naudojami gaminant UV ir regimojo spektro optoelektroninius prietaisus (pvz., didelio ryškumo balti LED yra pagaminti InGaN pagrindu), o arsenidiniai junginiai – artimojo ir vidutinio IR ruožo optoelektroninius prietaisus.

GaAsBi – perspektyvi medžiaga artimojo ir vidutinio IR ruožo optoelektronikos prietaisams. Nors pirmieji sėkmingi Bi įterpimai į $A^{III}B^V$ junginius buvo pademonstruoti dar 1969 metais, bet dėl mažo Bi tirpumo pavykdavo pasiekti tik labai mažas Bi koncentracijas [13]. Plonų sluoksnių auginimo technologijomis pirmieji GaAsBi sluoksniai su ~2% Bi buvo užauginti MOCVD metodu [1], o galiausiai pavyko pasiekti ~20% Bi koncentraciją, tiesa, šių sluoksnių kokybė buvo prasta [14][15].

Pagrindinė motyvacija užauginti kokybiškus praskiestų bismidų sluoksnius yra ta, kad Bi įterpimas į GaAs gardelę žymiai mažina draustinės juostos plotį (~60–90 meV/%Bi) [16] ir teoriškai leidžia pasiekti artimojo ir viduriniojo IR spektro sritis išlaikant suderinamumą su GaAs technologine platforma. Be to, GaAsBi sluoksniai pasižymi daug mažesne temperatūrine draustinio energijų tarpo priklausomybe [1] ir didele sukinio orbitinio suskilimo energija [17]. Kai GaAsBi sluoksniuose sukinio orbitinio suskilimo energija viršija draustinių energijų tarpo vertę, tikėtina daug mažesnė Ožė rekombinacijos ir sugerties juostų viduje (angl. *inter valence band absorption*) sparta, o tai labai stipriai padidintų lazerių efektyvumą [18].

Dėl didelio Bi atomo spindulio ir mažo elektroneigiamumo (lyginant su As) optimalios GaAsBi sluoksnių auginimo sąlygos stipriai skiriasi nuo kitų $A^{III}B^V$ kietųjų tirpalų auginimo sąlygų. Visų pirma, bismutui įsiterpiančiam į GaAs gardelę pakeičiant As atomus, ji yra stipriai iškraipoma ir toks procesas yra termodinamiškai nenaudingas [19]. Auginant GaAsBi sluoksnius aukštoje temperatūroje (~600 °C), Bi yra linkęs sudaryti lašus sluoksnio paviršiuje. Jų susidarymą taip pat labai paskatina netinkamas $A^{III}B^V$ grupės elementų srautų santykis, pavyzdžiui, esant per dideliame Ga kiekiui (esant As trūkimui) susidaro ne vien Bi, bet ir Ga-Bi lašai bandinio paviršiuje [20]. Paviršinių lašų susidarymo galima išvengti auginant sluoksnius labai mažu greičiu (~70 nm/h). Auginant šiuo režimu yra pasiekama pusiausvyra tarp Bi įsiterpimo į gardelę ir Bi nugaravimo nuo paviršiaus greičių, todėl paviršiniai Bi lašai nesusidaro [9].

Esant aukštesnėms nei ~ 400 °C auginimo temperatūroms, Bi atomai nebeįsiterpia į auginamą sluoksnį [21]. Kadangi žemesnėje nei ~ 400 °C temperatūroje prekursorių skilimo greitis yra itin mažas, tai apriboja galimybes GaAsBi sluoksnius auginti MOCVD metodu [14]. Yra keletas publikuotų darbų, kuriuose MOCVD metodu užauginti GaAsBi sluoksniai su tolygiu Bi pasiskirstymu, tiesa, Bi koncentracija šiuose darbuose buvo nedidelė ir siekė $\sim 3\%$ [22]. Kadangi molekulinį pluoštų epitaksijos (MBE) metu naudojami molekuliniai pluoštai, yra įmanoma auginti bismidų sluoksnius žemesnėse nei 300 °C temperatūrose, tačiau dėl nedidelio paviršinio atomų mobilumo auginamuose sluoksniuose susiformuoja didelis kiekis kristalinių defektų [9]. Kadangi Bi veikia kaip surfaktantas, net ir auginant žemoje temperatūroje įmanoma gauti geros paviršiaus kokybės bandinius [23], o fotoluminescencijos (PL) spektro išplitimas yra kilęs ne dėl šiurkštaus paviršiaus [24].

Puustinen ir kt. detaliai išnagrino auginamų sluoksnių kokybės priklausomybę nuo III/V grupės srautų santykio, auginami sluoksnius nenaudodami padėklo sukimo. Taip vienu auginimu autoriai išbandė daugybę auginimo sąlygų kombinacijų [25]. Deja, bet GaAsBi sluoksniuose dėl žemos auginimo temperatūros buvo didelis taškinių defektų skaičius, o fotoluminescencijos intensyvumas sumažinus auginimo temperatūrą nuo 400 °C iki 300 °C sumažėjo daugiau nei 1000 kartų [26]. Tokių defektų kiekį pavyko sumažinti naudojant paskatintos migracijos epitaksiją (MEE), kai auginimo metu III ir V grupių elementų pluoštai yra tiekiami periodiškai [27]. Taip pat yra keletas publikuotų darbų apie GaAsBi auginimą ant kitos orientacijos (ant (311) arba (411) vietoje įprastos (100) orientacijos) GaAs padėklų; tai leido padidinti Bi kiekį sluoksnyje, bet taip užauginti sluoksniai yra daug prastesnės kristalinės kokybės, todėl nėra detaliau tyrinėjami [28][29][30].

Nepaisant visų technologinių sunkumų, yra užaugintos ir 1,23 μm bangos ilgio LED [2] bei 1,045 μm [3], 1,060 μm [4] ir 1,142 μm [5] bangos ilgių lazerinės struktūros su GaAsBi/GaAs daugybinių kvantinių duobių (MQW) aktyviuoju sluoksniu be Bi segregacijos. Tai buvo pasiekta GaAsBi kvantines duobes auginant žemoje temperatūroje (300–375 °C), o GaAs barjerus – aukštoje (450–590 °C) temperatūroje.

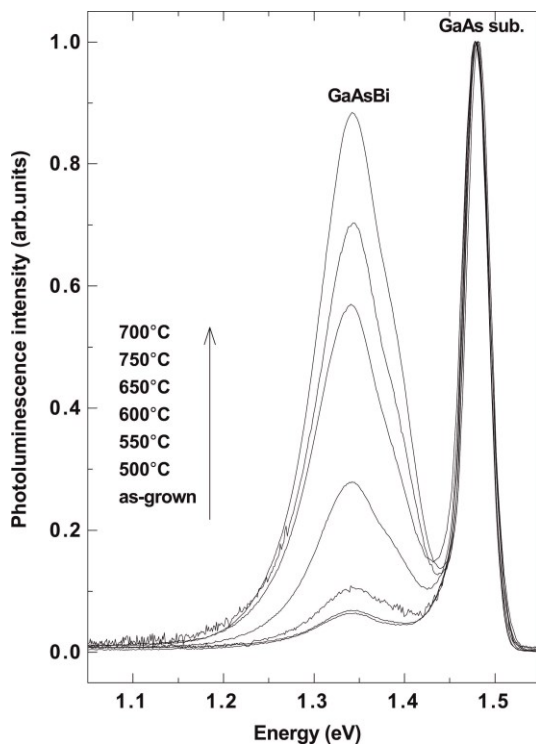
1.2. Bi kvantinių taškų GaAs matricoje formavimas

GaAsBi sluoksnių auginimo metu Bi yra linkęs segreguoti į atskirus Bi praturtintus klasterius, susidarančius dėl didelio dydžio Bi atomo įsiterpimo į GaAs gardelę auginimo metu [31]. Be to, kadangi Ga-Bi ryšis GaAs struktūroje yra labai silpnas [32], o Bi yra 100% netirpus GaAs sistemoje [33], Bi ir GaAs fazių separacija yra naudinga termodinamiškai.

Esant Bi koncentracijoms iki ~10% Bi atomai yra linkę susikaupti CuPt_B būdu sudarydami supergardelę [111] kryptimi, o esant didesnėms Bi koncentracijomis įvyksta fazių segregacija. Tai buvo stebėta TEM difrakciniuose vaizduose pagal $\frac{1}{2}$ [111] refleksų atsiradimą [34]. Analogiškai, pagal išplėtosios Rentgeno spindulių absorbcijos smulkios struktūros (EXAFS) tyrimų rezultatus nustatant Bi atomui artimiausią kaimyninį atomą, nustatyta, kad tik esant labai mažoms ~1,2% Bi koncentracijoms GaAsBi sluoksnyje, Bi išsidėsto atsitiktinai ir tolygiai. Esant šiek tiek didesnėms Bi koncentracijoms ~1,9% stebimas Bi persiskirstymas, o esant didesnėms nei 2,4% Bi koncentracijoms, dalis Bi atomų suformuoja klasterius [35][36]. Kitų autorių nuomone, didelio kampo žiedinio tamsaus lauko skenuojančio TEM (HAADF STEM) rezultatai parodo tolygų Bi pasiskirstymą MOCVD metodu užaugintiems GaAsBi sluoksniams, kai auginimo temperatūra yra ~400 °C, o Bi koncentracija – iki 5% [37].

Kadangi auginant GaAsBi sluoksnius žemoje temperatūroje susidaro didelis defektų tankis, aukštatemperatūris atkaitinimas yra viena iš standartinių procedūrų siekiant jį sumažinti. Atkaitinimas 600–700 °C temperatūrose, trunkantis nuo 2 iki 15 min, padidino fotoluminescencijos intensyvumą nuo 10 iki 100 kartų [38][39][40][41]. 1.1 pav. stebimas GaAsBi smailės ties 1,3 eV sustiprėjimas po aukštatemperatūrio atkaitinimo aukštesnėse nei 550 °C temperatūrose [38]. Panašus efektas stebėtas ir *Lemine ir kt.* darbe ilgalaikio (3 h) žematemperatūrio (200 °C) atkaitinimo metu [42].

Atkaitinant bandinius su didesnėmis pradinėmis Bi koncentracijomis pastebėta keletas papildomų efektų: GaAsBi sluoksniu PL smailės mėlynasis poslinkis, papildomos mažos energijos PL smailės atsiradimas bei įvairių nanometrinių dydžio Bi klasterių susidarymas. PL smailės mėlynasis poslinkis aiškinamas Bi kiekio sumažėjimu [7][29][43], o papildomos mažos energijos PL smailės atsiradimas aiškinamas luminescencija iš susidarančių nanometrinių dydžio Bi klasterių [10][44].



1.1 pav. 500–750 °C temperatūrose atkaitintų $\text{GaAs}_{0.963}\text{Bi}_{0.037}$ sluoksnių fotoluminescencijos spektrai, išmatuoti 10 K temperatūroje [38].

Wu ir kt. darbe GaAsBi sluoksniai buvo atkaitinami 60 s 600 °C temperatūroje. Po atkaitinimo stebėtas ~12 nm dydžio romboedrinio Bi (rh-Bi) klasterių susidarymas. Tiesa, pakėlus auginimo temperatūrą nuo 200 °C iki 315 °C, atkaitinimo metu Bi klasteriai nebesusidarė. Šių klasterių susidarymas yra aiškinamas spinodine GaAsBi dekompozicija atkaitinimo metu, o rh-Bi klasterių formavimas prasideda nuo GaAs (111) plokštumų. Atitinkamai, formuojantis Bi klasteriams, GaAsBi sluoksnis veikia kaip Bi „rezervuaras“ kvantinių taškų susidarymui [44].

Nors iš pradžių papildomų nanometrinių darinių susidarymas buvo nepageidaujamas, bet, apribojus GaAsBi sluoksnio storį iki ne daugiau nei 20 nm ir formuojant MQW struktūrą, tampa įmanoma erdviškai apriboti susidariusių Bi kvantinių taškų dydį. Be to, išlaikant ploną GaAsBi sluoksnio storį yra išvengiama šio sluoksnio relaksacijos bei nuo to kylančios nekontroliuojamos fazių segregacijos. *Butkutė ir kt.* pirmieji publikavo tokį Bi QD formavimo būdą, o ši disertacija paruošta tęsiant šios krypties tyrimus. Suformuoti Bi kvantiniai taškai yra rh-Bi fazės [10].

Wu ir kt. MBE metodu užaugino 3 QW GaAsBi/GaAs struktūrą, kurioje jau auginimo metu visose trijose 7 nm storio GaAsBi kvantinėse

duobėse susiformavo Bi praturtinta nanostruktūra [45]. Panašių Bi darinių susidarymas stebėtas ir MOCVD metodu užauginus 5 MQW struktūrą, sudarytą iš periodiškai pasikartojančių 1,5% ir 0,5% Bi turinčių GaAsBi sluoksnių, ir atkaitinus ją 800 °C temperatūroje. Šiame darbe stebimas netolygus Bi klasterių išsidėstymas – didžiausia Bi klasterių koncentracija buvo antroje nuo paviršiaus GaAsBi kvantinėje duobėje [46]. Didesnis susiformavusių Bi klasterių kiekis bandinio paviršiuje aiškinamas didesniu Ga vakansijų, susidarančių atkaitinimo As atmosferoje metu bandinio paviršiuje, kiekiu, kurios atkaitinimo metu veikia kaip Bi klasterių kristalizacijos centrai [47]. InBi klasterių susidarymas yra stebimas ir InAsBi [48] bei InPBi [49] sluoksniuose.

Dėl Bi klasterių orientacijos ir fazinės sudėties nėra galutinio sutarimo: *Wu ir kt.* teigia, kad mažesni nei 12 nm klasteriai yra cinko blizgučio fazės ir orientuoti taip pat kaip GaAs matrica, o didesni klasteriai – persikristalizuoja į rh-Bi fazę, ir orientuoti taip, kad rh-Bi(102)||GaAs(220) [44]. *Wood ir kt.* pritaria, kad Bi klasteriai yra sudaryti iš rh-Bi fazės, bet, autorių nuomone, šie klasteriai nėra orientuoti matricos atžvilgiu [46]. Taip pat nustatyta, kad atkaitinimo metu vyksta ir Ga migracija, o Bi atomai GaAs gardelėje užima ne vien As, bet ir Ga mazgus [50].

Koncentruotų elektronų spinduliu veikiant Bi nanovielas, užaugintas ant fotolitografiškai suformuoto šablono, šių vielių paviršiuje *in-situ* yra stebimas Bi kvantinių taškų susidarymas. Net ir tarpusavyje susiliečiančių Bi kvantinių taškų orientacija yra atsitiktinė [51].

rh-Bi klasterių formavimas yra stebimas ir kituose literatūros šaltiniuose, nors jų autoriai to nėra atskirai išskyrę – *Lemine ir kt.* darbe yra stebimos papildomos smailės Furjė transformacijoje, atitinkančios rh-Bi [42], o *Butkutės ir kt.* stebimos mažos energijos fotoluminescencijos spektro smailės yra aiškinamos GaAsBi fazės su dideliu Bi kiekiu susidarymu [52].

Labai įdomūs yra atominio zondo tomografijos eksperimentų rezultatai, kurie parodo skirtingų bandinių sudarančių atomų pasiskirstymą atominiu lygmeniu [22][46]. *Chen ir kt.* teigia, kad prieš atkaitinimą kvantinėse duobėse Bi pasiskirsto tolygiai, o aplink atkaitinimo metu susidarantį Bi klasterį yra nuskurdintas Bi sluoksnis.

Literatūroje darbų apie Bi kvantinių taškų įtempimus GaAs ar GaAsBi matricoje nebuvo rasta, be to, iš viso yra publikuota tik keletas darbų, nagrinėjančių Bi klasterių ar kvantinių taškų struktūrą.

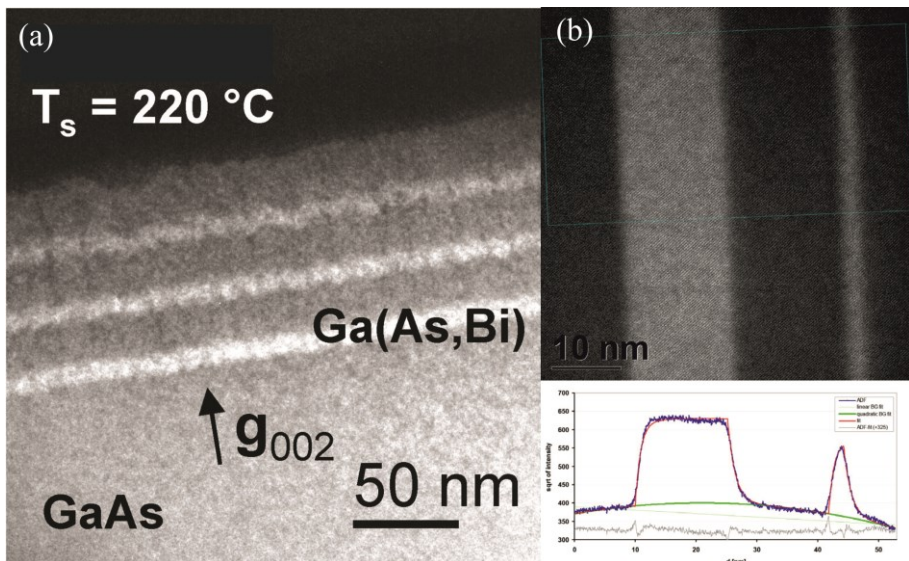
InAsBi/InAs struktūra yra išnagrinėta šiek tiek detaliau. Skirtingai nei Bi klasterių GaAsBi atveju, InAsBi sistemoje susiformuoja tetragoniniai [53] arba cinko blizgučio [54] struktūros InBi klasteriai. *Prutskov ir kt.* realizavo susiformuojančio klasterio dydžio apribojimą auginant ploną InAsBi

kvantinės duobės sluoksnį. InPBi sistemai yra publikuoti ir pirmi pačių kvantinių taškų įtempimų modeliavimai. Nustatyta, kad įtempimai bandinio plokštumoje tiesiškai priklauso nuo kvantinio taško skersmens/aukščio santykio. Be to, bandinio plokštumoje XY įtempimai nėra tolygūs ir sukelia, tiesa, nedideles kvantinio taško deformacijas. Z kryptimi įtempimų netolygumas nestebimas [55].

Nors dar nėra iki galo išspręstos technologinės GaAsBi sluoksnių auginimo problemos, jau yra pirmieji darbai, modeliuojantys tokias struktūras: *Guesmi ir kt.* modeliavo GaAsBi QD/GaAs p-i-n struktūras, skirtas saulės elementams. Nustatyta, kad 30 sluoksnių QD masyvus, palyginti su p-i-n GaAs struktūra, padidintų saulės celės efektyvumą iki ~12% [56].

1.3. Bi nanometrinių dydžio darinių tyrimai TEM

Daugumoje anksčiau aptartų darbų pagrindinis dėmesys buvo skiriamas bismidinių sluoksnių auginimui bei jų optinėms savybėms. Šiame skyriuje pagrindinis dėmesys yra skiriamas tokių darinių charakterizavimui peršviečiamąja elektrone mikroskopija.



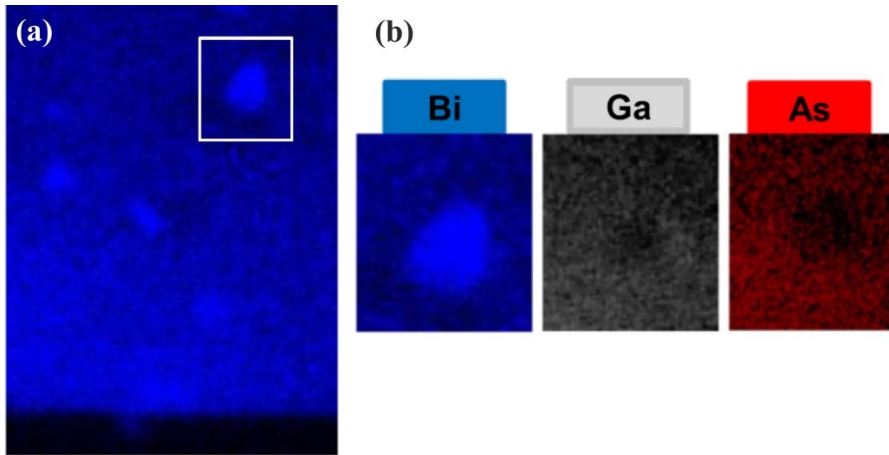
1.2 pav. GaAsBi/GaAs bandinio, sudaryto iš trijų 7 nm storio QW, „chemiškai jautrios“ g_{002} tamsaus lauko modos nuotrauka (a) [45] ir GaAsBi/GaAs bandinio su 2 QW HAADF STEM nuotrauka (b). Apačioje pateiktas šios nuotraukos kvadratinės šaknies iš HAADF signalo intensyvumo profilis, pagal kurį nustatomas Bi pasiskirstymo bandinyje profilis [57].

Bi pasiskirstymui bandinyje nustatyti dažniausiai naudojama g_{002} tamsaus lauko arba HAADF STEM mikroskopija; pastarąją dar galima kombinuoti su energinės skyros Rentgeno spindulių spektrometrija (EDX) ar elektronų energijos praradimo spektrometrija. Susidariusių darinių ir sluoksnių fazinė sudėtis dažniausiai nustatoma iš difrakciniu režimu užfiksuotų pasirinktos vietos (SAD) difraktogramų, HRTEM ar STEM vaizdų Furjė transformacijų.

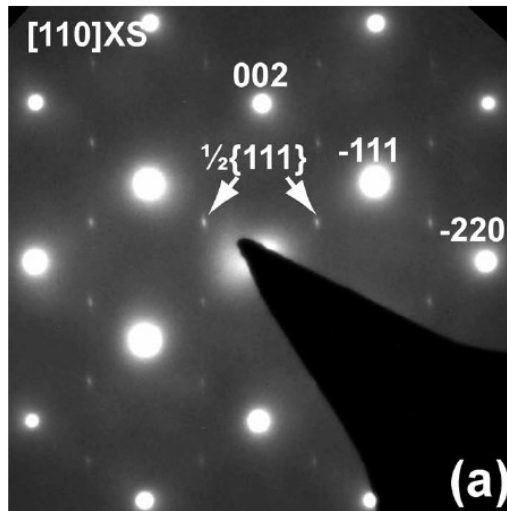
Naudojantis g_{002} tamsaus lauko mikroskopija, dar kitaip vadinama „chemiškai selektyvia“ mikroskopija, sustiprėja stebimo signalo intensyvumo priklausomybė nuo cheminio elemento, todėl išryškėja Bi pasiskirstymas [23][45] (1.2 pav. a). HAADF STEM režimu, kaip ir g_{002} tamsaus lauko mikroskopijoje, yra registruojami dideliu kampu nukrypę elektronai, matomo vaizdo šviesumas irgi priklauso nuo cheminės bandinio sudėties. Reikia pažymėti, kad STEM atveju ši priklausomybė nuo sudėties yra dar labiau išreikšta (1.2 pav. b) [57]. Be to, HAADF STEM naudojant koncentruotą spindulį, galima atlikti Rentgeno spindulių energinės dispersijos arba elektronų energijos praradimo spektrometrijų matavimus. Tai leidžia vienareikšmiškai nustatyti sluoksnio elementinės sudėties kitimą. EDX spektrometre yra registruojamos specifinės Rentgeno spinduliuotės linijos, kurios priklauso tiksliai nuo konkretaus elemento koncentracijos, o g_{002} tamsaus lauko ir HAADF STEM vaizdo šviesumas priklauso ir nuo bandinio storio, ir nuo kitų veiksnių. Be to, jei bandinys yra paruošiamas naudojant fokusuotą jonų spindulį (FIB), šio proceso metu yra užgarinamas Pt apsauginis sluoksnis. Pt sankaupos vaizde irgi bus šviesios, todėl yra įmanoma neteisingai interpretuojant Pt priskirti Bi, ypač ties bandinio paviršiumi.

Balades ir kt. naudodami STEM EDX metodiką nustatė Bi klasterių dydį. Be to, pagal tai, kad ties Bi klasteriu sumažėja Ga ir As koncentracija, autoriai daro išvadą, kad Bi atomai užima ir Ga, ir As gardelės mazgus [50] (1.3 pav.). Taip pat yra stebimas Bi koncentracijos sumažėjimas ir Bi nanoporų susidarymas [n11] kryptimis [58]. Šis procesas yra aiškinamas Bi difuzija atkaitinimo metu per vakansijas, kurios tokios difuzijos metu susijungia į didesnes nanoporas ir galiausiai bandinyje susidaro ir praturtinti Bi klasteriai, ir nanoporos.

Iš difrakcinių vaizdų yra gaunama fazinė informacija iš ~50 nm skersmens bandinio ploto, kurį apriboja naudojamos SAD apertūros dydis. Kaip jau minėta ankstesniame skyriuje, Bi segregacijos sukeltos supergardelės atsiradimas buvo fiksuotas pagal $\frac{1}{2}$ (111) refleksų atsiradimą (1.4 pav.). Bi kaupiasi kas antrame atominame sluoksnyje [111] kryptimi [34].

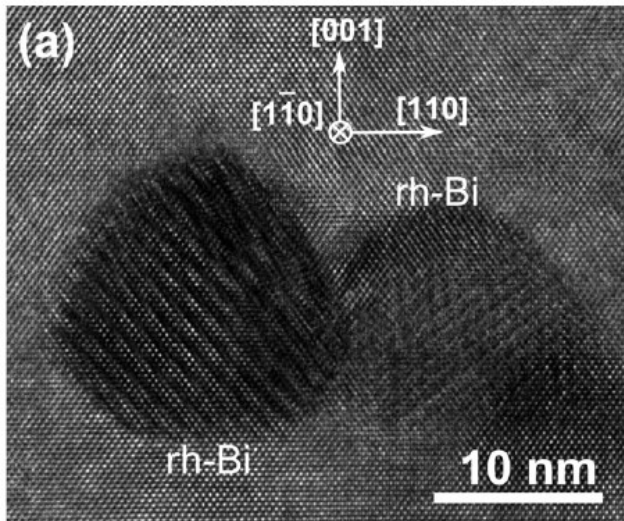


1.3 pav. GaAs/GaAsBi/GaAs heterostrukūros STEM EDX Bi elementinis (a) ir pažymėtos vietos Bi, Ga ir As EDX elementiniai žemėlapiai (b) [50].



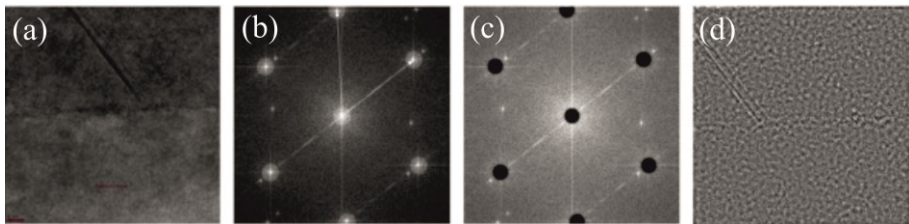
1.4 pav. GaAsBi sluoksnio $\frac{1}{2}(111)$ refleksai, kylantys dėl CuPt_B tipo Bi atomų pesiskirstymo gardelėje [34].

Tiesiogiai iš HRTEM ar STEM vaizdų galima daryti išvadas apie daugiasluoksnių struktūrų storių, orientaciją bei sandūrų kokybę, taip pat dislokacijų kilmę ir pasiskirstymą. Atliekant HRTEM vaizdų Furjė transformaciją yra įmanoma nustatyti mažesnių nei SAD diafragma galimo išskirti ploto fazinę sudėtį. 1.5 pav. matoma, kaip *Wu ir kt.* nustatė, kad Bi klasteriai yra sudaryti daugiausia iš rh-Bi fazės [44].



1.5 pav. GaAsBi sluoksnio HRTEM nuotrauka [44].

Lemine ir kt. [42] atliko HRTEM vaizdų (1.6 pav. a) Furjė transformaciją (1.6 pav. b). Po to, pažymėjo kaukę ties difrakciniais maksimumais, kurie nebus naudojami atvirkštinei Furjė transformacijai (1.6 pav. c) ir atliko atvirkštinę Furjė transformaciją (1.6 pav. d). Tokių būdu autoriai nustatė, kad papildomi mažesnio intensyvumo difrakciniai maksimumai atsiranda dėl sukrovimo defektų bandinyje. Šie defektai atsiranda sluoksnio auginimo metu, o atkaitinimo metu neišnyksta.



1.6 pav. GaAsBi sluoksnio HRTEM nuotraukos Furjė transformacijų analizė. Iš HRTEM nuotraukos (a) padarius Furjė transformaciją (b), pagrindiniai (002) ir (111) difrakciniai maksimumai yra uždengiami (c) ir atliekama atvirkštinė Furjė transformacija (d) [42].

2. METODINĖ DALIS

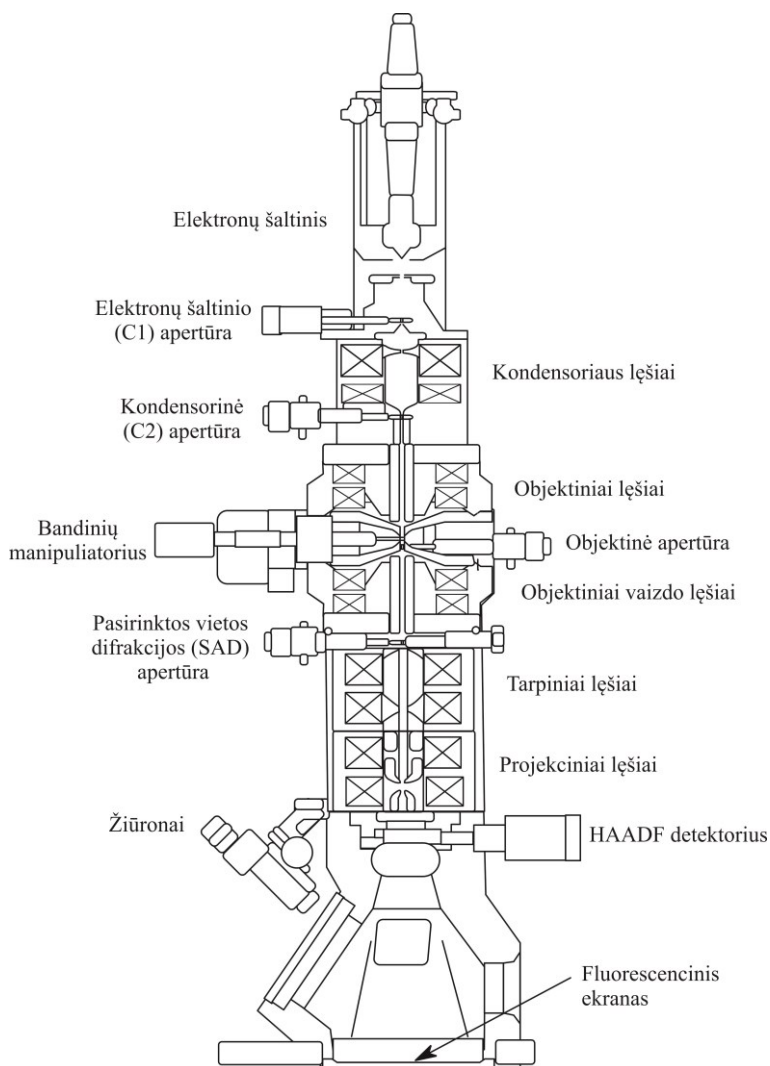
Šiame skyriuje aprašomos GaAsBi/AlAs MQW struktūrų analizei naudotos TEM metodikos. Kiekvienai metodikai pateikiamas trumpas teorinis įvadas. Darbe naudotos šios TEM metodikos: klasikinė šviesaus lauko (BF) elektroninė mikroskopija, aukštos skiriamosios gebos mikroskopija ir geometrinė fazinė analizė, tamsaus lauko (DF) mikroskopija, skenuojanti peršviečiamoji elektroninė mikroskopija (STEM) kartu su Rentgeno spindulių spektrometrija (EDX).

2.1. Elektroninė mikroskopija

TEM matavimai buvo atliekami FEI *Tecnai* G20 peršviečiamuoju elektroniniu mikroskopu su *Shottky* lauko emisijos elektronų šaltiniu (FEG), kurio greitinanti įtampa gali būti keičiama nuo 40 kV iki 200 kV ir kurio principinė schema pateikta 2.1 pav. Šio TEM taškinė skiriamoji geba yra 0,25 nm, informacijos riba (angl. *information limit*) – 0,14 nm, STEM režimu skiriamoji geba siekia 1,0 nm.

Mikroskopo vaizdai yra projektuojami ant fluorescencinio ekrano (tiksliam derinimui taip pat buvo naudojami 5x artinantys žiūronai), o fiksuojami apačioje įrengta 16 Mpix *Gatan Orius* CCD kamera. Taip pat mikroskope yra sumontuotas elektronų spindulio skenavimo modulis: ištraukiamas *Fishione* 3000 HAADF STEM detektorius ir *EDAX* energinės dispersijos Rentgeno spindulių spektrometras su 30 mm² ploto EDX detektoriumi (jo erdvinis kampas 0,3 sr). Paruoštas TEM bandinys buvo sumontuojamas ant dviem ašimis (α ir β) vartomo ir trimis kryptimis (X, Y, Z) stumdomo bandinių manipulatoriaus. Kampai α ir β gali būti keičiami $\pm 30^\circ$ ribose 0,1° tikslumu, o X ir Y ašimis bandinys gali būti stumdomas $\pm 1,0$ mm ribose 0,01 μ m tikslumu, Z ašimi – $\pm 0,375$ mm ribose 0,01 μ m tikslumu. Bandinio manipulatorius užtikrina geresnę nei 1 nm/min bandinio pozicijos nuokrypį, o tai leidžia gauti kokybiškas TEM nuotraukas naudojant 0,5–1 s trukmės ekspozicijas esant $\sim 400\,000\times$ didinimui (1 pix atitinka 0,015 nm). Bandinio pozicijos stabilumas yra itin svarbus EDX žemėlapiams sudaryti, kai viename taške spindulys laikomas net iki 10–15 s.

Taip pat mikroskope yra sumontuotos elektronų šaltinio (C1, 2000/70/50/30 μ m skersmens), kondensorinės (C2, 150/100/70/50 μ m skersmens), objektinės (100/40/20/10 μ m skersmens) ir pasirinktos vietos difrakcijos (SAD, 800/200/40/10 μ m skersmens) apertūros. Apertūros, dažniausiai naudojamos šviesaus lauko TEM ir HRTEM režimams, paryškintos.



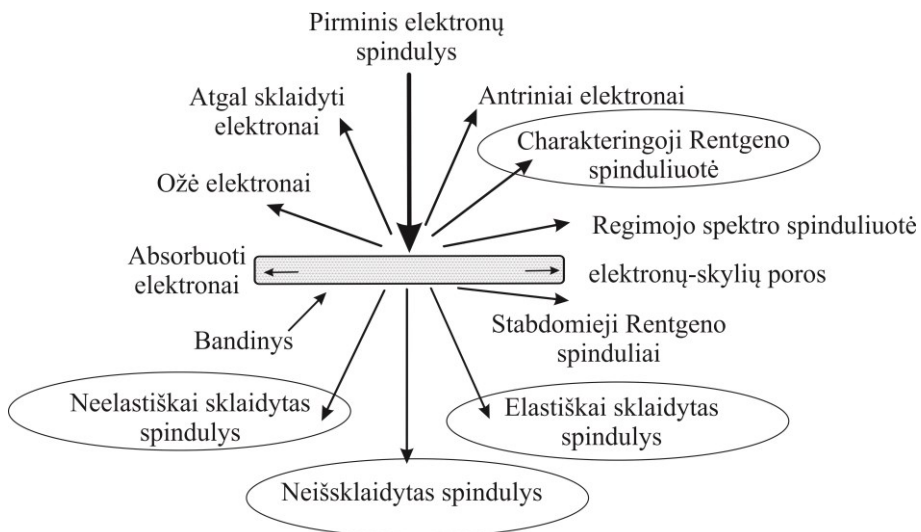
2.1 pav. Peršviečiamojo elektroninio mikroskopo principinė schema.

Sumontavus bandinį prie bandinių laikiklio ir išvakuojus šliuzo kamerą iki darbinio TEM vakuomo (geresnis nei $2,7 \cdot 10^{-6}$ Pa), bandinys įleidžiamas į mikroskopą ir pirmiausia yra orientuojamas pagedaujama kristalografine kryptimi spindulio atžvilgiu. Kadangi šiame darbe bandiniai buvo auginti ant GaAs (100), kuris yra kubinės struktūros, padėklų, o bandinių paruošimo FIB metu buvo ploninami maždaug [110] kryptimi (pagal padėklo skilimo plokštumą), mikroskope bandinius reikėdavo pasukti tiksliai nedideliu kampu (iki 2°). Tokiu būdu jie yra orientuojami taip, kad sluoksnio augimo kryptis [001] ir jam statmena [110] kryptis būtų statmenos

ir elektronų spinduliui. Analogiškai galima bandinį orientuoti ir kitomis kristalografinėmis kryptimis, bet šiame darbe tai nebuvo naudota, nes norint matyti neiškraipytą bandinio skerspjūvio vaizdą (t. y. kad skirtingos kvantinės duobės nepersiklotų viena su kita) viena iš kryptių – bandinio augimo kryptis [001] – yra fiksuota, o [010] krypties naudotu bandinio manipulatoriumi pasiekti yra neįmanoma (reikalingas 45° pasukimo kampas). Be to, efektyvus bandinio storis būtų $\sqrt{2}$ karto storesnis, taip apsunkinant analizę. Heksagoninių padėklų atveju (pvz., safyro) yra pasiekiamos (vieną fiksuojant augimo kryptimi [001]) tiek A [110], tiek M [1-10] kryptys, nes tarp jų yra 30° kampas ir pakanka naudojamo bandinių manipulatoriaus pavertimo kampo ribų.

2.1.1. Elektronų sąveika su bandiniu

Apšvietus bandinį didelės energijos (200 keV) elektronų pluoštu elektronai sąveikauja su bandiniu, o ši sąveika gali būti panaudojama naudingai informacijai apie bandinį gauti. Šios sąveikos Schematiškai pavaizduotos 2.2 pav.



2.2 pav. Elektronų sąveikos su bandiniu schema ir naudingi analitiniai signalai. Šiame darbe analizei buvo naudojami apibraukti analitiniai signalai.

Dažniausiai TEM mikroskopijoje informacija yra gaunama iš šių signalų:

- neišsklaidyto pirminio spindulio. Pagal sugerties kitimą gaunama informacija apie bandinio storį, dalinai erdvinė ir elementinė informacija;

- elastiškai sklaidyti elektronai. Pagrindinis kontrasto formavimo mechanizmas esant vidutiniams didinimams, taip pat gaunama informacija apie kristalinę bandinio sudėtį;
- neelastiškai sklaidyti elektronai. Pagrindinis kontrasto formavimo mechanizmas HAADF STEM režimu, taip pat elektronų prarastos energijos spektrometrijoje naudojamas signalas;
- charakteringoji Rentgeno spinduliuotė (elementinė analizė).

Antriniai arba atgal atspindėti elektronai, regimojo spektro spinduliuotė TEM atveju nėra plačiai naudojami analitiniai signalai dėl technologinių sunkumų, signalo silpnumo ar tiesiog mažo papildomai gaunamos informacijos kiekio palyginti su skenuojančia elektronine mikroskopija (SEM).

Deja, bet TEM metodika turi ir savo trūkumų:

- dėl didelio ryškumo gylio gaunama informacija yra suvidurkinama per visą TEM lamelės storį;
- vienu metu yra tiriamas itin mažas medžiagos tūris, todėl galima susidaryti klaidingą vaizdą apie viso bandinio struktūrą;
- bandiniai turi būti skaidrūs elektronams (reikalauja papildomo bandinių paruošimo, kuris aprašytas 2.1.2 skyriuje);
- kai kurie bandiniai yra jautrūs didelio intensyvumo elektronų pluoštui.

2.1.2. Bandinių paruošimas TEM analizei

Peršviečiamajai elektroninei mikroskopijai yra būtini plonesni nei ~100 nm storio bandiniai, todėl jie turi būti specialiai paruošiami. Konkretaus bandinio paruošimo metodas daugiausia priklauso nuo bandinio specifikos ir pageidaujamo atlikti tyrimų.

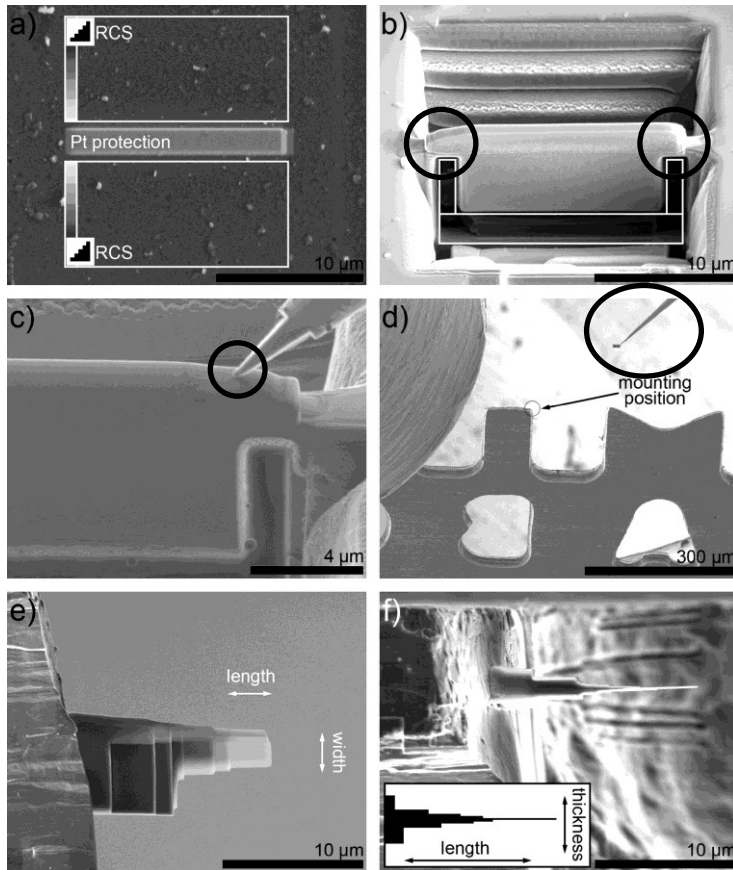
Pagrindiniai reikalavimai bandinio paruošimo metodikai yra tokie:

- metodas turi nepažeisti bandinio (arba tas pažeidimas turi būti lengvai identifikuojamas);
- kuo trumpesnė paruošimo trukmė;
- galimybė tiksliai pasirinkti norimą bandinio vietą;
- bandinio paruošimo metodikos saugumas.

Tiriant tokius bandinius kaip, pavyzdžiui, nanodaleles, bandinių paruošimas apsiriboja jų suspensijos užlašinimu ant anglies plėvele padengto Cu tinklelio. Neorganiniams bandiniams jokių papildomų priemonių nereikia, o biologiniai bandiniai (pvz., virusai), siekiant padidinti kontrastą dažniausiai papildomai yra dažomi (angl. *stained*) uranilacetatu. Biologiniams bandiniams (ląstelių pjūviams) paruošti gali būti naudojami ultramikrotomai, kurie deimantiniu peiliu supjausto bandinį į ~100 nm storio plokšteles (angl. *slices*). Ultramikrotomija, papildomai naudojant epoksidinę dervą, gali būti panaudojama ir neorganiniams bandiniams (pvz., nanovamzdelių pjūviams) paruošti.

Norint paruošti skerspjūvio bandinį reikalingos sudėtingesnės priemonės. Skerspjūvio bandinio paruošimui anksčiau dažniausiai buvo naudojamas mechaninis arba cheminis poliravimas. Pirmiausia būdavo mechaniškai išpjaunamas arba atskeliamas nedidelis bandinio gabaliukas (~200 μm storio), kuris būdavo mechaniškai arba chemiškai (pavyzdžiui, Si bandinių atveju naudojant HF ir HNO₃ mišinį) poliruojamas iki ~10 μm storio. Galutinis bandinio ploninimas iki skaidrumo elektronams atliekamas chemiškai (šis procesas trunka iki kelių valandų, mechaniškai nepažeidžia bandinio, bet gali pakeisti bandinio cheminę sandarą), elektriškai (tinkamas tik tai elektriškai laidies bandiniams) arba Ar⁺ jonais. Poliravimas baigiamas bandinį tam tikroje vietoje visiškai nupoliravus, t. y., padarius jame skylę, tada erdvė aplink šią skylę yra tinkamo TEM tyrimams storio. Jei tyrinėjama būtent lūžių paviršių topografija, gali būti panaudojama replikų technika. Jos esmė – ant tiriamos vietos yra užgarinama anglinė plėvelė, po to bandinys nuėsdinamas, o anglinė plėvelė, ją padengus plonu metalo (pvz., aukso, chromo ar kt.) sluoksniu, tiriama TEM. Galimi ir kiti bandinio paruošimo metodai – skaldymas (angl. *cleavage*), pasinaudojant monokristalų skilimu kristalografinėmis kryptimis, fotolitografija, selektyvus cheminis ėsdinimas.

Visi aukščiau paminėti metodai turi vieną didelį trūkumą – labai mažą tyrimui pasirinktos vietos kontrolę, todėl tampa praktiškai neįmanomas sudėtingų daugiasluoksnių struktūrų tyrimas. Šio trūkumo neturi bandinių paruošimas fokusuotu jonų pluoštu (FIB), kuris leidžia pasirinkti norimą tiriamojo bandinio vietą kelių šimtų nanometrų tikslumu. Tokio metodo principas – fokusuotu Ga⁺ jonų pluoštu yra išpjaunama ir suploninama norima bandinio vieta. Bandinio paruošimo eiga pateikta 2.3 pav. [59].



2.3 pav. Bandinio paruošimo FIB metodika etapai: apsauginio Pt sluoksnio padengimas (a), bandinio apipjovimas (likusios nenupjautos vietos apibrauktos) (b), pritvirtinimas prie zondo (apibrauktas) (c), perkėlimas ant TEM laikiklio (zondas su bandiniu apibrauktas) (d), pritvirtinimas ant TEM laikiklio (e), galutinis ploninimas Ga^+ jonų spinduliu (f) [59].

Iš pradžių pasirinktoje bandinio vietoje paviršius yra padengiamas apsauginiu Pt sluoksniu (2.3 pav. a), kuris užtikrina pastovų paruoštos lamelės storį, ir Ga^+ jonų spinduliu išėsdinami „šuliniai“ šalia tiriamosios vietos (pažymėti RCS). Po to bandinys yra paverčiamas ir apipjaunamas aplink, išskyrus siaurą juostelę (2.3 pav. b, likusi nenupjauta bandinio vieta apibraukta). Privedus zondą (2.3 pav. c) ir „prilitavus“ bandinį prie zondo yra nupjaunama likusi bandinio dalis ir jis yra perkeliamas (2.3 pav. d) ant TEM bandinio laikiklio. Bandinį pritvirtinus prie TEM bandinio laikiklio (2.3 pav. e), jis yra toliau ploninamas mažesnės energijos (2 kV ir mažiau) Ga^+ jonų spinduliu (2.3 pav. f). Toks ploninimas leidžia sumažinti paviršinio amorfizuoto sluoksnio storį iki nedidelio (~2 nm), kuris netrukdo TEM

analizei. Viename bandinyje būdavo paruošiamos 2–3 nuplonintos iki ~50–70 nm sritys, kurios ir buvo tiriamos TEM.

Šiame darbe, ruošiant augintus ant GaAs(100) padėklų bandinius TEM analizei, lamelės išpjovimo kryptis buvo pasirenkama taip, kad [110] kryptis sutaptų su lamelės pjovimo kryptimi. Nors SEM nėra sumontuota įranga, leidžianti nustatyti bandinio orientaciją (t. y., nėra atspindėtų elektronų difrakcijos (EBSD) priedo), bet, kadangi GaAs(100) padėklai skyla išilgai kristalografinių ašių, yra nesunku SEM kameroje pagal skilimo plokštumą bandinį orientuoti ir išpjauti pageidaujama kryptimi. TEM analizės metu, orientuojant bandinius pagal *Kikuchi* difrakcines linijas, susidaranti apšviečiant bandinį konverguojančiu elektronų pluoštu TEM difrakcijos režimu, bandinius pakakdavo pakreipti tikrai nedideliu (iki 2°) kampu.

2.1.3. Bandinių storių nustatymas

Bandinių analizės metu skaičiuojant kvantinių taškų statistiką bei nustatant darinių elementinę sudėtį, esminiu kintamuoju tampa bandinio storis, kurio nėra įmanoma tiesiogiai išmatuoti, todėl paruoštos TEM lamelės storis turi būti įvertinamas kitais metodais.

TEM lamelės storis turi būti mažesnis nei ~100 nm, kad ji būtų skaidri elektronams, o FIB ploninimo metu susidaręs paviršinis amorfizuotas sluoksnis turi būti kuo plonesnis. Deja, bet tiesiogiai SEM patikimai išmatuoti lamelės storį bandinį pakreipus 90° kampu yra sudėtinga, ypač jei išpjovus bandinį FIB spinduliu nebėra aiškaus krašto (taip atsitinka jei tiriamojo bandinio paviršius nėra lygus).

Lamelės paruošimo metu ploninimo procesas yra tęsiamas tol, kol FIB SEM antrinių elektronų vaizde ploninama vieta tampa skaidri, tai atitinka maždaug 80–100 nm storį [60]. Po to mažos energijos (2 kV ir mažiau) Ga⁺ jonų spinduliu yra nuėsdinamas paviršiuje susidaręs amorfizuotas sluoksnis ir gaunama pageidaujamo storio TEM lamelė. Paruošiamo bandinio storis gali būti kontroliuojamas ir pagal atgal sklaidytų elektronų signalą, kadangi elektronų įsiskverbimo gylis (kartu tai yra gylis, iš kurio yra generuojami atgal sklaidyti elektronai) yra ~200 nm, atgal sklaidytų elektronų intensyvumas (angl. *back-scattered*) esant didesniems storiams (>200 nm) nuo storio beveik nepriklauso, o storiui mažėjant greitai silpsta. Paruošus pleišto formos bandinį, pagal atgal sklaidytų elektronų (BSE) signalo kitimą galima paruošti kalibracinę kreivę [61] ir taip nustatyti bandinio storį. Lamelės storis taip pat gali būti įvertinamas išmatuojant jos EDX spektrą ir modeliuojant struktūros, sudarytos iš „tuščio“ padėklo

(programiškai nurodant lengvo elemento, pavyzdžiui, Be, kuris įprastu EDX metodu nėra registruojamas, padėklą), paruošiamo bandinio lamelės ir Ga sluoksnio (rodančio Ga⁺ jonų implantacijos dydį) [62]. Šie metodai leidžia nustatyti paruoštos TEM lamelės storį ~10% tikslumu ir, nors reikalauja skirtingų storių kalibracinių bandinių ir pagal juos sudarytų kalibracinių kreivių, yra labai paprastai panaudojami ir nereikalauja papildomos FIB SEM techninės įrangos. Naudojantis SEM su specifine ir rečiau sutinkama technine įranga, lamelės storis gali būti įvertinamas matuojant BSE elektronų spektrą toroidiniu spektrometru [63], naudojantis įprasta atspindėtų elektronų difrakcijos [64] arba nauja atspindėtų elektronų difrakcijos metodikomis – pralaidumo *Kikuchi* difrakcija [65]. Visos SEM lamelės storio metodikos yra patogios tuo, kad galimas lamelės storio nustatymas jos paruošimo metu.

Optiškai lamelės storis gali būti matuojamas *Tolansky* interferencijos metodu [66] arba *Nomarsky* mikroskopija [63], bet kadangi šios metodikos nėra itin patogios naudoti, o norimos išmatuoti vietos matmenys yra ~1x5 μm, storio nustatymas šiais metodais tampa gana sudėtingas.

Naudojantis TEM lamelės storis gali būti nustatomas matuojant elektronų energijos praradimo spektrą, kadangi nulinės sklaidos (angl. *zero-loss*) ir visų bandinių praėjusių elektronų santykis yra proporcingas bandinio storiui [67], iš konverguojančio elektronų pluoštelio osciliacijų [68], Rentgeno spindulių emisijos intensyvumo matavimu [69] ar labai paprastais užteršiamos dėmės, užteršiamos linijos ar dislokacijų projekcijos matavimo metodikomis [70].

Šiame darbe buvo naudojamos dvi metodikos – konverguojančio elektronų pluoštelio (CBED) suformuoto difrakcinio disko intensyvumų osciliacijų ir modifikuota dislokacijų projekcijos metodikos, kadangi bandinio paviršius yra itin lygus. Tiriamuose bandiniuose buvo matuota užauginto sluoksnio – Pt apsauginio sluoksnio ribos atstumo tarp viršutinio ir apatinio paviršių projekcija keičiant bandinio palenkimo kampą nuo 0° iki 30° (didžiausio laikiklio galimo palenkimo kampo). TEM lamelės storis h buvo apskaičiuojamas pagal formulę (2.4 pav.):

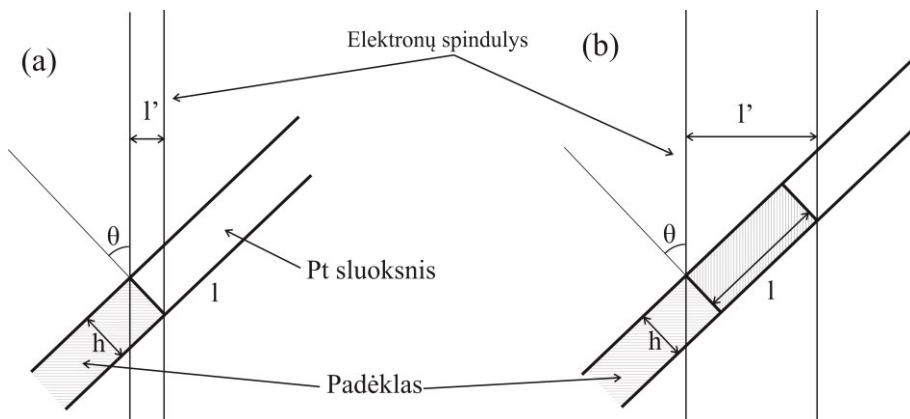
$$h = \frac{l'}{\sin(\theta)}, \quad (2.1)$$

čia l' – atstumas tarp bandinio pasirinkto lengvai identifikuojamo taško (angl. *feature*) projekcijų, o θ – bandinio pakreipimo kampas. Taip pat galima pasirinkti kitą atskaitos tašką, pvz., viso kvantinių duobių masyvo ar

atskiro užauginto sluoksnio storį, tada naudojamosi modifikuota (2.1) lygtimi:

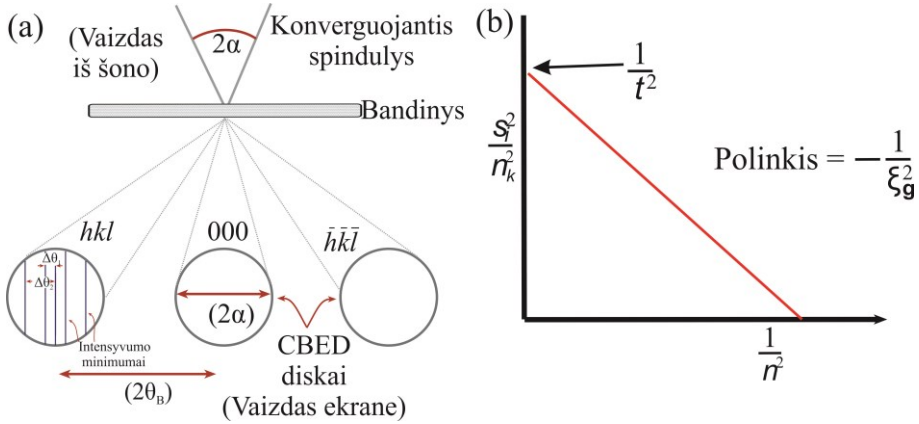
$$h = \frac{l' - l \cos(\theta)}{\sin(\theta)}, \quad (2.2)$$

čia l – pasirinkto užauginto sluoksnio storis, kai bandinio pakreipimo kampas θ yra lygus 0° , l' – to paties sluoksnio storio projekcijos ilgis bandinį pakreipus kampu θ . Šios metodikos matavimo schema yra pateikta 2.4 pav.



2.4 pav. TEM lamelės storio h matavimo užterštos linijos metodu schema, matuojant pagal taško (a) arba užauginto sluoksnio, kurio storis l (b), projekcijų ilgius l' ; bandinį pakreipus kampu θ .

Šis metodas yra itin paprastas, bet tinkamas tik esant bandinių, turinčių lengvai identifikuojamą darinį (dislokaciją ar sluoksnių ribą) storių nustatymui. Dėl savo paprastumo ir matavimo greičio, šis metodas, buvo naudojamas visiems bandiniams. Galimybę išmatuoti storį laisvai pasirinktoje TEM lamelės vietoje turi konverguojančio elektronų pluoštelio difrakcijos metodika. Šio metodo esmė – apšvietus bandinį konverguojančiu spinduliu, kai žemos eilės, pavyzdžiui, (001) atspindys g patenkina Brego sąlygą, difrakciniame diske susiformuoja simetriški svyravimai (angl. *fringes*), iš kurių periodo galima apskaičiuoti bandinio storį. Šie svyravimai atitinka svyravimo kreivės (angl. *rocking curve*) atvejį XRD analizėje.



2.5 pav. CBED difrakcinių diskų susidarymo ir aprašyme naudojamų kampų schema (a) ir storio matavimo CBED svyravimo kreivių metodu schema (b).

Jei bandinys yra apšviečiamas lygiagrečiu elektronų pluošteliumi (TEM difrakcinis režimas), židinio plokštumoje susiformuoja difrakcinis vaizdas, sudarytas iš taškų. Kai bandinys yra apšviečiamas konverguojančiu elektronų spinduliumi (CBED režimas), difrakciniai taškai išplinta į diskus dėl to, kad spindulio kritimo kampas nėra pastovus (2.5 pav. a). Spindulio konvergencijos kampas α , yra apskaičiuojamas pagal

$$2\alpha = 2\theta_B \frac{a}{b}, \quad (2.3)$$

čia θ_B – Brego kampas, a – difrakcinio disko skersmuo, b – atstumas tarp difrakcinių diskų.

Diske, susiformavusiame iš nuo (hkl) plokštumos difragavusio spindulio, yra matomi intensyvumo svyravimai, aprašomi pagal [71]:

$$I = \sin^2(\beta) \sin^2(\pi \Delta k h), \quad (2.4)$$

čia h – bandinio storis, o β ir Δk apskaičiuojami pagal formules:

$$\beta = \tan^{-1} \left(\frac{1}{s\xi_B} \right) \text{ ir } \Delta k = \sqrt{s^2 + \left(\frac{1}{\xi_B} \right)^2}. \quad (2.5) \text{ ir } (2.6)$$

Lygtyse s yra sužadavimo neatitikimo vektorius (angl. *excitation error*), apskaičiuojamas pagal (2.11) lygtį. ξ_B – gesimo atstumas, arba charakteringas kristalo bangos ilgis, kuris priklauso nuo kristalo parametrų ir elektrono bangos ilgio (t. y. greitinančios įtampos):

$$\xi_B = \frac{\pi V_c \cos(\theta_B)}{\lambda F_g}, \quad (2.7)$$

čia V_c – gardelės tūris, F_g – gardelės struktūrinis faktorius konkrečiam difrakciniam maksimumui, o λ – elektrono bangos ilgis. GaAs ξ_B vertės skirtingiems difrakciniams maksimumams, esant 200 kV greitinančiajai įtampai, yra pateiktos I lentelėje. Didelė (001) plokštumų gesimo atstumo vertė rodo, kad šia kryptimi elektronai sklinda be didesnio pasipriešinimo kanalais gardelėje (angl. *channelling*), vadinasi (001) plokštumų šeima nėra itin tinkama bandinio storiui nustatyti. Taip pat, matuojant EDX spektrą šia kryptimi, jei bandinio storis yra mažesnis už ξ_B , skirtingi atomai gardelėje gauna skirtingą elektronų dozę, todėl EDX rezultatai yra iškraipomi. Šio efekto yra išvengiama EDX spektrą matuojant laisvai pasirenkama kryptimi arba bandinio storiui esant didesniai už ξ_B [72].

I lentelė. GaAs kristalo gesimo atstumai skirtingiems difrakciniams maksimumams pateikti literatūroje.

Difrakcinis maksimumas	Gesimo atstumas ξ_B
(220)	90 nm [73][74]
(111)	56 nm [72], 55 nm [75]
(001)	540 nm [72]

Diferencijuojant (2.4) lygtį s atžvilgiu, gauname, kad intensyvumo minimumai susidaro, kai Δkh yra sveikasis skaičius n , todėl (2.6) lygtį galima perrašyti į tiesės lygtį:

$$\Delta k^2 = s^2 + \frac{1}{\xi_B^2} \quad (2.8)$$

$$\frac{n_i^2}{h^2} = s^2 + \frac{1}{\xi_B^2} \quad (2.9)$$

$$\frac{s_i^2}{n_i^2} + \frac{1}{\xi_B^2 n_i^2} = \frac{1}{h^2} \quad (2.10)$$

čia h – bandinio storis, n_i – minimumo eilės numeris. s_i yra sužadavimo neatitikimas i -tajam minimumui, apskaičiuojamas pagal:

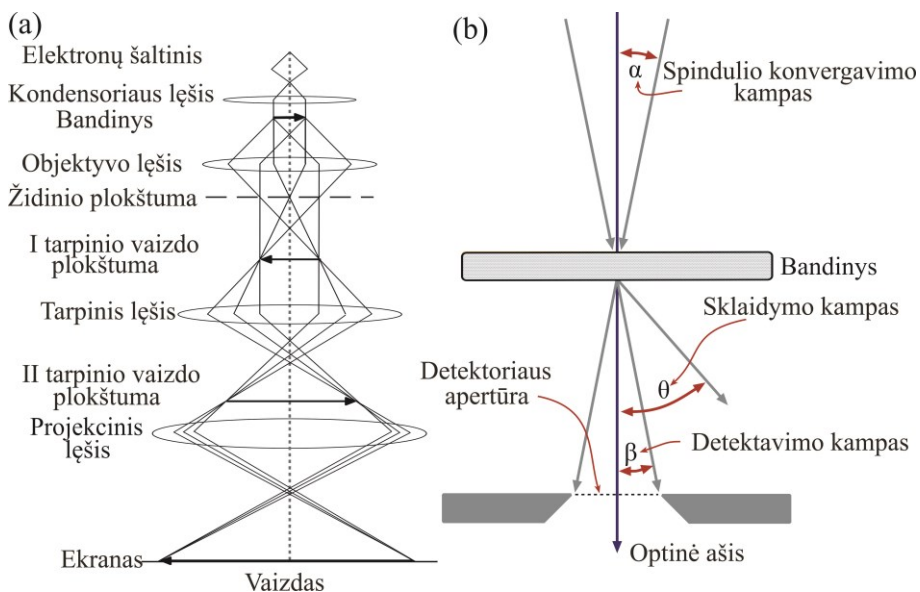
$$s_i = \lambda \frac{\Delta\theta_i}{2\theta_B d^2}, \quad (2.11)$$

čia d – tarpplokštuminis atstumas. Nubrėžus tiesės lygtį pagal (2.10) formulę, apskaičiuojamas bandinio storis (2.5 pav. b). Tikslesni rezultatai yra gaunami modeliuojant visos svyravimo kreivės intensyvumo kitimus ir lyginant su išmatuotais. CBED svyravimo kreivių metodas yra tinkamas bandinių, storesnių už ξ_B , matavimui, nes tada įmanoma nustatyti bent 2 minimumų padėtis. Dar plonesnių bandinių storį apytiksliai galima įvertinti pagrindinį svyravimo kreivės maksimumą glaudinant pagal Gauso pasiskirstymą [76].

Šiame darbe bandinių storiams išmatuoti CBED svyravimo kreivių metodika buvo naudojama *CrysTBox* programinė įranga [77].

2.2. Šviesaus lauko elektroninė mikroskopija

Šiame skyriuje aprašomi vaizdų formavimo peršviečiančiojo elektroninio mikroskopo principai. Mikroskopo vaizdo režimo spindulių diagrama ir pagrindinių kampų, naudojamų aprašyti matavimo sąlygas, apibrėžimas pateikti 2.6 pav.



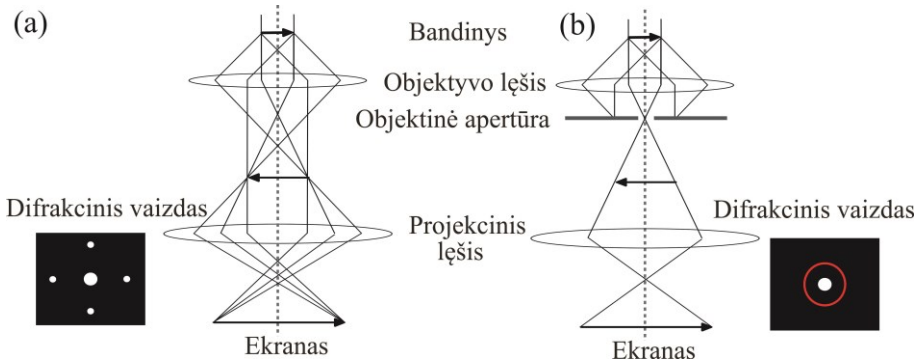
2.6 pav. Vaizdo režimo elektronų spindulių diagrama (a) ir pagrindinių spindulio savybes aprašančių kampų apibrėžimas (b).

Šiame režime objekcinė diafragma, esanti objektinio lęšio židinio plokštumoje, yra naudojama tam, kad būtų nufiltruoti difragavę spinduliai ir būtų pagerinamas vaizdo kontrastas (2.7 pav.). Difrakcijos ribojama skiriamoji geba (r_1) aprašoma formule:

$$r_1 = \frac{0,61\lambda}{n\sin(a)}, \quad (2.12)$$

čia $n\sin(a)$ yra skaitinė apertūra (NA).

Deja, bet lygiai taip pat kaip ir klasikinėje optinėje mikroskopijoje, bet koks srauto diafragmavimas sumažina sistemos skiriamąją gebą (naudojant $10\ \mu\text{m}$ skersmens objekcinę apertūrą, mikroskopo skiriamoji geba yra apie $0,5\ \text{nm}$), todėl patiems didžiausiems didinimams objekcinė apertūra nėra naudojama. Šiuo atveju skiriamąją gebą labiausiai riboja lęšių chromatinės ir sferinės aberacijos.

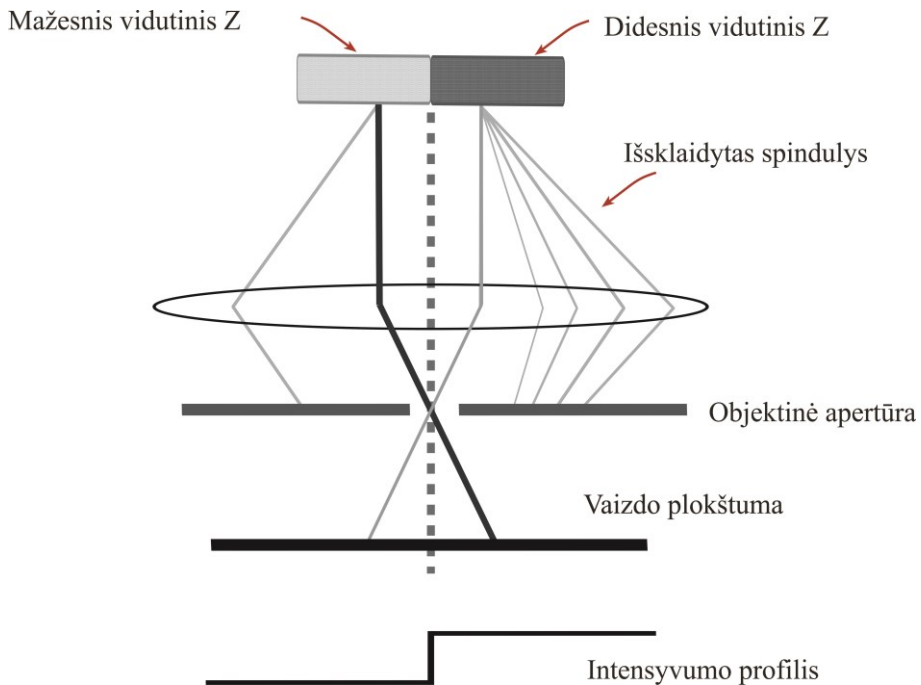


2.7 pav. Vaizdo formavimas su ištraukta (a) ir įstumta (b) objektine apertūra su šių režimų difrakciniais vaizdais. Raudonu apskritimu nurodoma objektinės apertūros padėtis difrakciniame vaizde.

Kitas skirtumas nuo optinės mikroskopijos – daug didesnis ryškumo gylis, nes elektronų spindulys lęšiuose yra fokusuojamas labai mažai ($10\ \text{mrad}$ spindulio nuokrypio kampas elektroninėje mikroskopijoje yra žymus). Dėl šios priežasties dažniausiai bandinys yra sufokusuotas per visą savo storį [78], o mažesnės greitinančios įtampos peršviečiamųjų elektroninių mikroskopų bandinio manipuliatoriuje bandinio aukščio keitimas išvis nėra numatytas. Ši savybė taip pat labai palengvina TEM eksploatavimą, kadangi persijungiant tarp skirtinguose aukščiuose įrengtų detektorių (HAADF, mažojo ir didžiojo fluorescencinio ekranų bei CCD kameros) vaizdas išlieka sufokusuotas.

Bet kokioje mikroskopijoje objekto vaizdas yra matomas tada, kai skirtingos bandinio vietos atvaizde yra skirtingo intensyvumo. Akimi yra

įmanoma atskirti du taškus tada, kai jų intensyvumai skiriasi bent 10%. Dėl šios priežasties, ypač defektams ir kitiems smulkiems dariniams fiksuoti, yra naudojamos tamsaus lauko technikos: tiriami dariniai yra šviesūs tamsiame fone.



2.8 pav. Masės kontrasto mechanizmo schema.

Kontrastas yra skirstomas į amplitudės ir fazės kontrastus. Amplitudės kontrastui yra priskiriami masės-storio ir difrakciniai kontrastai, o kai kontrasto vyraujantis mechanizmas yra fazės kontrastas, vaizdas yra formuojamas iš daugiau nei vieno spindulio, dėl to yra pasiekama didesnė skiriamoji geba. Detaliau fazės kontrasto mechanizmas yra aprašytas 2.3 skyriuje.

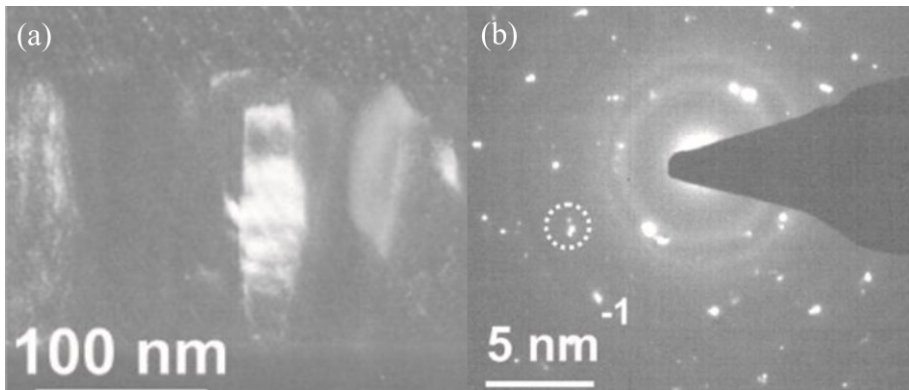
Masės-storio kontrasto mechanizmas yra pats paprasčiausias – praėjusio spindulio intensyvumas tiesiogiai priklauso nuo elemento eilės numerio Z ir objekto storio, ir kontrastas atsiranda dėl skirtingos Rezerfordo sklaidos (2.8 pav.). Kadangi ploniems bandiniams Rezerfordo sklaida yra stipriai nukreipta spindulio kryptimi, šis kontrasto mechanizmas yra pagrindinis formuojant vaizdą iš mažų kampų sklaidytų elektronų (tiesa, konkuruoja su difrakciniu kontrastu). Tai yra vienintelis kontrasto formavimo mechanizmas amorfiniams arba biologiniams bandiniams [79].

Tiesa, šiuo atveju yra gana didelė nesklaidyto tiesioginio spindulio įtaka bendram signalo lygiui ir dėl to kontrastas gali būti nedidelis.

Specifinis tamsaus lauko masės-storio kontrasto atvejis yra vadinamas Z kontrastu. Nors didžioji dalis Rezerfordo sklaidos yra nukreipta spindulio kryptimi, surenkant dideliu kampu (>50 mrad) nekoherentiškai išsklaidytus elektronus, jie yra atlenkiami tikrai dėl Rezerfordo sklaidos, nes šis kampas yra per didelis Brego difrakcijai. Šio signalo absoliutus intensyvumas yra nedidelis, bet, kadangi nėra pirminio elektronų spindulio (tamsaus lauko technika), kontrasto lygis yra gana aukštas. Be to, svarbiausia, kad šio signalo intensyvumas daugiausia priklauso nuo bandinių sudarančių elementų numerio ir mažai priklauso nuo lokalių bandinio storio variacijų. Šis tamsaus lauko signalo mechanizmas yra pagrindinis HAADF STEM kontrasto mechanizmas. Apie jį detalčiau aprašyta 2.6 skyriuje.

Difrakcinis kontrastas – antras pagrindinis amplitudės kontrasto mechanizmas. Jis susiformuoja, kai elektronai yra sklaidomi Brego kampu. Naudojant objektinę apertūrą, galima pasirinkti norimą difrakcinį maksimumą ir suformuoti vaizdą iš tikrai konkrečios pasirinktos orientacijos arba fazinės sudėties kristalinių, kai kitų fazių kristalinitai išlieka tamsūs. Tokio vaizdo pavyzdys yra pateiktas 2.9 pav. [N15].

Taip pat yra išskiriamas specifinis tamsaus lauko mikroskopijos atvejis – g_{002} tamsaus lauko mikroskopija.



2.9 pav. Lantano stroncio manganito sluoksnio ant safyro tamsaus lauko vaizdas (a), suformuotas iš pasirinkto (apibrauktas) difrakcinio maksimumo (b). Kitų orientacijų kristalinitai yra tamsūs [N15].

Konstruktivi interferencija konkrečiame vaizdo taške yra stebima, kai kritęs ir difragavęs spinduliai atitinka Brego sąlygą, t. y., kai:

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}, \quad (2.13)$$

čia \vec{k} ir \vec{k}' – krentančios ir difragavusios bangos vektoriai, o \vec{G} – atvirkštinės gardelės vektoriai. Ši situacija atitinka situacijas, kai Evaldo sfera kerta atvirkštinės gardelės mazgus. Atvirkštinės gardelės ir Evaldo sferos sąvokos yra plačiau aprašytos Priede.

Bandinio kristalinei gardelei esant sudėtingesnei nei paprastoji kubinė, tam tikromis kryptimis yra stebima destruktivi interferencija, pavyzdžiui, dėl šios priežasties yra nestebimas paviršiuje centruotos kubinės (angl. *face-centered cubic*) gardelės (100) difrakcinis maksimumas. Konkrečios krypties difragavusio spindulio amplitudė F_{hkl} aprašoma taip:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{G}} = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i (x_j h + y_j k + z_j l)}, \quad (2.14)$$

čia f_j – j -tojo atomo atominis faktorius, kuris priklauso nuo atominio numerio.

Formuojant g_{002} tamsaus lauko GaAsBi sluoksnių vaizdus, F_{002} išraiška tampa [74]:

$$F_{002} = 4(f_{Ga} - f_{As_{1-x}Bi_x}) = 4(f_{Ga} - (1-x)f_{As} - x f_{Bi}), \quad (2.15)$$

t. y. F_{002} , kartu ir difragavusio spindulio intensyvumas priklauso nuo konkrečios bandinio vietos cheminės sudėties. Dėl šios priežasties g_{002} tamsaus lauko geometrija yra vadinama „chemiškai selektyvia“ ir atspindi bandinio cheminę sudėtį.

Taip pat yra išskiriama specifinė difrakcinio kontrasto atmaina – vaizdų formavimas dviejų spindulių sąlygomis (angl. *two-beam condition*). Šiai metodikai bandinys yra pakreipiamas taip kad būtų stipriai sužadinas tik konkretus (hkl) difrakcinis maksimumas (antrasis spindulys yra tiesiogiai per bandinį praeinantis spindulys). Ši geometrija yra naudojama nustatant bandinio storį CBED metodu, detaliau aprašyta 2.1.3 skyriuje.

2.3. Aukštos skiriamosios gebos elektroninė mikroskopija

Darbe naudoto peršviečiamojo elektroninio mikroskopo skiriamoji geba (linijinė 0,12 nm) leidžia matyti atomines kolonas ir tirti bandinių kristalinę struktūrą. Nors vaizdo formavimo principinė schema yra tokia pati kaip ir klasikinio TEM, pagrindinis ir esminis skirtumas yra kontrasto susidarymo mechanizme. Klasikinio TEM vaizdas yra formuojamas amplitudės kontrasto mechanizmais, konkrečiai – masės storio ir difrakcijos. Abiem šiais atvejais skiriasi į detektorių ateinančio signalo amplitudė dėl skirtingos skirtingų bandinio vietų sugerties (masės storio kontrastas) arba dėl difrakcijos nuo skirtingos orientacijos kristalitų arba defektų. HRTEM atveju pagrindinis kontrasto formavimo mechanizmas yra fazės kontrastas. HRTEM nuotrauka tai 2D elektronų spindulio interferencinis vaizdas. Dėl šios priežasties HRTEM vaizdų analizė tik labai ribotais atvejais yra tiesioginė.

Tiriant plonus bandinius (iki 100 nm storio, t. y. tokius, kokie įprastai ir yra tiriami TEM), elektronų bangai pereinant per bandinį, bangos amplitudė nesikeičia, o fazės pokytis aprašomas analogiškai kaip šviesinėje optikoje. Tokie bandiniai dar vadinami faziniais bandiniais.

Bendruoju atveju, mikroskopas, formuodamas vaizdą, kiekvieną bandinio tašką r , aprašomą funkcija $f(r)$, perkelia į tašką vaizde, aprašomą funkcija $g(r)$. Funkcija $h(r)$ aprašo informacijos perkėlimą iš bandinio į vaizdą realioje erdvėje. Kadangi vaizdas yra formuojamas ne iš vieno bandinio taško, matematiškai ši išraiška aprašoma ir perrašoma kaip funkcijų suma:

$$g(r) = \int f(r')h(r - r')dr' = \sum_u G(u)e^{2\pi iur}, \quad (2.16)$$

čia u – atvirkštinės gardelės vektorius norima kryptimi, o $G(u)$, $H(u)$ ir $F(u)$ yra funkcijų $g(u)$, $h(u)$ ir $f(u)$ atitinkamai Furjė transformacijos. Lygtį (2.16) galima perrašyti į:

$$G(u) = F(u)H(u). \quad (2.17)$$

Narys $H(u)$, kuris yra kontrasto perkėlimo funkcija, priklausanti nuo 3 dedamųjų, išreiškiamas:

$$H(u) = A(u)E(u)B(u), \quad (2.18)$$

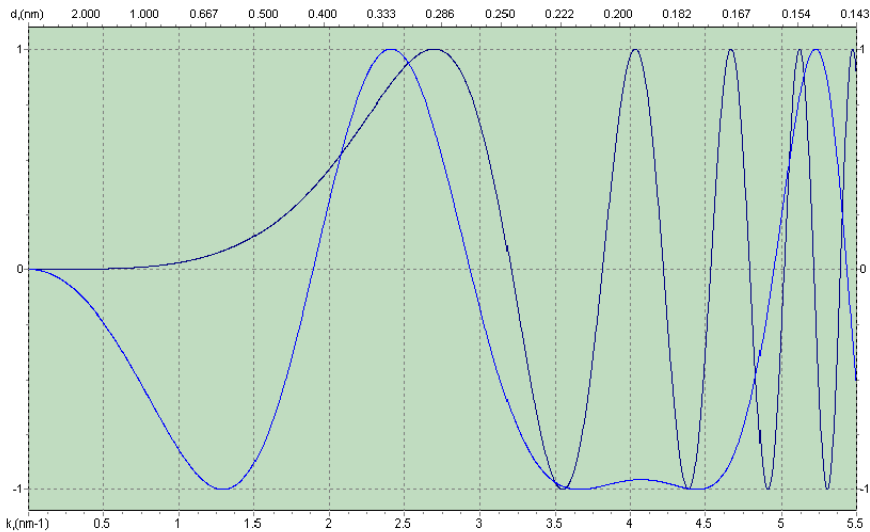
čia $A(u)$ – apertūrų ribojamą erdvinį dažnį aprašanti funkcija, $E(u)$ – lęšių savybės aprašanti funkcija (angl. *envelope damping function*), $B(u)$ – aberacijų įtaką aprašanti funkcija.

$H(u)$ išraiškoje (2.18) pagrindinę įtaką signalo intensyvumui turi funkcija $B(u)$, todėl ją galima išreikšti:

$$H(u) = 2\sin\chi(u) = 2 \sin\left(\pi\Delta f\lambda u^2 + \frac{1}{2}\pi C_s\lambda^3 u^4\right). \quad (2.19)$$

čia Δf – defokusavimo atstumas, C_s – sferinių aberacijų koeficientas.

Funkcija $H(u)$ yra vadinama kontrasto perkėlimo funkcija ir yra viena iš svarbiausių, aprašanti realaus mikroskopo galimybes. Neigiamos $H(u)$ reikšmės reiškia, kad atomai vaizde yra tamsūs taškai šviesiame fone, o kai $H(u) = 0$, šiam erdviniam dažniui kontrastas yra lygus 0, t. y. atomas vaizde nematomas (2.10 pav.).



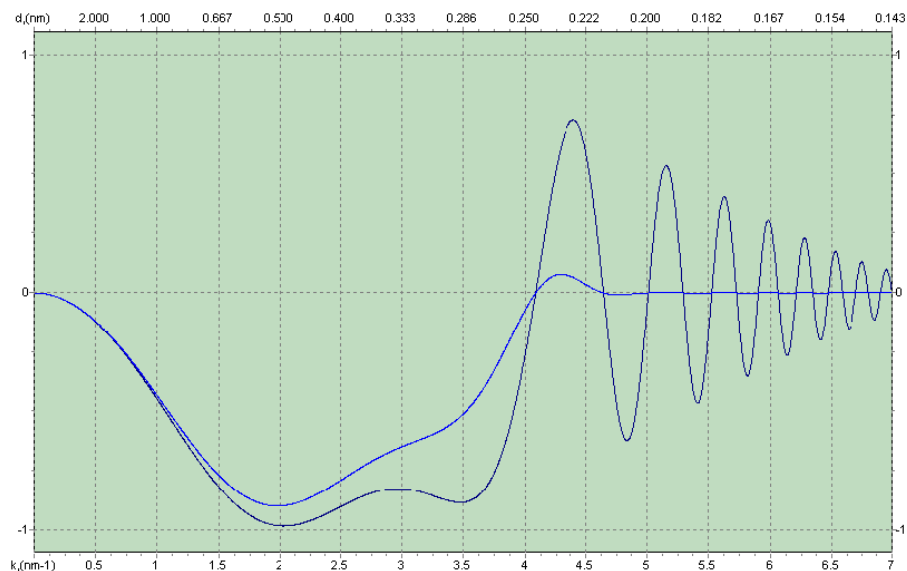
2.10 pav. $H(u)$ (2.19) funkcijos grafikas. Juoda linija atitinka defokusavimo vertę $\Delta f = 0$, mėlyna $\Delta f = -125$ nm [80].

Iš (2.19) išraiškos matome keletą išvadų:

a) esant mažiems u (dideli atstumai bandinyje) kontrastą nulemia Δf ;
 b) tiesiogiai interpretuojama informacija yra iki erdvinių dažnių, ties kuriais $H(u)$ pirmą kartą kerta abscisių ašį. Ši u reikšmė yra mikroskopo taškinė skyra;

c) antrasis monotonis $H(u)$ funkcijos langas leidžia gauti aukštesnės skiriamosios gebos informaciją, kuri nėra tiesiogiai interpretuojama.

Nors (2.18) funkcija yra begalinė ir periodinė, realybėje prietaiso skiriamoji geba yra ribojama aberacijų ir šaltinio stabilumo. Visa tai yra aprašoma anksčiau minėta funkcija $E(u)$. Galiausiai gaunama pilnas kontrasto perkėlimo funkcijos $H(u)$ išraiška, kuri parodo prietaiso informacijos limitą (2.11 pav.).



2.11 pav. *Tecnai* elektroninio mikroskopo kontrasto perkėlimo funkcijos grafikas, naudojant FEG elektronų šaltinį (juoda kreivė) ir LaB₆ terminį šaltinį (mėlyna linija) [80].

Jei stebimo HRTEM vaizdo kontrastas yra mažas, galima naudoti sąlyginai didelę objektinę apertūrą. Apertūrų ribojamą erdvinį dažnį aprašanti funkcija $A(u)$ apriboja didžiausią registruojamą erdvinį dažnį ir taip vaizdo formavime nenaudojama dažnai osciliuojanti $H(u)$ funkcijos dalis [81].

2.4. Pažangios TEM nuotraukų analizės metodikos

Šiame darbe siekiant detaliau ištirti bandinių sandarą, buvo naudota Geometrinės fazinės analizės metodika. GPA metodika yra skirta įtempimų pasiskirstymui bandinyje analizuoti atominiame lygmenyje.

Tokios metodikos kaip XRD ar Raman spektroskopija puikiai tinka mikrono eilės darinių įtempimų matavimams. Mažesniems dariniams tirti gali būti naudojamos CBED arba nanometrinių spindulio difrakcijos (angl. *NanoBeamDiffraction*) metodikos. Deja, bet šios metodikos yra jautrios

bandinio lankstymuisi ir neturi atominės skyros [82] arba reikalauja didelio automatizavimo (tiek programinio, tiek techninio) fiksuojant CBED vaizdą kiekviename tiriamos vietos taške [83]. Spindulio valdymas didesnių problemų nesukelia, nes spindulio kelias bandinyje yra identiškas kaip HAADF STEM vaizdų formavimo metu, bet difrakcinių vaizdų užfiksavimas ir jų analizė yra komplikuota. Be to, ši metodika yra lėta – vienos krypties įtempimų profilio, sudaryto iš ~600 taškų (kurių kiekviename yra fiksuojamas difrakcinis vaizdas, kuris po to yra analizuojamas) surinkimas trunka ~10 minučių.

Geometrinės fazinės analizės metodika pirmą kartą teoriškai buvo aprašyta dar 1998 metais [84]. Ši metodika nebuvo plačiai naudojama dėl, visų pirma, TEM nuotraukų saugojimo analoginėse rinkmenose (fotoplokštelėse) ir skaičiavimo technikos galimybių. GPA metodikoje yra analizuojami aukštos skiriamosios gebos šviesaus lauko TEM vaizdai.

Jei tiriamas bandinys yra idealus kristalas, jo atvaizdas yra sudarytas iš baigtinio skaičiaus periodiškumų, atitinkančių Brego maksimumus Furjė transformacijoje. Atvaizdo intensyvumas $I(r)$ taške r yra:

$$I(r) = \sum_g H_g \exp\{2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}\}, \quad (2.20)$$

čia H_g – Furjė komponentė periodiškumui g . Kadangi H_g yra kompleksinė funkcija, ją galima išskaidyti į amplitudės A_g ir fazės P_g narius. Kristalo netobulumai ir struktūra yra įskaičiuojami keičiant šiuos narius realioje erdvėje.

Lygtis (2.20) yra perrašoma:

$$I(r) = \sum_g H_g(r) \exp\{2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}\}, \quad (2.21)$$

čia

$$H_g(\vec{r}) = A_g(\vec{r}) \exp\{iP_g(\vec{r})\} \quad (2.22)$$

Atvirkštinėje erdvėje ši išraiška užrašoma:

$$\tilde{I}(\vec{k}) = \sum_g \tilde{H}_g(\vec{k} - \vec{g}) \quad (2.23)$$

Atvaizdas yra nufiltruojamas Brego filtru ties $\pm\vec{g}$, o nufiltruoto atvaizdo intensyvumas aprašomas išraiška:

$$B(r) = H_g(r)\exp\{2\pi i\vec{g} \cdot \vec{r}\} + H_{-g}(r)\exp\{2\pi i\vec{g} \cdot \vec{r}\} \quad (2.24)$$

Atsižvelgus tiktai į realiąją dalį, perrašoma kaip:

$$B(r) = 2A_g(r)\cos\{2\pi\vec{g} \cdot \vec{r} + P_g(\vec{r})\} \quad (2.25)$$

Fazės vaizdas rodo kaip tolygiai išsidėstę maksimumai vaizde, t. y. esant idealiam kristalui jo atvaizdo fazė nepriklauso nuo taško r padėties. Kadangi tiriami ne idealūs kristalai, esant šią tvarką iškraipančiam laukui $\Delta\vec{g}$, (2.25) išraiška perrašoma:

$$B(r) = 2A_g\cos\{2\pi\vec{g} \cdot \vec{r} + 2\pi\Delta\vec{g} \cdot \vec{u} + P_g(\vec{r})\} \quad (2.26)$$

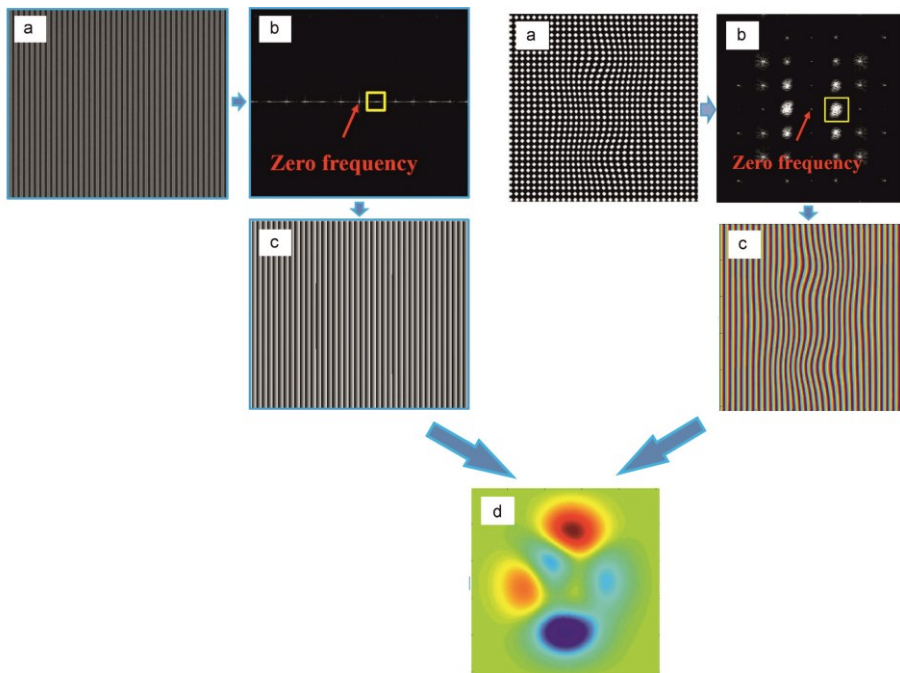
Palyginus $B(r)$ išraiškas idealiam (2.25) ir neidealiam (2.26) kristalui, matome, kad:

$$P_g(\vec{r}) = -2\pi\overline{\Delta\vec{g}} \cdot \vec{u} \quad (2.27)$$

Ši lygtis rodo, kad pasikeitus gardelės parametrai, fazė taip pat pasikeičia, o jos pokytis yra proporcingas gardelės parametro skirtumui. Tai leidžia tiesiogiai stebėti gardelės parametro kitimus bandinyje [85]. Šios metodikos pagrindinis privalumas prieš tiesioginį gardelės parametro matavimą yra tas, kad informacija gaunama ne vien iš konkretaus minimumo ar maksimumo taškų padėties, o iš karto keliomis (laisvai pasirenkamomis) kryptimis pagal vaizdo intensyvumo kitimą visame analizuojamame plote. Iš (2.25) ir (2.27) lygčių taip matyti, kad, pasirinkus netinkamą Brego filtro intervalą, nufiltruoto vaizdo intensyvumas nebus tolygus (kiekviename taške keisis $\overline{\Delta\vec{g}}$, vadinasi ir $P_g(\vec{r})$ reikšmės. Jeigu iš anksto yra žinoma, kad kažkuri bandinio dalis yra neįtempta (pvz., padėklas arba darinio centrinė dalis), tai pagal tolygaus kontrasto buvimą vaizde galima įsitikinti, kad Brego filtras nustatytas tinkamai.

Schematiškai GPA analizės eiga pateikta 2.12 pav. [86]. Kairėje pusėje pavaizduotas ideali gardelė, o dešinėje – iškraipyta kristalinė gardelė (2.12 pav. a). Abiem šiomis gardelėmis atlikus Furjė transformaciją (2.12 pav. b) ir pasirinkus pageidaujamą erdvinį dažnį (pažymėtas kvadratu) suformuojamas fazės vaizdas (2.12 pav. c). Palyginus idealios ir realios struktūros fazinius vaizdus, išryškėja tiriamos struktūros nukrypimai nuo idealios. Taip pat, formuojant fazinį vaizdą iš aukštos kokybės (pvz.

monokristalinės padėklo srities), galima gauti informaciją apie mikroskopo sukeltus vaizdo iškreipimus [87].

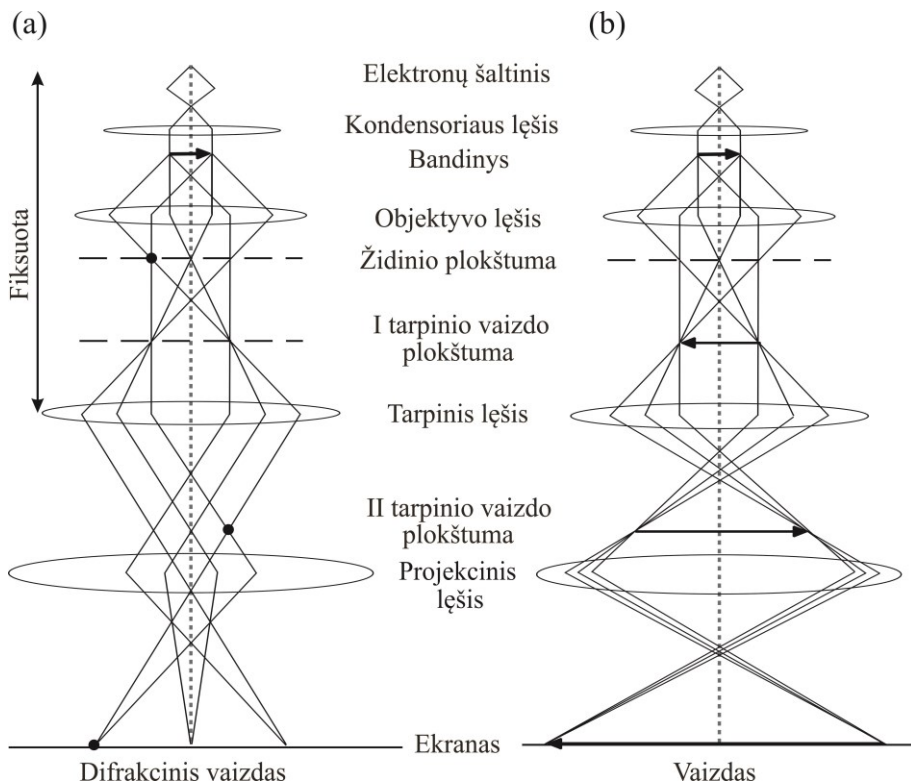


2.12 pav. GPA metodo analizės eiga idealiai (kairėje) ir iškreipytai (dešinėje) gardelei (a). Furjė transformacijos (b) ir pasirinkto pageidaujamo erdvinio dažnio (pažymėta kvadratu) fazinis vaizdas (c) ir idealios ir iškreiptos gardelių fazinių vaizdų palyginimas (d) [86].

GPA analizė buvo atliekama naudojantis *CrysTBox* [77] paketu, taip pat, siekiant užtikrinti rezultatų patikimumą, buvo pasitelkti kitų tyrėjų viešai prieinami plėtiniai *DigitalMicrograph* programai [88][89][90][91]. Visais šiais paketais gauti rezultatai iš esmės sutapo. *CrysTBox* paketas buvo pasirinktas dėl integracijos su kristalografinėmis duomenų bazėmis ir dėl to paprastesnės bei tikslesnės analizės. Komercinė programinė įranga [92] šiame darbe naudota nebuvo.

2.5. Elektronų difrakcinių vaizdų fiksavimas

Struktūrinė (fazinė) informacija TEM gali būti gaunama dviem metodikomis – HRTEM vaizdų Furjė transformacija ir tiesioginiu difrakcinio vaizdo režimu.



2.13 pav. Vaizdo (a) ir difrakcijos (b) režimų spindulių schema. SAD apertūra yra sumontuota pirmojo tarpinio vaizdo plokštumoje.

Vaizdų fiksavimas difrakciniame TEM režime atliekamas pasirinktos vietos apertūra (SAD) pasirinkant tiriamą plotą ir iš jo formuojant difrakcinį vaizdą. SAD apertūra leidžia tirti ~100 nm skersmens zoną bandinyje. Šio režimo schema yra pateikta 2.13 pav. a Nuo įprasto vaizdo režimo (2.13 pav. b) difrakcinis TEM režimas skiriasi tuo, kad yra pakeičiamas tarpinio lęšio stiprumas taip, kad jo židinio taškas būtų objektyvo lęšio vaizdo plokštumoje, kurioje susiformuoja difrakcinis vaizdas. Difrakcinis vaizdas projekciniais lęšiais yra išdidinamas ir projektuojamas ant ekrano. Lęšių, esančių elektronų spindulio kelyje iki objektyvo lęšio, stiprumas nėra keičiamas, todėl galima nesunkiai susieti matomą difrakcinį vaizdą su bandinio atvaizdu.

Mažiausią tiriamą plotą riboja pirmojo tarpinio difrakcinio vaizdo plokštumoje sumontuotos diafragmos dydis ir yra ~50 nm skersmens diskas. Tokie difrakciniai vaizdai yra daug aukštesnės kokybės ir tikslumo nei Furjė transformacijos iš HRTEM vaizdų. Kadangi visas signalas yra sukoncentruotas tiksliai į difrakcinius maksimumus, jie yra itin intensyvūs. Siekiant nepažeisti CCD kameros, pirminis spindulys yra labai susilpninamas (diafraguojamas arba defokusuojamas), dažniausiai specialiu manipulatoriumi (angl. *beam stopper*), ir visada naudojama trumpiausia galima ekspozicijos trukmė (šiam darbe naudotos Orius CCD kameros trumpiausia ekspozicija 0,1 s). Siekiant užfiksuoti $\frac{1}{2}$ (111) supergirdelės difrakcinius maksimumus, papildomai buvo naudojama objektyvinė apertūra, uždengianti (200) ir (111) difrakcinius maksimumus, todėl silpni $\frac{1}{2}$ (111) refleksai buvo stebimi.

Difrakcinis vaizdas gali būti formuojamas ir iš HRTEM nuotraukų atliekant Furjė transformaciją. Ši metodika leidžia suformuoti daug mažesnių (nuo 10 nm) darinių sintetinį difrakcinį atvaizdą, bet pasižymi prastesniu signalo/triukšmo santykiu ir dėl šios priežasties mažesniu gardelės parametru tikslumu.

Abi difrakcinio vaizdo formavimo metodikos duoda tą patį rezultatą, nes jų fizikinis principas yra tas pats, tiksliai vienu atveju transformaciją iš tiesioginės erdvės į atvirkštinę atlieka pats mikroskopas (TEM difrakcijos režimas), o kitu – transformacija atliekama skaitmeniškai užfiksuotai nuotraukai. Šiam darbe abi metodikos buvo kombinuojamos naudojant Furjė transformaciją naudojant konkrečių difrakcinių maksimumų identifikaciją (suformuojant transformaciją iš konkretaus sluoksnio ar darinio, pavyzdžiui, Bi kvantinio taško), o TEM difrakcijos režimą naudojant tiksliam gardelės parametru nustatymui. Metodikų kombinavimas leido pakankamai tiksliai ir, svarbiausia, lokaliai nustatyti bandinio fazinę sudėtį.

2.6. Skenuojanti TEM ir elementinė analizė

Skenuojančiai peršviečiamajai elektroninei mikroskopijai (STEM) būtinas minimalus pluoštelio dydis yra suformuojamas padidinus objekcinio lęšio stiprumą. Šitaip yra gaunamas stipriai konverguojantis spindulys, kurį galima sufokusuoti į mažiau nei 0,2 nm diametro dėmę.

STEM, palyginti su TEM, turi keletą privalumų:

a) stebimų vaizdų kontrastas daugiausia priklauso nuo elementinės sudėties, todėl jie yra lengviau interpretuojami;

b) patogi spektroskopinė mikroanalizė (pvz., EDX), nes spindulys vienu metu apšviečia itin mažą plotą;

c) vaizdo formavimas yra visiškai kontroliuojamas elektronikos, todėl matavimai lengviau automatizuojami (pvz., elementinių žemėlapių gavimas);

d) mažesnės chromatinės aberacijos dėl to, kad vaizdo formavimui nėra naudojama projekcinė sistema. Tai leidžia matuoti storesnius bandinius.

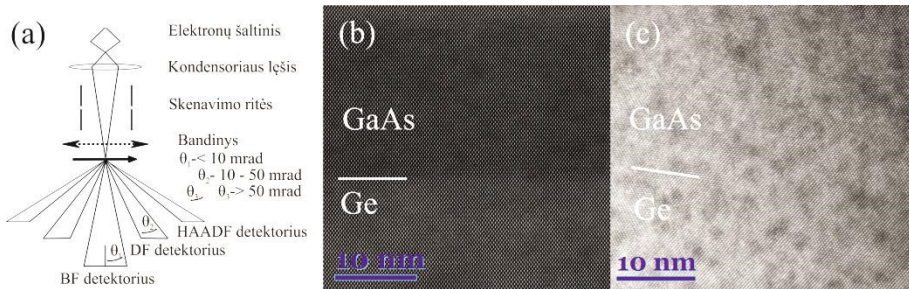
Tiesa, STEM metodika turi ir keletą trūkumų, kurių pagrindiniai yra:

a) nuoseklus vaizdo formavimas yra lėtesnis nei lygiagretus TEM atveju, taip pat sistemos derinimas yra sudėtingesnis;

b) ilgalaikė itin koncentruoto spindulio ekspozicija (pvz., elementiniams žemėlapiams taškinė ekspozicija yra 10–15 s) gali stipriai pažeisti tiriamą vietą.

Esminis parametras, nurodantis skiriamosios gebos ribą mikroskopui dirbant STEM režimu, yra minimalus elektronų pluoštelio skersmuo. Tai yra pasiekama sumažinant elektronų šaltinio atvaizdą, todėl itin svarbus yra paties šaltinio dydis. Ši aplinkybė riboja STEM panaudojimą terminiams elektronų šaltiniams (W ir LaB₆), nes jų virtualus šaltinio dydis yra kelis kartus didesnis nei FEG, todėl jų skiriamoji geba STEM režimu buvo ne daugiau nei 1 nm. Kadangi šiame darbe matavimai buvo atliekami FEG elektronų šaltinį turinčiu TEM, jo skiriamoji geba STEM režimu yra 0,2 nm.

STEM vaizdai gali būti fiksuojami įprastu šviesaus lauko (BF) detektoriumi, sumontuotu spindulio kelyje, tamsaus lauko (DF) arba didelio kampo žiediniu tamsaus lauko detektoriumi (HAADF), sumontuotais šalia spindulio kelio (2.14 pav. a). Daugiausiai informacijos gali būti gaunama naudojant būtent pastarąjį detektorių.



2.14 pav. Detektorių, naudojamų STEM režimu schema (a) ir HAADF (b) bei HRTEM (c) vaizdų palyginimas.

Esant nedideliems elektronų sklaidos kampams (iki 50 mrad), į ADF detektorių pateikys tiek Rezerfordo, tiek ir Brego sklaidą patyrę elektronai (t. y. į detektorių gali patekti vienas ar keli difrakciniai maksimumai), todėl tokio vaizdo analizė gali būti labai sudėtinga. Kadangi HAADF detektorius surenka elektronus, sklaidytus didesniu nei 50 mrad kampu, Brego sklaida nebedaro įtakos signalo intensyvumui, ir jis priklauso tikrai nuo vidutinio atominio numerio tiriamoje vietoje. Tai leidžia tirti epitaksinius sluoksnius, kurių gardelės parametrai yra panašūs (2.14 pav. b ir c), pasiekiant atominę skyrą. Tai yra itin efektyvus tyrimo metodas naudojant koreguotų aberacijų (angl. *abberation corrected*) STEM, kadangi rezultatų analizė yra daug paprastesnė nei fazinių HRTEM vaizdų.

Koncentruotas spindulys, kurio skenavimas valdomas elektroniškai, leidžia atlikti elementinę analizę naudojant energinės dispersijos Rentgeno spindulių spektrometrą. Kaip aprašyta 2.1.1 skyriuje, tūriniam bandinyje (t. y. SEM analizėje) Rentgeno spinduliai yra generuojami gana dideliame bandinio tūryje ir, netgi sužadinant bandinį koncentruotu elektronų spinduliu, erdvinė skiriamoji geba elementinei analizei siekia ne daugiau nei 0,5 μm . Kadangi TEM atveju bandinys yra labai plonas (jo storis – iki 100 nm), o elektronų energija yra daug didesnė (palyginti su SEM), sužadinamas bandinio tūris yra daug mažesnis. Dėl šių priežasčių įmanoma pasiekti ~ 5 nm elementinės analizės erdvinę skiriamąją gebą bandinio plokštumoje naudojant nekoreguotų aberacijų mikroskopą [93] ir netgi atominę skyrą naudojant koreguotų aberacijų TEM. Z ašies kryptimi (t. y., elektronų spindulio kryptimi) yra sužadinamas visas bandinys, todėl gaunama integruota informacija per visą bandinio storį.

TEM atveju EDX elementinė analizė yra sudėtingesnė dėl kelių aspektų:

a) kadangi informacija yra renkama iš daug mažesnio tūrio nei SEM analizėje, lokalūs sudėties svyravimai (tiek etalone, tiek tiriamajame bandinyje) apsunkina kalibraciją;

b) daug mažesnis į detektorių patenkančių Rentgeno spindulių kvantų skaičius. Taip atsitinka, nes dėl labai apribotos vietos ties bandiniu ir objektiniais lęšiais EDX detektorius yra sumontuotas ne optimaliu kampu ($\sim 30^\circ$ nuo horizontalios ašies), o statmenai elektronų spinduliui. Be to, sugeneruotų charakteringųjų Rentgeno spindulių kvantų kiekis TEM analizės metu yra mažesnis dėl didesnės greitinančios įtampos (dėl labai didelio sužadinamojo spindulio viršįtampio Rentgeno spindulių išėiga mažesnė) ir dėl bandinio plonumo (didžioji dalis spindulio praeina pro bandinį nesugeneruodama Rentgeno spindulių, skirtingai nuo SEM, kuriame didžioji dalis elektronų spindulio yra sugerama ir generuoja Rentgeno spinduliuotę). Dėl mažo į detektorių patenkančio Rentgeno spindulių kvantų skaičiaus reikalingi ilgi signalo kaupimo laikai (nuo 1 iki 15 sekundžių kiekvienam analizės taškui), o ilgalaikė koncentruoto spindulio ekspozicija gali pažeisti tiriamąjį bandinį;

c) labai stipri išmatuoto Rentgeno spindulių spektro priklausomybė nuo bandinio pakreipimo kampo. Taip atsitinka, nes bandinys yra $\sim 10 \mu\text{m}$ ilgio, kuris yra pritvirtintas prie Cu laikiklio, įstatyto į 3 mm skersmens varinį bandinių manipuliatorių. Dėl Rentgeno spindulių fluorescencijos (kadangi Rentgeno spinduliai yra generuojami visomis kryptimis) nuo bandinio laikiklio ir lęšių sistemos Cu linija dažniausiai yra pati intensyviausia registruojamame spektre;

d) dėl EDX signalo integravimo per visą bandinio storį ir būtinybės bandinį pakreipti $\sim 30^\circ$ kampu link detektoriaus būtina daugiasluoksni bandinį (tokį, kokie buvo tirti šiame darbe) į manipuliatorių sumontuoti taip, kad, bandinį pavertus, elektronų spindulio atžvilgiu bandinio sluoksniai nepersiklotų.

Dėl šių priežasčių TEM EDX dažniausiai yra naudojamas tiksliai kokybinei informacijai apie bandinio sudėtį, arba konkretaus elemento pasiskirstymo bandinyje tyrimams.

EDX elementinės sudėties nustatymo metodika remiasi prielaida, kad konkretaus elemento sugeneruotas charakteringųjų Rentgeno spindulių kvantų skaičius i yra tiesiogiai proporcingas to elemento koncentracijai bandinyje C_i . Kadangi tiesiogiai išmatuoti absoliučias charakteringųjų Rentgeno spindulių kvantų skaičiaus vertes dažnu atveju yra neįmanoma,

[94] darbe buvo pasiūlyta analizei naudoti žinomos koncentracijos standartus, o nustatomo elemento koncentracija apskaičiuojama naudojantis lygtimi:

$$\frac{C_i}{C_{(i)}} = [K] \frac{I_i}{I_{(i)}}, \quad (2.28)$$

čia $C_{(i)}$ – elemento koncentracija standarte, I_i ir $I_{(i)}$ – išmatuotas charakteringųjų Rentgeno spindulių intensyvumas tiriamajame ir standartiniame bandiniuose atitinkamai, o K – jautrumo koeficientas, įskaitantis skirtumus tarp sugeneruotų ir išmatuotų Rentgeno spindulių intensyvumo. Šie skirtumai atsiranda dėl 3 veiksnių – elemento eilės numerio (Z), Rentgeno spindulių absorbcijos (A) ir fluorescencijos (F). Ši teorija sutrumpintai vadinama *ZAF* korekcija. Tiesa, nors SEM analizėje visi trys nariai turi ženklios įtakos Rentgeno spindulių intensyvumams, TEM atveju dėl labai plono bandinio sugerties ir fluorescencijos pataisos yra nežymios.

Ši metodika reikalauja, kad tokio pat sąlygomis (t. y. turi būti toks pat elektronų pluoštelio srovės dydis, bandinio pakreipimo kampas ir t. t.) būtų išmatuotas ir standartinio ir tiriamojo bandinio Rentgeno spindulių intensyvumas, todėl ji nėra patogi naudoti.

Cliff ir *Lorimer* [95] bestandartei elementinei analizei pasiūlė perrašyti (2.28) lygtį taip:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B}, \quad (2.29)$$

čia C_A ir C_B – elementų A ir B koncentracijos masės (arba atominėmis) dalimis, I_A ir I_B – elementų A ir B charakteringųjų Rentgeno spindulių spinduliuotės intensyvumas, k_{AB} – *Cliff-Lorimer* rodiklis. Pagrindinis skirtumas nuo (2.28) lygties yra tas, kad šiuo atveju abiejų elementų charakteringųjų Rentgeno spindulių intensyvumas yra matuojamas vienu metu (identiškomis sąlygomis).

Dažniausiai k_{AB} rodikliai yra nustatomi Si arba Fe atžvilgiu (dėl istorinių priežasčių, kadangi pirmiausia šis metodas buvo pritaikytas mineralų, kuriuose beveik visais atvejais yra Si, o taip pat gana dažnai ir Fe). Šių rodiklių lentelės kiekvienai elemento charakteringajai linijai yra plačiai prieinamos [96] ir yra integruotos į duomenų analizės programas. Taip pat *Cliff-Lorimer* faktoriai gali būti apskaičiuoti teoriškai, šią metodiką aprašė *William* ir *Goldstein* [93].

Skirtingi autoriai nurodo skirtingus *Cliff-Lorimer* faktorius, o GaAs šeimos junginių bandiniams susiejimas su Si arba Fe įneša papildomų paklaidų tiek dėl papildomų skaičiavimų, tiek dėl standarto skirtumų nuo tiriamojo bandinio [96][97][98]. Dėl šių priežasčių, naudojantis tiksliai programoje integruota duomenų baze [99], EDX koncentracijų nustatymo paklaidos kartais siekia net 20%. Kadangi darbe buvo tirti MBE metodu auginti įvairūs $A^{III}B^V$ šeimos junginiai, kurių atskirų sluoksnių storiai yra kontroliuojami nanometriniu tikslumu, o šių sluoksnių sudėtis gali būti išmatuojama kitais metodais (pvz., HRXRD svyravimo kreivių metodu), šie bandiniai buvo panaudoti kaip standartai konkrečiau darbei naudoto mikroskopo ir spektrometro *Cliff-Lorimer* rodiklių nustatymui. Šiame darbe GaAsBi/AlAs bandinys, užaugintas ant GaAs padėklo, buvo panaudotas $k_{Ga/As}$, $k_{Al/As}$ ir $k_{Bi/As}$ *Cliff-Lorimer* faktorių nustatymui, o InGaAsBi bandinys ant InP padėklo su InGaAs buferiniu sluoksniu, buvo panaudotas $k_{In/As}$ ir $k_{P/As}$ (netiesiogiai per $k_{In/P}$ koeficientą) nustatymui. Tai leido sumažinti koncentracijų paklaidas iki ~2%.

2.7. Kitos darbe naudotos tyrimų metodikos

TEM tyrimai dėl ilgos bandinio paruošimo ir matavimo trukmės nėra naudojami kaip kontroliniai tyrimai auginimo sąlygų optimizavimui. Atliekant TEM tyrimus bandiniai jau būdavo charakterizuoti HRXRD ir PL metodikomis. Šiame skyriuje bus trumpai pristatytos darbe tirtų bandinių tyrimų metodikos, kuriomis gauti rezultatai leido pasirinkti bandinius TEM analizei.

Auginimo metu sluoksnio kokybė *in-situ* buvo stebima RHEED metodika, kurios metu į auginamą bandinį labai mažu (iki 3°) kampū į paviršių nukreipiamas aukštos energijos elektronų spindulys. Pagal fluorescenciniame ekrane matomus šio spindulio atspindžius buvo stebima auginamo bandinio paties paviršinio sluoksnio kokybė, t. y., ar auginimo metu yra tinkamas $A^{III}B^V$ srautų santykis, auginamo sluoksnio kristalinė kokybė, augimo greitis.

Užaugintų sluoksnių fotoluminescencija buvo tiriama žadinimui naudojant diodais kaupinamą kietakūnį lazerį ($\lambda = 532$ nm, $P = 38$ mW). Temperatūrinėms PL priklausomybėms tirti buvo naudojamas uždaro ciklo He kriostatas, PL signalas buvo registruojamas skystu azotu šaldomu InGaAs detektoriumi. Užauginti sluoksniai kambario temperatūroje fotoluminescencija nepasizymėjo, o juos atkaitinus PL spektre išryškėdavo papildoma mažesnės energijos smailė [P1].

Ramano spektrai buvo matuojami *InVia* Ramano spektrometru, naudojant termoelektriškai šaldomą CCD matricą ir optinį mikroskopą su 50x0,75 skaitmeninės apertūros objektiniu lęšiu bei 1800 mm^{-1} periodo difrakcine gardele. Ramano spektrai fiksuoti žadinant 532 nm bangos ilgio kietakūniu lazeriu, kurio galia buvo 0,06 mW, signalo kaupimo laikas – 400 s. Spektro linijų padėtis buvo kalibruota naudojant Si standartą ($520,7\text{ cm}^{-1}$).

Iš HRXRD svyravimo kreivių matavimų buvo nustatomi tirtų bandinių sluoksnių storiai, o taip pat kietųjų GaAsBi, InGaAs, AlGaAs tirpalų sudėtis. Šie bandiniai buvo naudojami kaip standartai kalibruojant EDX spektrometrą, be to, tai leido įvertinti Bi kiekį ir jo kitimą atkaitinimo metu [P3].

Iš XRD atvirkštinės gardelės žemėlapių buvo nustatyti sluoksnių įtempimai. Taip pat šie rezultatai buvo naudojami siekiant patikrinti GPA analizės rezultatų patikimumą.

3. REZULTATAI IR APTARIMAS

3.1. Praskiestų bismidų bandinių auginimas

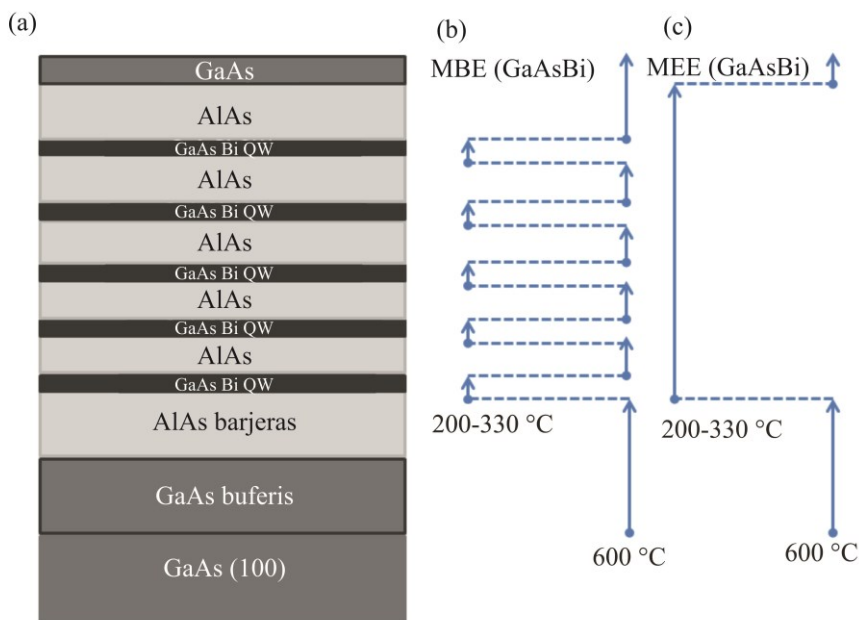
Visi šiame darbe tirti bandiniai buvo užauginti molekulinį pluoštų epitaksijos (MBE) metodu FTMC Optoelektronikos skyriuje. GaAsBi/AlAs daugybinių kvantinės duobės buvo užaugintos SVT-A MBE įrenginiu, su metalinio Ga, Al, Bi ir In šaltiniais bei dviejų zonų As skaldikliu. Bandiniai buvo auginami standartiniu MBE režimu ir migraciją paskatinančios epitaksijos (MEE) režimu. Standartinio MBE auginimo metu III grupės atomų srautas yra tiekiamas kartu su V grupės atomų srautu, o MEE auginimo metu III ir V grupės atomų srautas yra tiekiamas paeiliui, o skatinant Al ir Ga difuziją, tarp III ir V grupių elementų srautų tiekimo daroma pauzė. Ši metodika, nors ir yra ženkliai lėtesnė už MBE, leidžia žemoje temperatūroje užauginti aukštos kristalinės kokybės sluoksnius. Struktūrų augimo greitis kontroliuojamas matuojant aukštos energijos elektronų atspindžio difrakcijos (RHEED) intensyvumą.

Šiame darbe buvo tiriami stori GaAsBi sluoksniai bei skirtingų storių GaAsBi/GaAs ir GaAsBi/AlAs kvantiniai dariniai. Pirmiausia buvo užauginti ir tiriami stori GaAsBi sluoksniai, o vėliau, siekiant geresnės susidarančių Bi darinių dydžių kontrolės, buvo užaugintos MQW struktūros. Pirmųjų GaAsBi/GaAs bandinių tyrimai atskleidė, kad GaAs barjero sluoksniai atkaitinant MQW struktūrą suyra, todėl buvo nuspręsta pakeisti barjero sluoksnį į AlAs. Buvo užauginti skirtingų storių kvantinių duobių bei skirtingų storių kvantinių barjerų sluoksniai, taip pat, siekiant padidinti bendrą susidarančių kvantinių taškų skaičių, buvo keičiamas ir kvantinių duobių skaičius.

Stori GaAsBi sluoksniai (~1,5 μm storio) buvo auginami 300 °C temperatūroje ant pusiau izoliuojančio (angl. *semi-insulating*) GaAs (100) padėklo MBE metodu. Šiame bandinyje nominalus Bi kiekis buvo 8,7 %.

Kvantinių duobių struktūros buvo auginamos keičiant padėklo temperatūrą nuo 200 iki 350 °C ant pusiau izoliuojančio GaAs (100) padėklų, išskyrus B675 ir B675-750 bandinius, kurie buvo auginami ant GaAs (111) padėklų. 3.1 pav. pateikta MQW struktūrų auginimo schema. GaAsBi/AlAs MQW struktūrų auginimas pradedamas nuo aukštatemperatūrio (auginimo temperatūra 580–600 °C) maždaug 100 nm storio GaAs buferinio sluoksnio, skirto padėklo išlyginimui. Pirmasis ~20 nm storio AlAs (arba GaAs) barjero sluoksnis irgi buvo užaugintas įprastu MBE metodu toje pačioje (580–600 °C) temperatūroje. Po to sluoksnio auginimo metu buvo daroma pauzė, žeminama padėklo

temperatūra ir auginami kvantinių duobių bei barjerų sluoksniai. Kvantinių duobių ir barjerų skaičius skirtingiems bandiniams buvo nuo 5 iki 20, GaAsBi kvantinių duobių storis kito nuo 4 iki 20 nm, o AlAs storis – nuo 10 iki 20 nm. Auginant struktūrą MBE metodu, AlAs barjerai buvo auginami 600 °C temperatūroje, o GaAsBi barjerai buvo auginami 200–350 °C temperatūroje. Auginant struktūrą MEE metodu, visos MQW struktūros auginimas vyko žemoje temperatūroje. Auginimas buvo užbaigiamas 5 nm storio GaAs sluoksnio auginimu žemoje arba 600 °C temperatūroje. Struktūrinė kvantinių duobių auginimo schema ir MBE bei MEE metodų temperatūriniai profiliai pateikti 3.1 pav. Įterptas Bi kiekis GaAsBi kvantinėse duobėse buvo nuo 6 iki 8 %.



3.1 pav. Bandinio B633 schema (a) ir MBE (b) bei MEE (c) auginimo temperatūriniai profiliai. MBE metodu kvantinės duobės ir barjerai yra auginami skirtingose temperatūrose, o MEE metodu visos struktūros auginimo metu yra išlaikoma pastovi padėklo temperatūra.

Taip pat buvo atlikta atkaitinimų skirtingose temperatūrose serija, siekiant nustatyti optimalius atkaitinimo parametrus. Bandiniai buvo atkaitinami staigaus atkaitinimo (RTA) krosnyje esant 600–750 °C 180 s azoto atmosferoje. Kaitinimo metu bandiniai buvo pridengiami GaAs padėklu siekiant išvengti As nugaravimo nuo paviršiaus atkaitinimo metu.

2 lentelė. Darbe tirtų bandinių auginimo ir atkaitinimo sąlygos.

Bandinys	Struktūra	Bi konc. % (XRD)	T _{auginimo} , °C	T _{atk.} , °C
B346-750	1,5 μm GaAsBi	8,7 %	330 °C (MBE)	750 °C
B693	100 nm n-GaAs + 420 nm GaAsBi + 55 nm p-GaAs	5,1 %	GaAsBi (MBE) – 360 °C, GaAs (MBE) – 600 °C	–
B675	70 nm AlAs + 20 nm GaAsBi + 20 nm AlAs	3 %	GaAsBi (MBE) – 200 °C, AlAs (MEE) – 200 °C	–
B675-750	70 nm AlAs + 20 nm GaAsBi + 20 nm AlAs	1,2 %	GaAsBi (MBE) – 200 °C, AlAs (MEE) – 200 °C	750 °C
B633-750	(4,5 nm GaAsBi / 20 nm AlAs) x 5	3 %	GaAsBi (MBE) – 200 °C, AlAs (MBE) – 600 °C	750 °C
B658	(10 nm GaAsBi / 20 nm AlAs) x 3 + 20 nm GaAsBi / 20 nm AlAs	6,5 %	GaAsBi (MBE) – 330 °C, AlAs (MEE) – 330 °C	–
B658-750	(10 nm GaAsBi / 20 nm AlAs) x 3 + 20 nm GaAsBi / 20 nm AlAs	2,1 %	GaAsBi (MBE) – 330 °C, AlAs (MEE) – 330 °C	750 °C
B730	(10 nm GaAsBi / 3,5 nm AlAs) x 20	7,2 %	GaAsBi (MBE) – 330 °C, AlAs (MEE) – 330 °C	–
B730-600	(10 nm GaAsBi / 3,5 nm AlAs) x 20	2,8 %	GaAsBi (MBE) – 330 °C, AlAs (MEE) – 330 °C	600 °C
B730-650	(10 nm GaAsBi / 3,5 nm AlAs) x 20	2,8 %	GaAsBi (MBE) – 330 °C, AlAs (MEE) – 330 °C	650 °C
B730-700	(10 nm GaAsBi / 3,5 nm AlAs) x 20	2,8 %	GaAsBi (MBE) – 330 °C, AlAs (MEE) – 330 °C	700 °C
B730-750	(10 nm GaAsBi / 3,5 nm AlAs) x 20	2,8 %	GaAsBi (MBE) – 330 °C, AlAs (MEE) – 330 °C	750 °C
B731	(10 nm GaAsBi / 20 nm AlAs) x 20	7 %	GaAsBi (MBE) – 330 °C, AlAs (MEE) – 330 °C	–
B731-650	(10 nm GaAsBi / 20 nm AlAs) x 20	2 %	GaAsBi (MBE) – 330 °C, AlAs (MEE) – 330 °C	650 °C

1,5 μm storio atkaitintas GaAsBi sluoksnis (B346-750) buvo naudojamas kaip palyginamasis daugiasluoksniams atkaitintiems sluoksniams.

Kitame bandinyje su storu GaAsBi sluoksniu (B693) buvo stebėtas literatūroje aprašytas Bi supergadelės atsiradimas [111] kryptimi, kuris yra nepageidaujamas optoelektroninių prietaisų gamyboje.

Bandiniai su viena GaAsBi/AlAs kvantine duobe (B675 ir B675-750) buvo skirti ištirti AlAs barjero savybes. Susidarančių kvantinių taškų dydžio priklausomybei ištirti buvo charakterizuoti skirtingų kvantinių duobių storių – 5 nm (B633-750) ir 10 nm (B730 ir B731) – bandiniai. Taip pat siekiant

parodyti kvantinių taškų dydžio kontrolę buvo užaugintas ir atkaitintas bandinys su skirtingų storių (10 nm ir 20 nm) kvantinėmis duobėmis (B658).

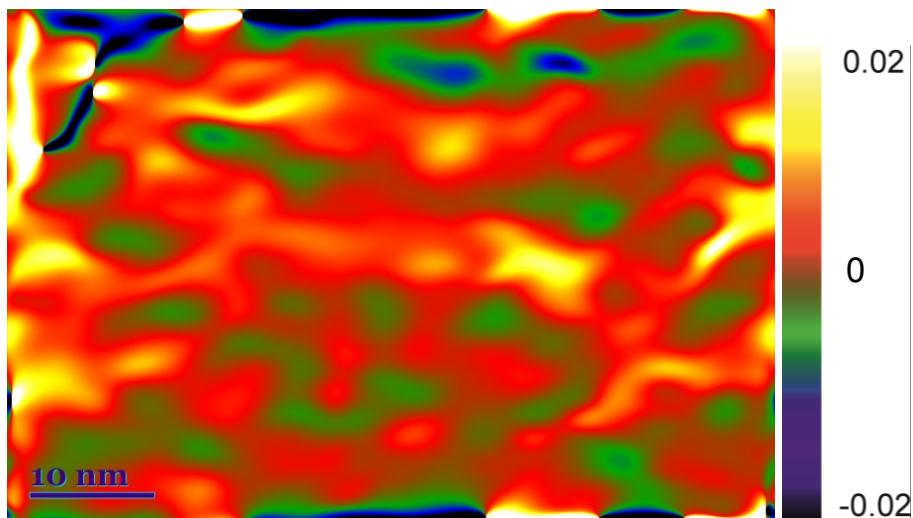
10 nm storio kvantinių duobių bandiniai tarpusavyje skiriasi AIAs kvantinių barjerų storiu – 3,5 nm (B730) ir 20 nm (B731). Tai leido nustatyti, kad net ir itin plonas AIAs kvantinio barjero sluoksnis sustabdo Bi difuziją iš GaAsBi sluoksnių.

Visų šiame darbe tirtų bandinių pagrindiniai auginimo parametrai yra pateikti 2 lentelėje.

3.2. Rezultatų patikimumas ir kalibracija

Kadangi skirtingi bandiniai buvo matuojami skirtingu metu, TEM didinimo kalibracija buvo atliekama periodiškai. Esant nedideliems didinimams (iki 20000 x) TEM buvo kalibruojamas naudojant gamintojo pateiktą specialią gardelę (angl. *cross-grating*), kurios periodas – 462,9 nm (2160 nm^{-1}).

Difrakciniame režime TEM buvo sukalibruotas pagal GaAs padėklo srities difrakcinį vaizdą. Kadangi tokia kalibracija nepasižymi dideliu stabilumu, ji užtikrina tik ~95% tikslumą, todėl analizuojant difrakcinius sluoksniuotų struktūrų vaizdus, SAD apertūra visada buvo įvedama taip, kad būtų apšviečiamas ne vien tiriamasis sluoksnis, bet ir nedidelis padėklo ruožas, ir pagal padėklo difrakcinių linijų padėtį buvo sukalibruojama kitų difrakcinių linijų padėtis kiekvienoje nuotraukoje atskirai.



3.2 pav. Tipinė didinimo tolygumo kalibravimo nuotrauka, padaryta GPA metodika išmatavus GaAs padėklo HRTEM nuotrauką. 0 atitinka vidutinį didinimo dydį.

HRTEM režimas buvo kalibruojamas panaudojant tiriamųjų bandinių padėklo sritis (t. y., GaAs padėklo sritis), atliekant Furjė transformaciją ir pagal stebimą gardelę kalibruojant atstumus. Vaizdo iškraipymai ir didinimo netolygumai buvo nustatyti GPA metodika pagal *Hue ir kt.* darbą [87] (3.2 pav.). Buvo įvertinta, kad didinimo netolygumas ir vaizdo iškraipymai yra mažesni nei ~1 %, išskyrus nuotraukos kraštus (0 atitinka vidutinį didinimo dydį), kur vaizdo iškraipymai yra ~2% lygio. Keičiant didinimą ar fokusavimo gylį šis vaizdas keitėsi, todėl nebuvo įmanoma šių netolygumų kompensuoti, bet visai atvejais jie neviršijo 2% lygio.

EDX spektrometro energinė skyra buvo kalibruojama pasigamintu Al/Cu bandiniu pagal Al-K α ir Cu-K α linijų padėtis. Po kalibracijos smailės padėties tikslumas buvo geresnis nei 50 eV. Bandinių elementinei sudėčiai nustatyti, kaip ir minėta anksčiau, *Cliff-Lorimer* faktorių nustatymui konkrečiai tiriamai sistemai buvo naudojamos skirtingos bandinio vietos. GaAs ir AlAs elementinės sudėtys buvo laikomos 1:1 (nes tai yra monokristaliniai padėklai arba MBE metodu auginami dvinariai sluoksniai), o InGaAs ($k_{In/As}$ nustatymui) ir GaAsBi ($k_{Bi/As}$ nustatymui) sudėtys buvo nustatytos HRXRD metodika.

Duomenų analizės programoje naudoti, taip pat skirtinguose šaltiniuose pateikti ir kalibracijos metu nustatyti *Cliff-Lorimer* faktoriai pateikti 3 lentelėje. Paryškintos kiekybinei elementinei analizei naudotos spektrinės linijos. Dažniausiai buvo naudojamos elementų K linijos, nes jos yra intensyviausios ir todėl gaunamos mažesnės paklaidos. In buvo naudojama L linija, nes K linija yra ties 24,139 keV, o aukštos skiriamosios gebos režimu spektrometro darbinis ruožas yra 0–20 keV. Bi buvo naudojama M linija, nes Bi L linija persikloja su As K linija. Literatūroje *Cliff-Lorrimer* faktoriai yra pateikti Si K linijos atžvilgiu, todėl skliausteliuose yra nurodyta šio faktoriaus reikšmė As K linijos atžvilgiu, pagal kurią susikalibravus ir buvo skaičiuojamos koncentracijos šiame darbe.

Iš lentelės matyti, kad literatūroje pateiktos gana stipriai besiskiriančios koeficientų vertės (tam tikrais atvejais net ~4 kartus), o tai rodo didelius šio metodo apribojimus lyginant skirtingais prietaisais apskaičiuotas sudėties vertes. Dideli skirtingų autorių nustatytų *Cliff-Lorimer* koeficientų skirtumai lyginant mažos energijos (iki 2 keV) spektrinių linijų intensyvumus atsiranda dėl EDX detektoriaus ypatybių bei langelio medžiagos absorbcijos. Taip pat visuose EDX spektruose buvo intensyvi Cu K smailė dėl to, kad bandinys buvo pritvirtintas prie Cu bandinio laikiklio, taip apsunkinant kiekybinę analizę.

3 lentelė. Literatūroje pateikti ir darbe naudoti *Cliff-Lorimer* faktoriai, X – tiriamasis elementas.

Elementas	Šis darbas, $k_{X/As}$	[96], $k_{X/Si}$ ($k_{X/As}$)	[97], $k_{X/Si}$ ($k_{X/As}$)	[99], $k_{X/Si}$ ($k_{X/As}$)	[98], $k_{X/As}$
Al (K)	0,728	1,26 (0,594)	1,20 (0,606)	1,03 (0,463)	n.d.
Ga (K)	0,639	n.d.	1,75 (0,884)	1,93 (0,867)	1,18
Ga (L)	0,815	n.d.	n.d.	2,951 (1,33)	n.d.
As (K)	1,000	2,12 (1,000)	1,98 (1,000)	2,225 (1,000)	1,000
As (L)	1,43	6,83 (3,22)	3,12 (1,58)	2,749 (1,24)	1,40
In (K)	1,99	8,02 (3,78)	7,28 (3,67)	9,119 (4,10)	n.d.
In (L)	1,87	2,98 (1,40)	1,61 (0,813)	2,620 (1,18)	1,12
Bi (L)	2,23	n.d.	4,57 (2,31)	4,797 (2,15)	n.d.
Bi (M)	2,21	n.d.	2,24 (1,13)	1,405 (0,631)	n.d.

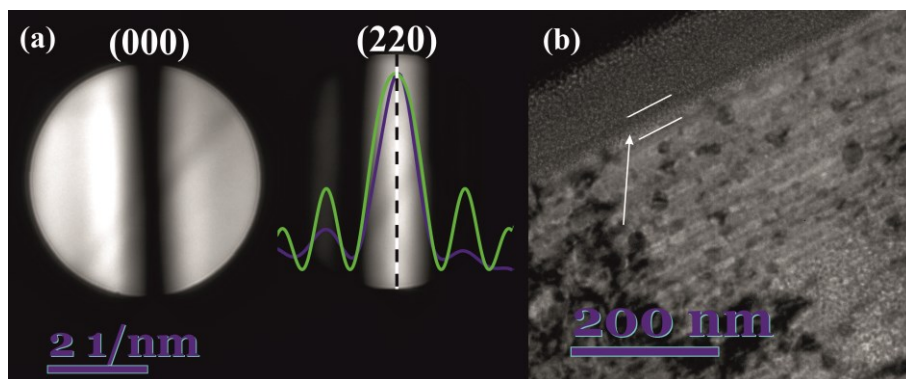
3.3. TEM lamelių storių nustatymas

Kaip minėta anksčiau, bandiniai TEM analizei buvo atrenkami pagal PL rezultatus ir XRD rezultatus (nes šie metodai nereikalauja ilgo bandinio paruošimo). Atrinkus tikslius bandinius, FIB-SEM buvo išpjauamos ir nuploninamos TEM lamelės, kad bandiniai taptų skaidrūs elektronams ir būtų įmanoma atlikti TEM analizę.

Kiekvieno paruošto bandinio tyrimas buvo pradedamas nuo TEM lamelės elektronams skaidraus „lango“ storio nustatymo. Tai yra būtinas analizei parametras siekiant nustatyti susidarančių darinių tankį bei teisingai interpretuojant EDX rezultatus. Kaip aprašyta metodinėje dalyje, storis buvo nustatinėjamas keliais skirtingais metodais: modifikuotu užterštos linijos ir CBED metodikomis.

3.3 pav. pateikta bandinio B731-650 konverguojančio spindulio difrakcinė bei 30° paversto bandinio TEM nuotrauka. Pagal atstumą tarp (000) ir (220) difrakcinių diskų iš pradžių buvo sukalibruotas didinimas, o po to sumodeliuota svyravimo kreivė ir nustatytas bandinio storis 65 nm. Analogiškai, 30° paverstame bandinyje, pagal AlAs-Pt (apsauginis FIB proceso sluoksnis) ribos išplatėjimą (pažymėta rodykle) nustatytas bandinio storis yra 59 nm. Nors skirtingomis metodikomis nustatytas bandinio storis skiriasi, tokio tikslumo pakanka norint įvertinti Bi kvantinių taškų tankį bandinyje.

Visų tirtų bandinių storiai buvo 50–70 nm ribose (t. y., tokio, kaip ir planuota FIB bandinių paruošimo metu).

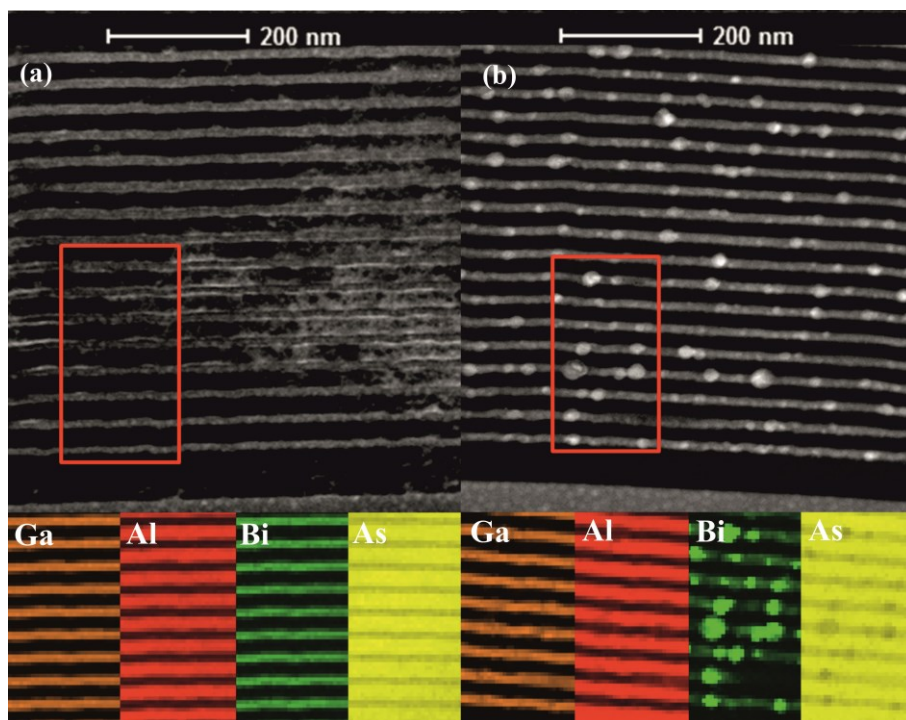


3.3 pav. Storio matavimas CBED (a) ir pavertus bandinį 30° kampu (b). Violetinė linija nurodo išmatuoto, o žalia - modeliuoto intensyvumo kitimo profilį (220) difrakciniame diske. Bandinį pavertus bandinio storis nustatytas pagal AlAs/Pt sluoksnio ribos išplatėjimą (pažymėta rodykle).

3.4. Kvantinių taškų elementinė sudėtis tyrimas

Detalūs sluoksnių tyrimai buvo pradami nuo užaugintų sluoksnių elementinės sudėtis ir jos pokyčių aukštatemperatūrio atkaitinimo metu nustatymo.

Kadangi įterpiant Bi į GaAs gardelę, Bi dažniausiai keičia As atomus, $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių sudėtis dažniausiai yra išreiškiama nurodant, koks kiekis As pakeistas Bi, arba, kitaip tariant, x verte. Šis būdas yra dažniausiai naudojamas literatūroje, taip išreikšti rezultatai yra gaunami HRXRD analizės metu. Kitos analizės technikos, pvz., EDX arba masių spektrometrija matuoja bendrą elementų koncentraciją, neatsižvelgiant į šių elementų padėtis gardelėje, t.y., ar Bi yra gardelėje, ar tarpmazgiuose ar sudaro atskirus klasterius. Dėl šios priežasties EDX metodu tiesiogiai apskaičiuota Bi koncentracija yra 2 kartus mažesnė nei ją išreiškiant x parametro verte. Šiame skyriuje $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių sudėtis bus išreikštos abiem metodais – absoliučia Bi koncentracija at. % ir x parametro verte.



3.4 pav. Užauginto B731 (a) ir atkaitinto 650 °C temperatūroje B731-650 (b) bandinių, sudarytų iš 20 periodų GaAsBi/AlAs MQW, STEM nuotraukos ir elementiniai EDX žemėlapiai [P4].

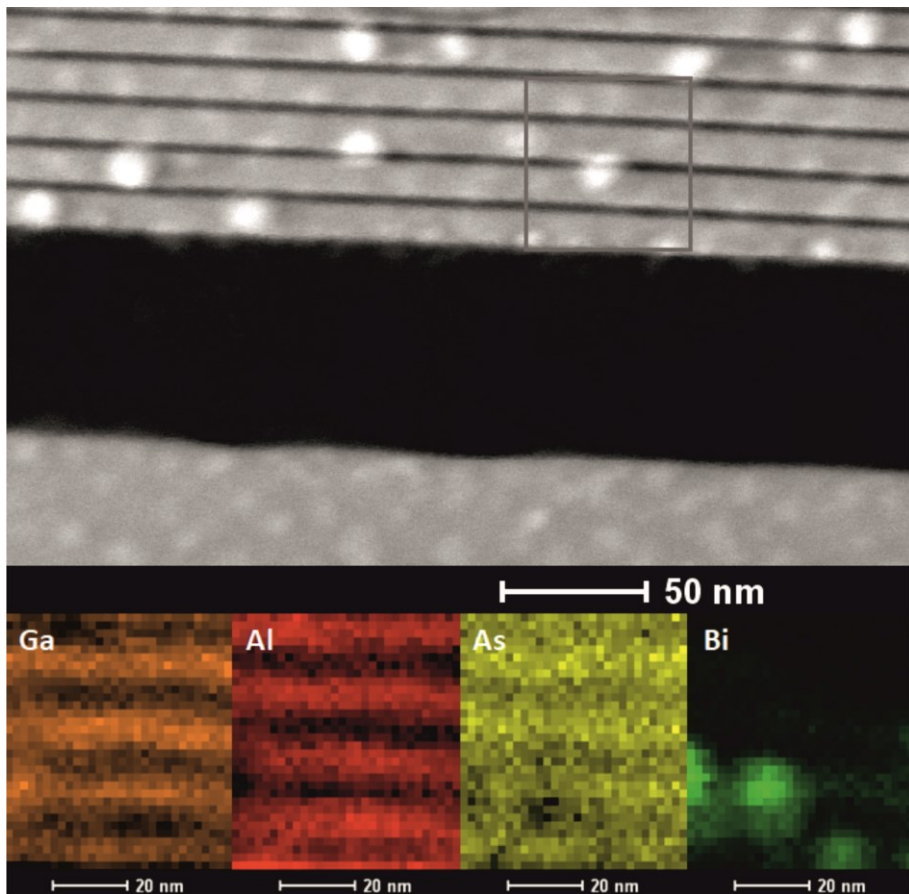
Užauginto (angl. *as-grown*) MQW bandinio su 10 nm GaAs_{1-x}Bi_x kvantinėmis duobėmis ir 20 nm AlAs kvantiniais barjeriais (B731) tyrimas atskleidė, kad auginimo metu suformuota tvarkinga MQW struktūra per visą bandinio storį (3.4 pav. a), tarp atskirų sluoksnių difuzija nestebima, o kvantinėje duobėje nustatyta Bi koncentracija yra 3 ± 1 at. %. ($x = 0,06\pm 0,02$). As koncentracija svyruoja nuo 47 iki 50 ± 1 at. % GaAs_{1-x}Bi_x sluoksniuose. Ga ir Al koncentruojasi GaAs_{1-x}Bi_x ir AlAs sluoksniuose atitinkamai ir jų koncentracija svyruoja nuo 0 iki 50 ± 1 at. %, Ga ir Al susimaišymas nestebimas.

Atkaitinus šį kvantinį darinį 750 °C temperatūroje STEM vaizde stebimas nanometrinių dydžio darinių GaAs_{1-x}Bi_x sluoksniuose susidarymas. 3.4 pav. b pateikta atkaitinto B731-650 bandinio STEM nuotrauka ir pažymėtos srities EDX elementiniai žemėlapiai. MQW struktūroje Ga ir Al koncentracijų pasiskirstymas nepakinta, o Bi ir As koncentracijos keičiasi. Nustatyta, kad GaAs_{1-x}Bi_x sluoksnyje susiformuoja nanometrinių dydžio dariniai, ties kuriais Bi koncentracija padidėja iki 15 at. %. Tose pačiose srityse As koncentracija sumažėja nuo ~50 iki ~35 at. %. Taip pat yra stebimas Bi koncentracijos sumažėjimas iki ~1 at. % ($x = 0,02$) GaAs_{1-x}Bi_x sluoksniuose lyginant su užaugintu sluoksniu. Kadangi Rentgeno spinduliai yra generuojami visame spindulio kelyje per visą lamelės storį, o Bi darinių dydis yra ~10 nm (likusią bandinio dalį spindulio kelyje sudaro Bi nuskurdintas GaAs_{1-x}Bi_x), atsižvelgiant į TEM lamelės storį (~70 nm), išmatuota Bi koncentracija rodo, kad šie dariniai yra sudaryti iš gryno Bi.

Suintegravus viso tiriamojo ploto elementų koncentracijas nustatyta, kad bendra Bi koncentracija struktūroje nepasikeičia. Tai patvirtina, kad AlAs sluoksniai efektyviai veikia kaip Bi difuziją blokuojantis sluoksnis, o tam efektui pasiekti pakanka ir 3,5 nm storio AlAs sluoksnio (B730-750 bandinys, 3.5 pav.). Palyginimui, net ir 20 nm GaAs sluoksnis nesudaro pakankamo barjero Bi difuzijai atkaitinimo metu [27]. Bi difuzija per GaAs barjerų sluoksnius atkaitinimo metu buvo stebėta ir kitų autorių [46].

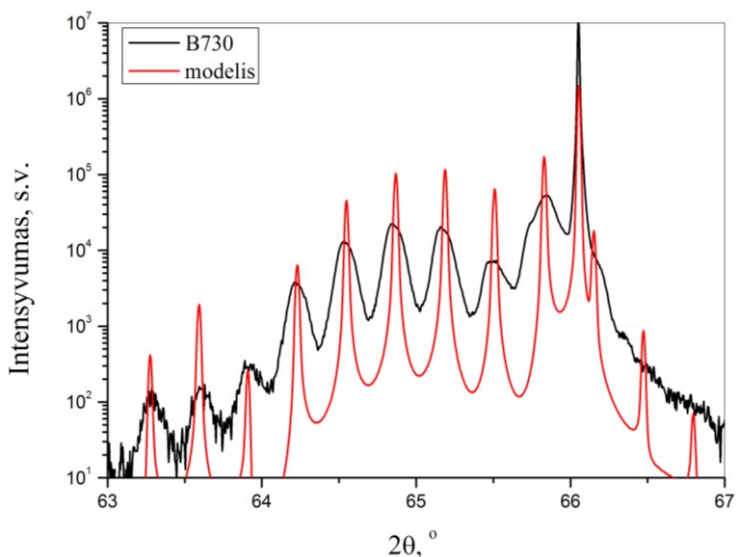
Kaip ir minėta 3.2 skyriuje, EDX spektrometro kalibravimas panaudojant panašios kristalinės ir cheminės sudėties bandinius leido padidinti analizės tikslumą. Visais atvejais bendra bandinyje esančių elementų (Ga+Al+Bi+As) koncentracijų suma buvo prilyginama 100 at. %, o analizės tikslumas buvo įvertintas skaičiuojant III/V santykį bandinyje (t. y., idealiu atveju visose bandinio zonose $(Ga+Al) = (As+Bi)$). Naudojant mikroskopo gamintojo programoje pateiktus *Cliff-Lorimer* faktorius, vidutinis III/V santykis bandinyje buvo $\sim 45\pm 2$ at. %, o naudojant kalibracijos, atliktos panašioms junginiams, rezultatus visų tirtų bandinių III/V santykis buvo 50 ± 2 at. %. Šios sisteminės paklaidos priežastis yra

netinkama tiriamai sistemai (2 kartus mažesnė) Bi-M linijos *Cliff-Lorimer* faktoriaus vertė, pateikta gamintojo programinėje įrangoje.



3.5 pav. Atkaitinto B730-750 bandinio STEM nuotrauka ir elementiniai EDX žemėlapiai [P1].

Bi kiekio rezultatai gerai derėjo su pagal HRXRD ω -2 θ (004) atspindžio svyravimo kreives nustatyta Bi koncentracija (3.6 pav.). Nustatyta užauginto B730 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio Bi koncentracija yra $x = 0,072$, o atkaitinto B730-750 bandinio – $x = 0,015$. Atkreiptinas dėmesys, kad XRD metodika galima nustatyti tiksliai kristalinėje fazėje esančių kietųjų tirpalų sudėtis, t. y. nustatyti Bi kiekį, esantį $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnyje, o Bi, esančio kvantiniuose taškuose XRD metodu nustatyti neįmanoma dėl nedidelio absoliutaus Bi kiekio ir atsitiktinės Bi kvantinių taškų orientacijos.



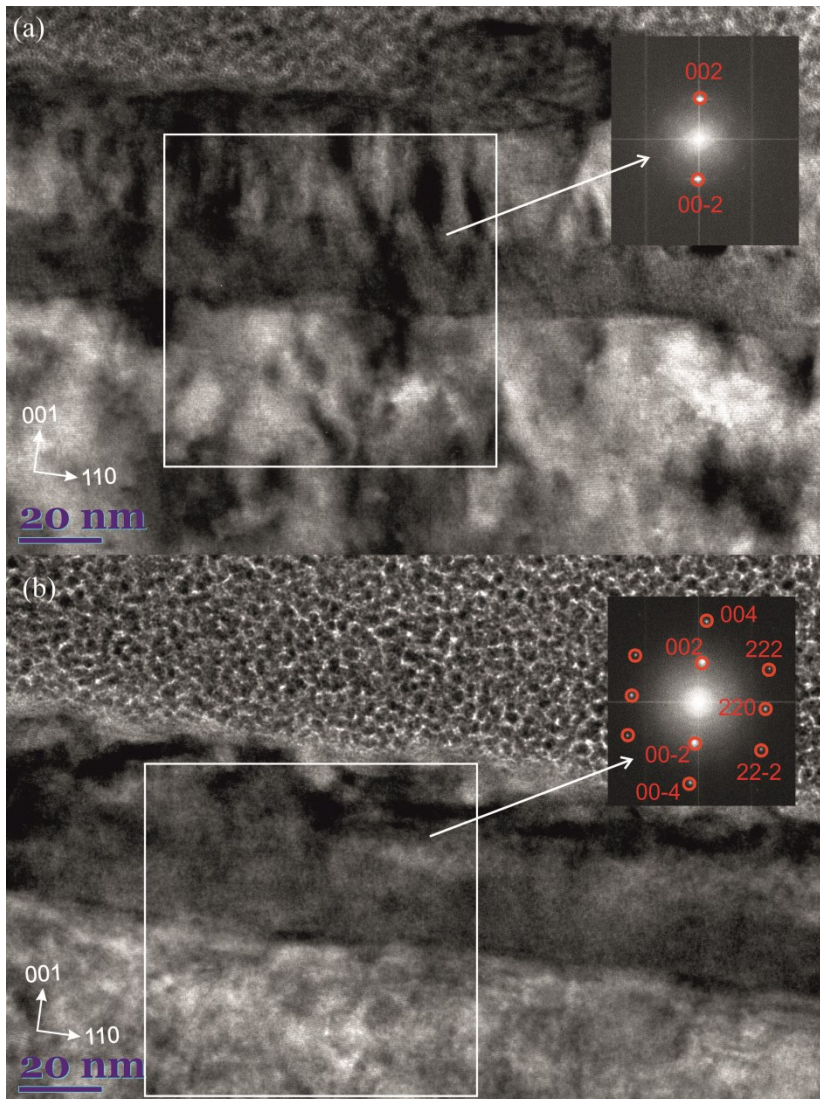
3.6 pav. B730 bandinio išmatuota ir sumodeliuota (004) atspindžio XRD svyravimo kreivė. Išmatuota Bi koncentracija $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ kvantinėje duobėje – $x = 0,072$ [P4].

Kvantinių taškų elementinės sudėties tyrimo rezultatų apibendrinimas

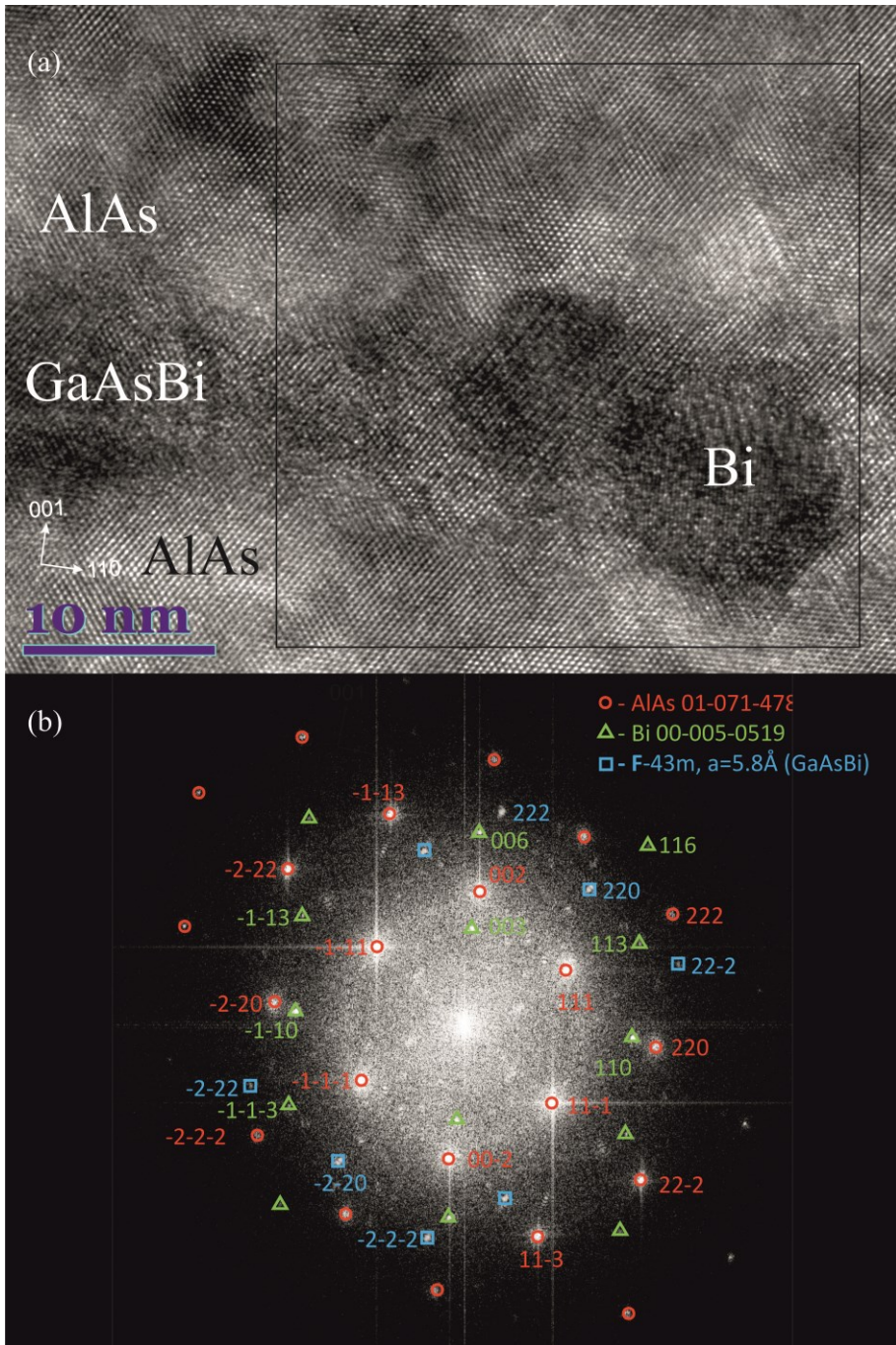
- EDX kalibravimas skirtingose to paties bandinio vietose leidžia išvengti didelių EDX metodikos apribojimų ir dideliu tikslumu (>95%) nustatyti elementines koncentracijas.
- RTA atkaitinimo (600–750 °C) metu Bi koncentracija $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniuose sumažėja nuo $x \sim 0,06$ – $0,08$ iki $x \sim 0,02$, o Bi perteklius pereina į Bi kvantinius taškus. Bendras Bi kiekis GaAsBi/AlAs struktūroje atkaitinimo metu nepasikeičia.
- AlAs sluoksniai efektyviai veikia kaip difuziją stabdantys sluoksniai. Šiam efektui pasiekti pakanka ir 3,5 nm storio AlAs sluoksnio.
- Bi kiekio sumažėjimas GaAsBi gardelėje, nustatytas EDX metodika atitinka XRD metodu nustatytas Bi kiekio vertes.
- Ties kvantiniais taškais bismuto koncentracija padidėja iki ~15 at. %, atsižvelgiant į TEM lamelės storį (~60 nm) tai atitinka gryno Bi kvantinį tašką.

3.5. GaAsBi MQW ir Bi QD kristalinės struktūros tyrimas

Bandinių fazinė sudėtis buvo tirta analizuojant HRTEM ir difracciniu TEM režimu fiksuotas nuotraukas. Matavimų rezultatai yra palyginami su HRXRD rezultatais. TEM metodika leidžia įvertinti mažo ploto darinių, t. y. atskirų sluoksnių ar atskirų nanodarinių (pvz., kiekvienos atskiros kvantinės duobės ar atskiro Bi kvantinio taško), o ne viso bandinio kristalinę struktūrą [100].



3.7 pav. Užauginto B675 (a) ir atkaitinto B675-750 (b) bandinių HRTEM nuotraukos ir pažymėtos sritys Furjė transformacijos (pažymėta rodykle). Raudonais apskritimais išskirti AlAs gardelei priskirti maksimumai.



3.8 pav. Atkaitinto B658-750 bandinio HRTEM nuotrauka (a) ir pažymėtos vietos FFT nuotrauka su identifikuotais difrakciniais maksimumais (b). Vaizde išskiriamos 3 skirtingos gardelės – AlAs (raudoni apskritimai), rh-Bi (žali trikampiai) ir GaAsBi priskiriama F-43m grupės gardelė (mėlyni kvadratai) [P4].

3.7 pav. yra pateiktos užauginto B675 ir atkaitinto 750 °C temperatūroje B675-750 bandinių, sudarytų iš vienos 20 nm storio GaAsBi kvantinės duobės, HRTEM nuotraukos ir jų Furjė transformacijos. Užauginto sluoksnio TEM nuotraukoje matome, kad nepaisant itin žemos auginimo temperatūros (200 °C), AlAs sluoksnis yra epitaksinis dėl padidinto Al judrumo auginant MEE metodu [P3]. Bandinį atkaitinus, kristalinė sluoksnių kokybė pagerėja, tai yra matoma vaizdų Furjė transformacijoje pagal gardelę atitinkančių maksimumų sustiprėjimą tiek augimo kryptimi, tiek bandinio plokštumoje.

Kaip jau minėta 3.4 skyriuje, GaAsBi/AlAs MQW struktūrų aukštatemperatūrio atkaitinimo metu susidaro Bi kvantiniai taškai. 3.8 pav. pateikta tokio kvantinio taško, susidariusio 750 °C temperatūroje atkaitintame B658-750 bandinyje, esančio GaAsBi kvantinėje duobėje HRTEM nuotrauka ir pažymėtos vietos FFT nuotrauka. Šio bandinio FFT vaizde galima išskirti 3 skirtingas gardeles:

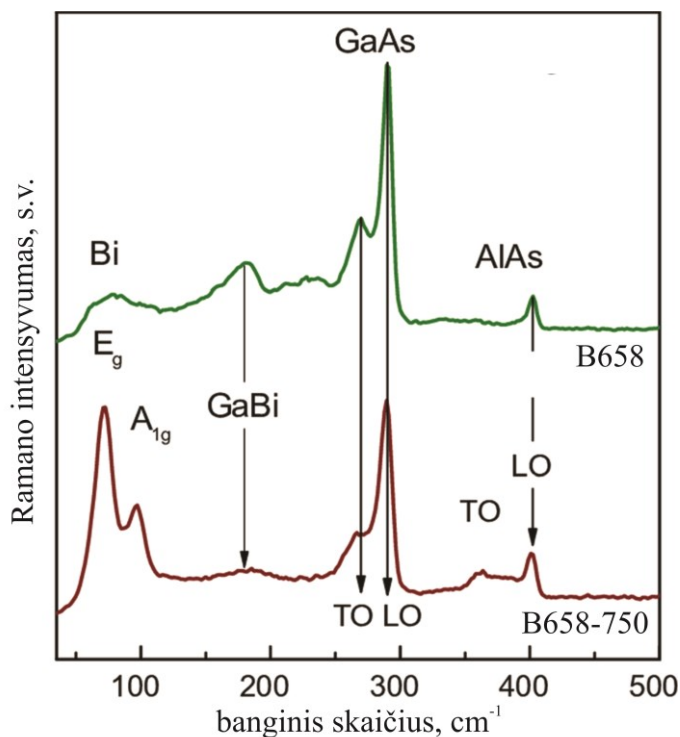
- a) AlAs ($a = 5,66 \text{ \AA}$, PDF#01-071-4780);
- b) romboedrinio Bi ($a = 4,533 \text{ \AA}$, $c = 11,797 \text{ \AA}$, PDF#00-005-0519);
- c) F-43m simetrinės grupės gardelę, kuri gali būti priskirta GaAsBi su 2,1% Bi ($a = 5,8 \text{ \AA}$).

Vadinasi, iš FFT difracinių vaizdų buvo patvirtinta iš elementinės EDX analizės gauta išvada, kuri teigia, kad šie kvantiniai taškai yra sudaryti iš gryno Bi [P2].

Šiuos rezultatus papildomai patvirtino ir Ramano spektroskopijos tyrimai (3.9 pav.). Lyginant atkaitintų ir užaugintų bandinių Ramano spektrus, pagrindiniai skirtumai buvo ties 72 ir 96 cm^{-1} atsiradusios naujos smailės. Šios smailės priskiriamos kristalinio Bi E_g ir A_{1g} modoms. Taip pat stebimas ir smailių, siejamų su Ga-Bi ryšio svyravimo modomis, intensyvumo sumažėjimas ties 181 cm^{-1} . Tai rodo Bi kiekio sumažėjimą GaAsBi sluoksnyje. Naudojamoje matavimų geometrijoje idealiam GaAs kristalui skersinių optinių fononų TO moda yra simetriškai uždrausta, bet Bi sukelti GaAs struktūros iškreipimai panaikina simetriją ir aktyvuoja TO modą. GaAs TO modos ties 269 cm^{-1} susilpnėjimas rodo, kad GaAs gardelė atkaitinimo metu dalinai susitvarko, o AlAs TO modos sustiprėjimas ties 361 cm^{-1} rodo, kad Bi kvantinių taškų susidarymas taip pat paveikia ir AlAs struktūrą. Išilginių optinių fononų LO modų sustiprėjimas (ties 292 cm^{-1} GaAs ir ties 390 cm^{-1} AlAs) rodo kristalinės struktūros pagerėjimą aukštatemperatūrio atkaitinimo metu [P2] [P3].

Tolesnis tyrimas buvo skirtas nustatyti Bi kvantinių taškų orientacijos kvantinėse duobėse dėsningumus. Tam buvo pasirinktas 650 °C

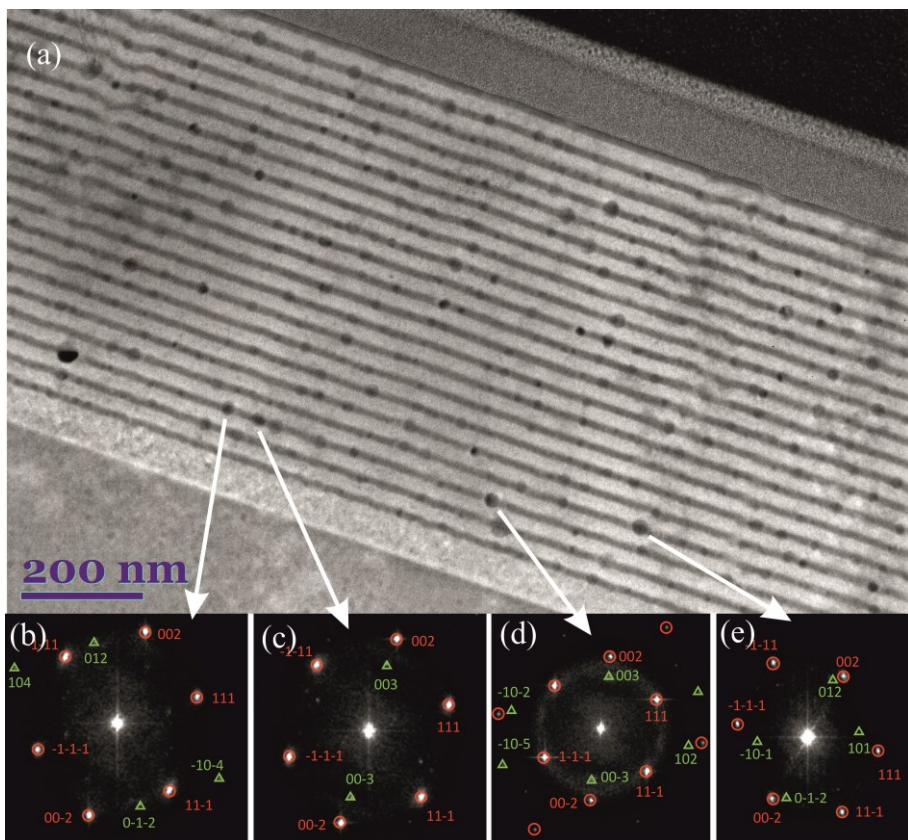
temperatūroje atkaitintas bandinys B731-650, sudarytas iš 20 GaAsBi/AlAs MQW, dėl didelio Bi kvantinių taškų skaičiaus. 3.10 pav. pateiktas bendras GaAsBi/AlAs MQW struktūros HRTEM ir vaizdas kelių atskirų Bi kvantinių taškų, susidariusių B731-650 bandinyje atkaitinimo metu, Furjė transformacijos. AlAs orientacija visose nuotraukose yra ta pati (nes tai yra to paties bandinio skirtingos vietos), o skirtingose pozicijose matomos Bi gardelės smailės rodo, kad Bi kvantiniai taškai išsidėsto atsitiktine tvarka.



3.9 pav. Užauginto B658 (žalia spalva) ir atkaitinto B658-750 (raudona spalva) bandinių Ramano spektrai. Taip pat yra pažymėtos GaAs ir AlAs skersinių (TO) ir išilginių (LO) optinių fononų modos [P2].

Tvarkinga periodinė struktūra yra matoma tik tada, kai tiriamasis darinys (šiuo atveju konkretus kvantinis taškas) yra orientuotas taip, kad šio kvantinio taško kristalinės gardelės kristalografinė ašis yra statmena spinduliui. Analogiškai, jei darinys yra stipriai išorientuotas spindulio atžvilgiu, periodinė struktūra nebus stebima. Be to, TEM režimu naudojant objekcinę apertūrą, dalis kvantinių taškų vaizde bus tamsesni už likusius. Šie kvantiniai taškai yra orientuoti Brego kampu, todėl pirminis spindulys difraguoja ir nebeatenka pro objekcinę apertūrą į detektorius, o per šį kvantinį tašką praėjusio tiesioginio spindulio intensyvumas sumažėja.

Daugumai stebimų kvantinių taškų HRTEM vaizde periodinė struktūra nebuvo fiksuojama, jų Furjė transformacijose Bi gardelės smailės nebuvo stebimos, vadinasi, jie spindulio atžvilgiu buvo išorientuoti. Bandinį vartant įvairiomis kryptimis, skirtingų kvantinių taškų intensyvumai kito, t. y. vieni kvantiniai taškai šviesėjo, kiti tamsėjo, ir šis procesas vyko atsitiktine tvarka. Tai reiškia kad visi šiame bandinyje fiksuoti Bi kvantiniai taškai yra orientuoti atsitiktinai [P4].

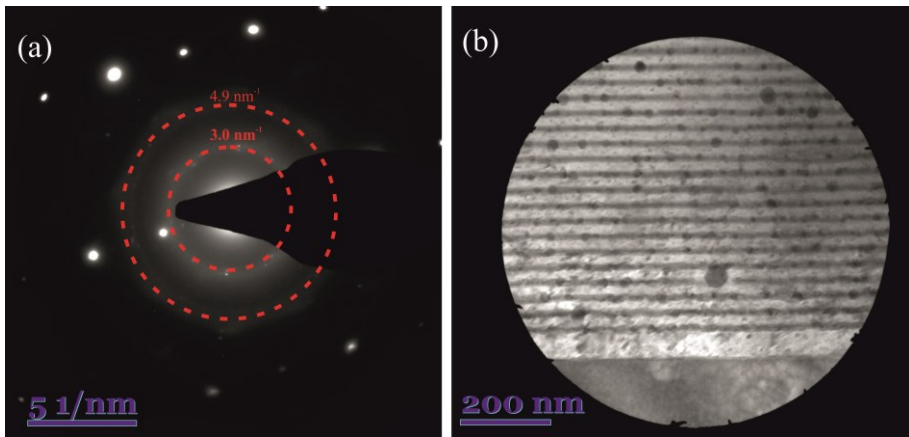


3.10 pav. B731-650 bandinio, sudaryto iš 20 GaAsBi/AlAs MQW, ir atkaitinto 650 °C temperatūroje HRTEM nuotrauka. Skirtingų Bi kvantinių taškų ryškumas skiriasi dėl skirtingos šių taškų orientacijos (a) ir skirtingų kvantinių taškų, susiformavusių bandinyje B731-650 FFT nuotraukos (b-e), parodančios atsitiktinę orientaciją. Raudonais apskritimais pažymėti maksimumai priskiriami AlAs gardelei, o žaliais trikampaiais – rh-Bi [P4].

TEM yra sumontuotos tiktai apskritos SAD apertūros, leidžiančios formuoti difrakcinį vaizdą iš apskritimu apribotos erdvės. Dėl šios priežasties mažai (5 ir mažiau) MQW periodų turintys bandiniai difrakciniams vaizdams formuoti netiko, nes pasirinkus didelę SAD apertūrą

didžioji dalis difrakcinio vaizdo būtų formuojama arba nuo padėklo, arba nuo apsauginio paviršinio Pt sluoksnio, o pasirinkus mažą SAD apertūrą būtų tiriamas per mažas kiekis atskirų kvantinių taškų patikimoms išvadoms padaryti.

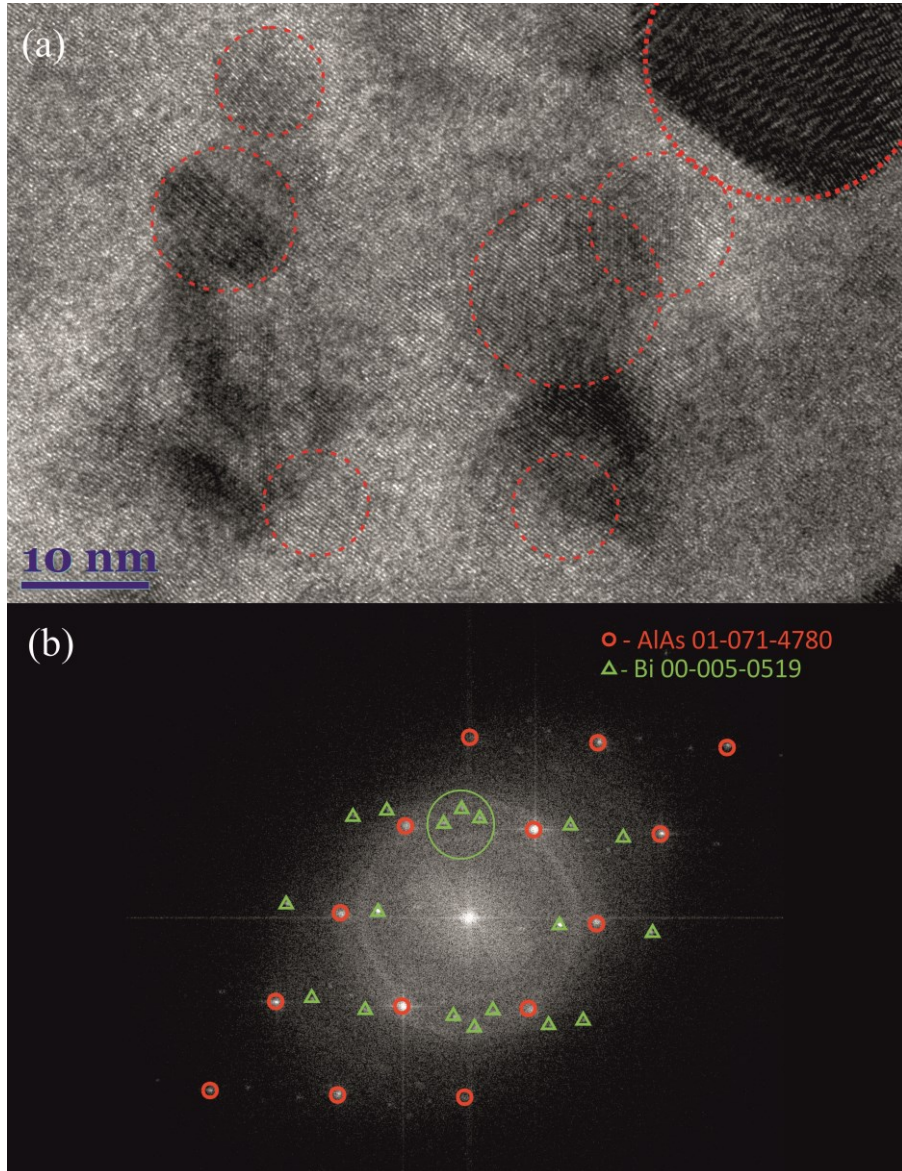
Kadangi bandinys B731-650 yra sudarytas iš 20 MQW sluoksnių, kurių bendras storis yra ~ 600 nm, todėl, pasirinkus atitinkamo dydžio ($40 \mu\text{m}$ skersmens, kuria vaizde pasirenkama $\sim 1 \mu\text{m}$ skersmens tiriamoji sritis) SAD apertūrą, buvo užfiksuotas vaizdas difrakciniu TEM režimu taip, kad būtų tiriamas didelis kiekis atskirų kvantinių taškų ir kartu apšviečiamas nedidelis padėklo plotas. Esant tokiam bandinio apšvietimui pagal ryškias monokristalinio GaAs padėklo smailes buvo patikslintos rh-Bi difrakcinių smaيليų padėtys. 3.11 pav. a yra pateiktas B731-650 bandinio difrakcinis vaizdas, suformuotas iš diafragma apriboto ploto (3.11 pav. b). Ryškiai matomi taškai atitinka GaAs ir AlAs gardeles (kurios dėl mažo jų gardelės parametrų skirtumo neišskiriamos), o blyškūs žiedai (pažymėti punktyru) ties $3,0$ ir $4,9 \text{ nm}^{-1}$ atitinka intensyviausius rh-Bi (110) ir (012) difrakcinius maksimumus. Kadangi difrakciniu režimu padarytoje nuotraukoje Bi difrakciniai maksimumai yra išsidėstę žiedu, tai irgi patvirtina, kad Bi kvantiniai taškai yra orientuoti atsitiktinai.



3.11 pav. Atkaitinto 650°C temperatūroje B731-650 bandinio, sudaryto iš 20 GaAsBi/AlAs MQW, difrakcinė nuotrauka (a) ir diafragma apribota erdvė, iš kurios suformuotas difrakcinis vaizdas (b). Punktyru pažymėti intensyviausi rh-Bi (110) ir (012) difrakciniai maksimumai.

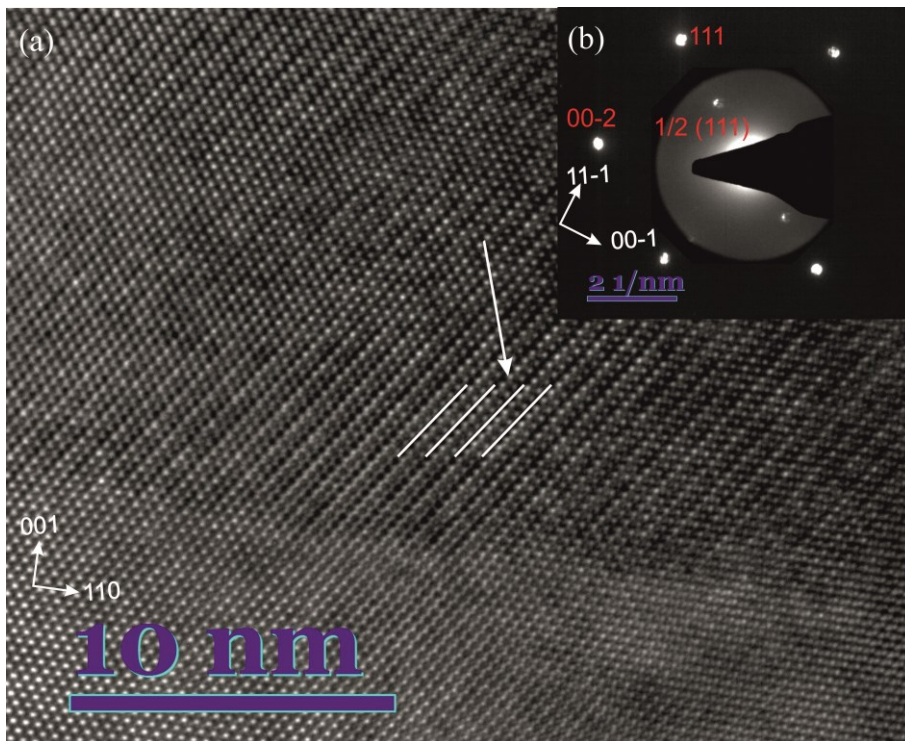
Storiems GaAsBi sluoksniams rezultatai yra analogiški. 3.12 pav. a yra pateikta B346-750 bandinio HRTEM nuotrauka, o raudonu punktyru išskirti Bi kvantiniai taškai. Šioje nuotraukoje aiškiai matyti, kad jie yra orientuoti skirtingai, tai dar aiškiau matosi šios nuotraukos Furjė transformacijoje

(3.12 pav. b). Čia raudonais apskritimais nurodyti GaAs gardelės difrakciniai maksimumai, o žaliais trikampiais – Bi kvantinių taškų maksimumai, kurie priskiriami skirtingų orientacijų Bi kvantiniams taškams. Žaliu apskritimu išskirti trijų atskirų Bi kvantinių taškų difrakciniai maksimumai, atitinkantys tą pačią plokštumą (012). Akivaizdu, kad šie trys Bi kvantiniai taškai yra išsidėstę atsitiktinai.



3.12 pav. B346-750 bandinio HRTEM nuotrauka (a) ir FFT transformacija (b). Raudonu punktyru išskirti atskiri kvantiniai taškai. FFT transformacijoje apibraukti trijų atskirų Bi taškų (012) refleksai.

Kitų tyrėjų rezultatai šiuo klausimu nėra vienareikšmiški [44][46][51]. Be to, faktas, kad Bi kvantiniai taškai yra orientuoti atsitiktinai, neleidžia jų tirti HRXRD atvirkštinės gardelės žemėlapių metodika, todėl HRTEM yra vienintelė analitinė technika, leidžianti tirti Bi kvantinių taškų sudėtį ir orientaciją.



3.13 pav. B693 bandinio HRTEM nuotrauka su stebimu Bi persiskirstymu [111] kryptimi (pažymėta rodykle) (a) ir difrakcinis vaizdas (b), gautas sujungus nuotraukas, padarytas su $\frac{1}{2}$ (111) maksimumams ir be (kitiems difrakciniams maksimumams) objektinės apertūros.

Storuose neatkaitintuose GaAsBi sluoksniuose, pvz., p-GaAs/i-GaAsBi/n-GaAs struktūros B693, užaugintame ant GaAs padėklo taip buvo stebimas Bi supergardelės susidarymas [111] kryptimi, aprašytas Norman ir kt. [34]. GaAsBi sluoksniuose tokio tipo supergardelės atsiradimas yra nepageidaujamas dėl prastesnių bandinio optinių savybių. Bismuto išsidėstymas [111] kryptimi stebėtas tiek tiesiogiai HRTEM režimu, tiek ir difrakcijos režimu (3.13 pav.). Pateiktas difrakcinis vaizdas yra sujungtas iš dviejų ekspozicijų – nenaudojant objektinės apertūros užfiksuoti ryškūs (200) ir (111) difrakciniai maksimumai. $\frac{1}{2}$ (111) refleksai užfiksuoti uždengus objektine apertūra kitus difrakcinius maksimumus, todėl yra

matomas objektinės apertūros kontūras vaizde. Dėl labai mažo $\frac{1}{2}$ (111) atspindžių intensyvumo, ekspozicijos su objektine apertūra laikas buvo ne 0,1 s (kaip įprastai fiksuojant difrakcinius vaizdus), bet 1 s; visi kiti parametrai nekito: bandinys nebuvo judinamas, nebuvo keičiamas fokusavimo atstumas ar lęšių stiprumai. Bandiniuose, sudarytuose iš daugybinių kvantinių GaAs/GaAsBi duobių, šis efektas nebuvo išskiriamas dėl plono GaAsBi sluoksnio storio ir dėl daug ryškesnės GaAsBi/AlAs supergadelės. Tai kartu patvirtina *Ciatto ir kt.* rezultatus, kurie stebėjo CuPt_B tipo Bi supergadelės susidarymą tikrai storesniems nei ~100 nm GaAsBi sluoksniams [35][36], o auginant daugiasluoksnes GaAsBi/AlAs struktūras bismuto persiskirstymo yra išvengiama.

GaAsBi QW ir Bi QD kristalinės struktūros tyrimo rezultatų apibendrinimas:

- AlAs ir GaAs bei GaAsBi sluoksniai, nepaisant žemos auginimo temperatūros, auga epitaksiškai ant GaAs padėklo.
- RTA atkaitinimo (600–750 °C) metu sluoksnio kristališkumas padidėja, o GaAsBi kvantinėje duobėje susiformuoja grynos rh-Bi fazės (PDF#00-005-0519) Bi kvantiniai taškai..
- Bi kvantiniai taškai GaAs padėklo (GaAsBi sluoksnio) atžvilgiu yra orientuoti atsitiktinai.

3.6. Bi kvantinių taškų dydžio statistiniai tyrimai

Šiame skyriuje bus pristatomi statistiniai Bi kvantinių taškų, susiformavusių aukštatemperatūrio atkaitinimo metu, tyrimai. Statistiniai tyrimai buvo atliekami analizuojant HAADF STEM nuotraukas dėl to, kad dirbant šiuo režimu stebimo vaizdo kontrastas priklauso pagrindinai tiktai nuo elemento eilės numerio. Atskirų kvantinių taškų dydžio nustatymas buvo atliekamas *Digital Micrograph* programos įskiepiu, skirtu atskirų darinių dydžių nustatymui. Statistinė analizė buvo atliekama tokia eiga:

- padaromos visų analizei prieinamų vietų (t. y. pakankamai plonų, kad jos būtų skaidrios elektronams) HAADF STEM nuotraukos;
- nukerpamos padėklo ir apsauginio Pt sluoksnio sritys;
- suvienodinamas vaizdo šviesumas skirtingose vaizdo srityse pagal AIA sluoksnio (kuriame Bi kvantiniai taškai nesiformuoja) šviesumą;
- nurodžius papildomus parametrus identifikuojami individualūs Bi kvantiniai taškai. Šie papildomi parametrai buvo minimalus (2 pikseliai vaizde) ir maksimalus (trigubas GaAsBi QW sluoksnio storis) kvantinio taško dydis bei kvantinio taško apskritumas R (pasirinktas apribojimas 0,5–1), apibrėžiamas, kaip:

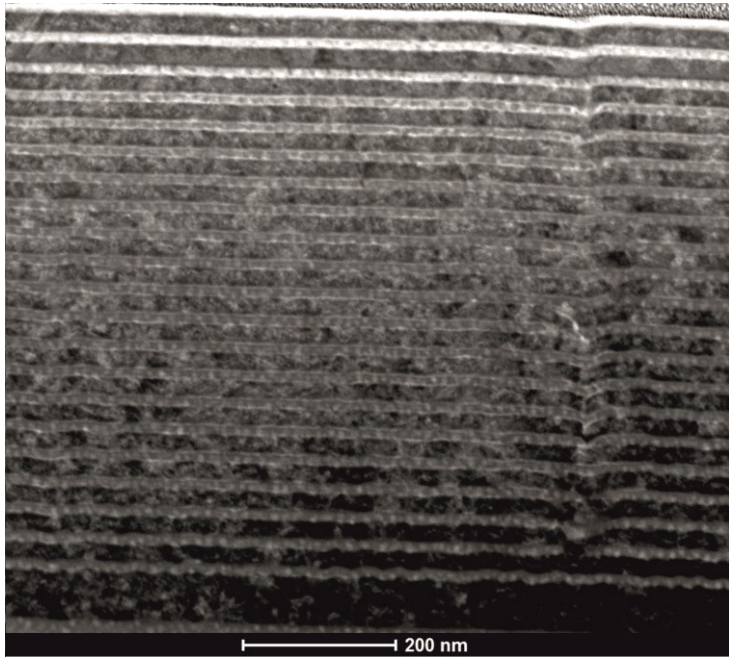
$$R = 4\pi \frac{(\text{Plotas})}{(\text{Perimetras})^2} \quad (3.1)$$

$R = 1$ nurodo, kad objektas yra idealus apskritimas, o $R = 0$ reiškia, kad objektas yra linija;

- atliekami statistiniai identifikuotų kvantinių taškų skaičiavimai.

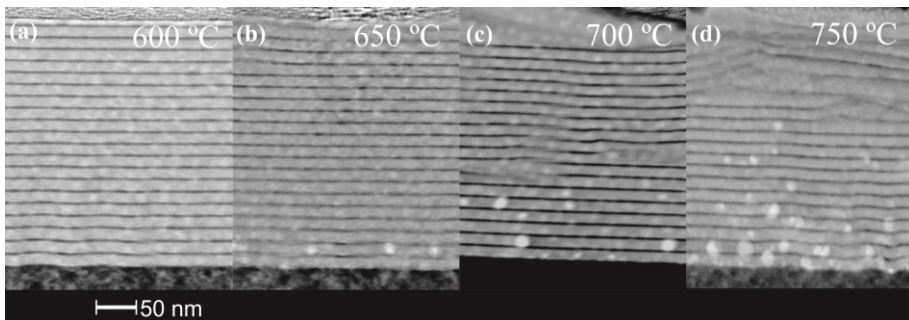
Kvantinių taškų dydžio pasiskirstymai buvo skaičiuojamas naudojant visas prieinamas bandinio sritis (įskaitant ir didesnio storio). Pavyzdžiui, 3.18 pav. tik viršutinė sritis yra nuploninta iki ~60 nm, kitos analizuotos sritys yra storesnės (~200 nm), todėl jų vaizdo kokybė yra prastesnė. Kvantinių taškų tankis buvo skaičiuojamas tiktai iš plonų sričių, kadangi tiktai jose yra pastovus ir tiksliai nustatytas bandinio storis.

Užaugintų ir atkaitintų RTA krosnyje esant 650–750 °C 180 s azoto atmosferoje GaAsBi/AIAs MQW ir storų GaAsBi sluoksnių statistiniai tyrimai buvo pradedama nuo duobių ir barjerų storio nustatymo, taip pat susidariusių kvantinių taškų dydžių bei pasiskirstymo analizės.



3.14 pav. Užauginto B731 bandinio, sudaryto iš 20 periodų GaAsBi/AlAs MQW, HAADF STEM nuotrauka [P4].

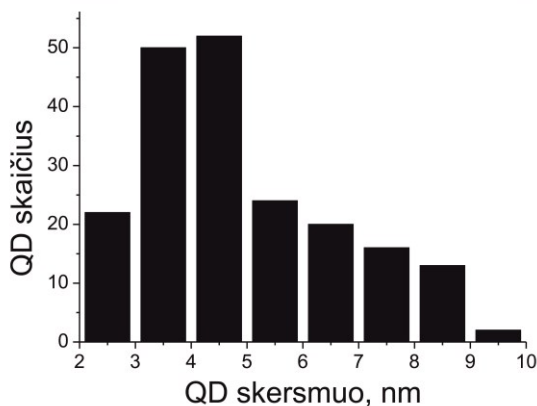
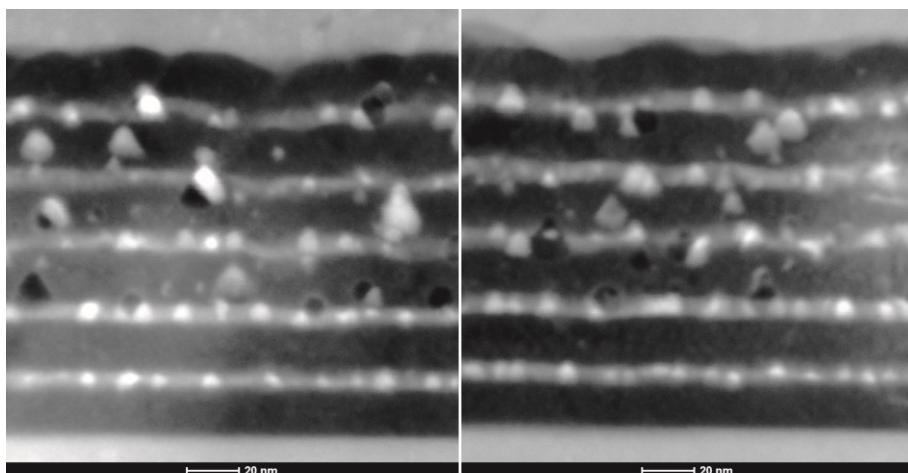
3.14 pav. pateikta B731 bandinio, sudaryto iš 20 GaAsBi/AlAs MQW, HAADF STEM nuotrauka. AlAs sluoksniai buvo auginti MEE metodika, kurios metu III ir V grupės atomų srautas buvo tiekiamas paeiliui, o skatinant Al ir Ga difuziją, tarp III ir V grupių elementų srautų tiekimo buvo daroma pauzė. Dėl paskatintos difuzijos auginimo metu yra išlyginamas sluoksnių netolygumas (bangavimas), susidarantis aukštatemperatūrio pirmojo AlAs sluoksnio metu dėl riboto vakuumo lygio, pasiekiamo sluoksnių auginimui naudotame SVT-A MBE įrenginyje.



3.15 pav. Skirtingose temperatūrose atkaitintų B730 bandinio, sudaryto iš 20 periodų GaAsBi/AlAs MQW, HAADF STEM nuotraukos: 600 °C (a), 650 °C (b), 700 °C (c) ir 750 °C (d).

HAADF STEM rezultatai parodė, kad atkaitinus tiek GaAsBi/AlAs kvantinių duobių bandinius, tiek ir storus GaAsBi sluoksnius, juose susiformuoja Bi kvantinių taškai.

Optimizuojant atkaitinimo temperatūrą, buvo atsižvelgta į skirtingose temperatūrose (600 °C, 650 °C, 700 °C ir 750 °C) atkaitinto B730 bandinio HAADF STEM nuotraukas, kurios pateiktos 3.15 pav. Visi atkaitinimai buvo atliekami azoto dujų atmosferoje 180 s.



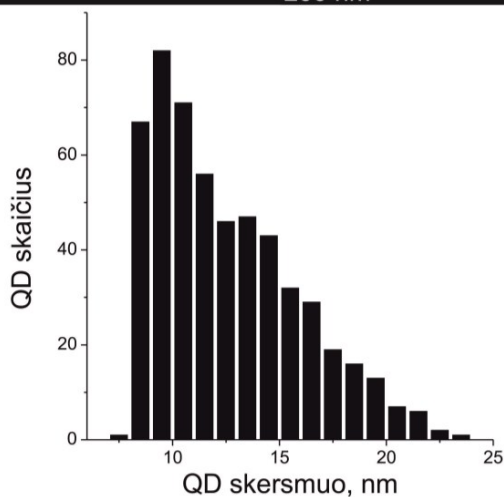
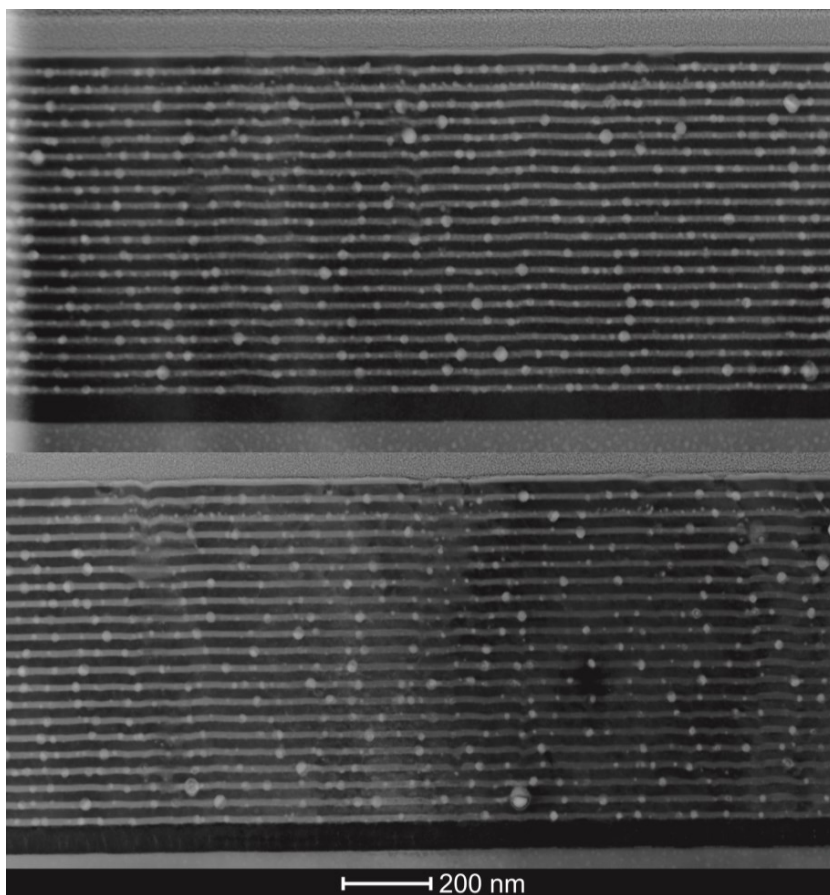
3.16 pav. Atkaitinto 750 °C temperatūroje B633-750 bandinio, sudaryto iš penkių 3,5 nm storio GaAsBi/AlAs MQW, visų analizei prieinamų sričių HAADF STEM nuotraukos (viršuje) ir susidariusių Bi kvantinių taškų dydžio pasiskirstymas (apačioje).

Pagal didžiausią fotoluminescencijos intensyvumą nustatyta optimali atkaitinimo temperatūra yra 750 °C [P3]. TEM rezultatai yra nevienareikšmiški: žemesnėse temperatūrose (600–650 °C) susiformuoja mažesnis Bi kvantinių taškų kiekis, o aukštesnėje temperatūroje (750 °C) yra

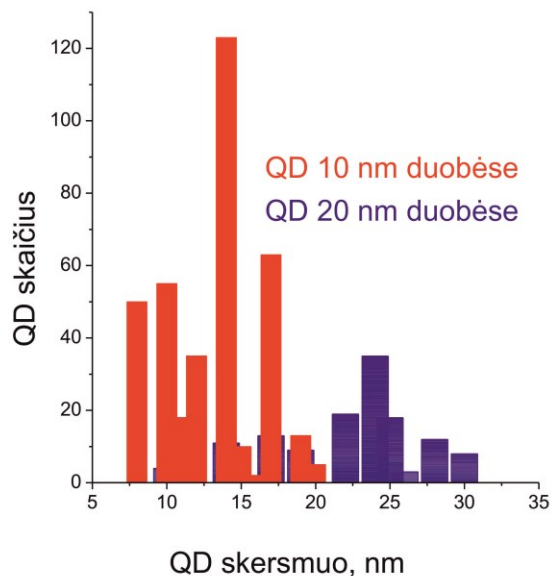
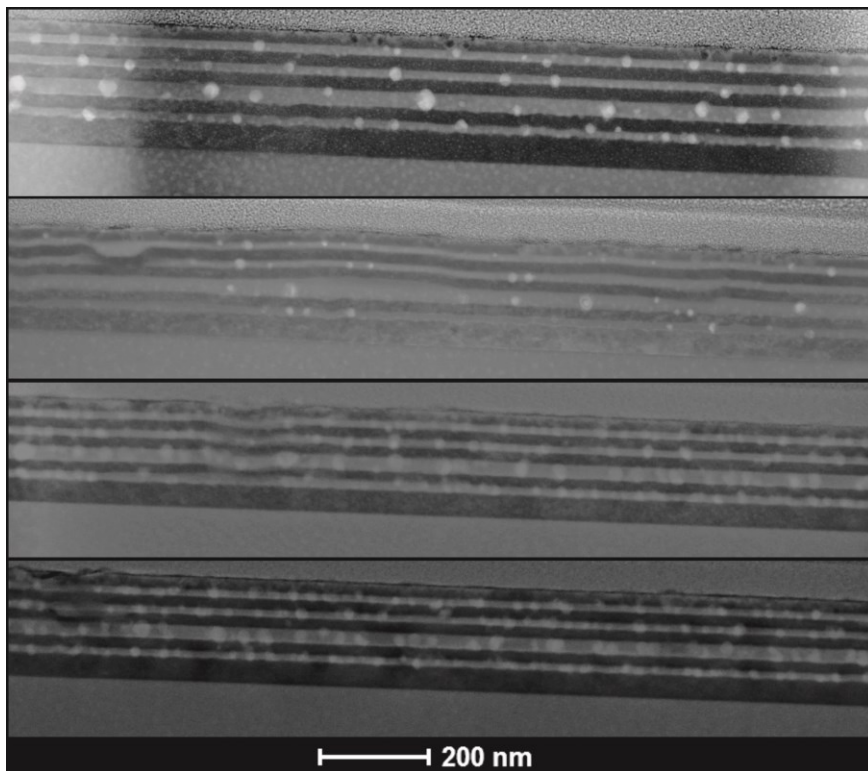
pažeidžiama kvantinių duobių struktūra. Kadangi bandinių, atkaitintų 750 °C temperatūroje, fotoluminescencija yra intensyviausia, šis kvantinių duobių struktūros pažeidimas yra arba lokalus (kadangi TEM yra tiriamas itin mažas bandinio plotas), arba jis nedaro didelės įtakos fotoluminescencijos procesui. Kiti tyrėjai irgi nurodo analogišką optimalių atkaitinimo temperatūrų intervalą [10][38][43].

Vieno iš pirmųjų atkaitinto 750 °C temperatūroje B633-750 bandinio, sudaryto iš 5 periodų itin plonų (3,5 nm storio) GaAsBi kvantinių duobių su AlAs barjeriais, HAADF STEM nuotraukos pateiktos 3.16 pav. Šiame bandinyje susiformavusių kvantinių taškų vidutinis skersmuo yra 4,8 nm, o dydžio pasiskirstymo vidutinis standartinis nuokrypis yra 2 nm. Šiam bandiniui dydžio pasiskirstymo analizė buvo sudėtinga nes esant ~60 nm TEM lamelės storiui, itin maži (2 nm ir mažesni) kvantiniai taškai sukuria nepakankamą kontrastą ir vaizde nebeišskiriami.

Atkaitinto 650 °C temperatūroje B731-650 bandinio, sudaryto iš 20 periodų 10 nm storio GaAsBi kvantinių duobių su AlAs barjeriais, HAADF STEM nuotraukos pateiktos 3.17 pav. Šiame bandinyje vidutinis Bi QD skersmuo yra ~11 nm, vidutinis kvadratinis nuokrypis yra lygus 3,2 nm, o jų tankis (TEM lamelės bandinio storis ~60 nm) kiekvienoje atskiroje kvantinėje duobėje yra $2,1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, be to, QD tankis yra vienodas visose kvantinėse duobėse. Ši vertė yra keletą kartų didesnė nei Bi QD tankis MOCVD augintame GaAsBi/GaAs [46] ir yra mažesnė nei ant fotolitografijos būdu suformuotos kaukės elektrochemiškai užaugintų Bi nanovielelių paviršiaus apšviečiant intensyviu elektronų spindulių suformuotų rh-Bi kvantinių taškų ($1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) [51]. Kitų sudėčių kvantinių taškų, suformuotų $A^{III}B^V$ sistemoje tankis yra tos pačios eilės ($1,26 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ InAs-QD/GaAsBi [101], $4,3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ InAs-QD/GaAsSb [102], $2,9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ InAs-QD/GaAs [103]).



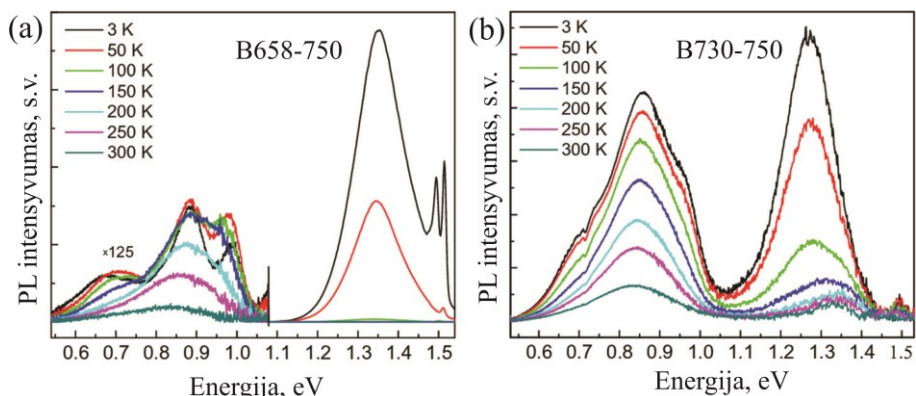
3.17 pav. Atkaitinto 650 °C temperatūroje B731-650 bandinio, sudaryto iš 20 periodų GaAsBi/AlAs MQW, abiejų analizei prieinamų sričių HAADF STEM nuotraukos (viršuje) ir susidariusių Bi kvantinių taškų dydžio pasiskirstymas (apačioje).



3.18 pav. Atkaitinto 750 °C temperatūroje B658-750 bandinio, sudaryto iš 3 plonų (10 nm storio) ir 1 storos (20 nm storio) GaAsBi/AlAs MQW, visų analizei prieinamų sričių HAADF STEM nuotraukos (viršuje) ir susidariusių Bi kvantinių taškų dydžio pasiskirstymas (apačioje).

Siekiant pademonstruoti galimybę kontroliuoti susidarančių Bi kvantinių taškų dydį, 750 °C temperatūroje buvo atkaitintas B658-750 bandinys, sudarytas iš vienos 20 nm storio ir trijų 10 nm storio GaAsBi kvantinių duobių su AlAs barjeriais. Šiame bandinyje atkaitinimo metu susiformavo vidutiniškai 22 nm dydžio Bi kvantiniai taškai storose (20 nm storio) GaAsBi duobėse ir vidutiniškai 12 nm dydžio Bi kvantiniai taškai plonose (10 nm storio) GaAsBi kvantinėse duobėse, vadinasi kvantinės duobės storis efektyviai apriboja susiformuojančio Bi QD dydį (3.18 pav.). Statistinė kvantinių dydžio pasiskirstymo analizė šiam bandiniui nebuvo patikima dėl nedidelio stebimo susiformavusių Bi kvantinių taškų skaičiaus HAADF STEM nuotraukoje (per mažos imties statistiniams skaičiavimams).

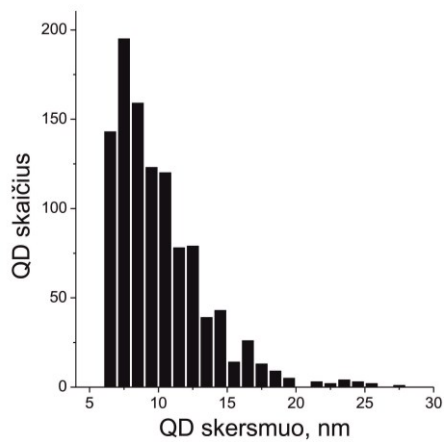
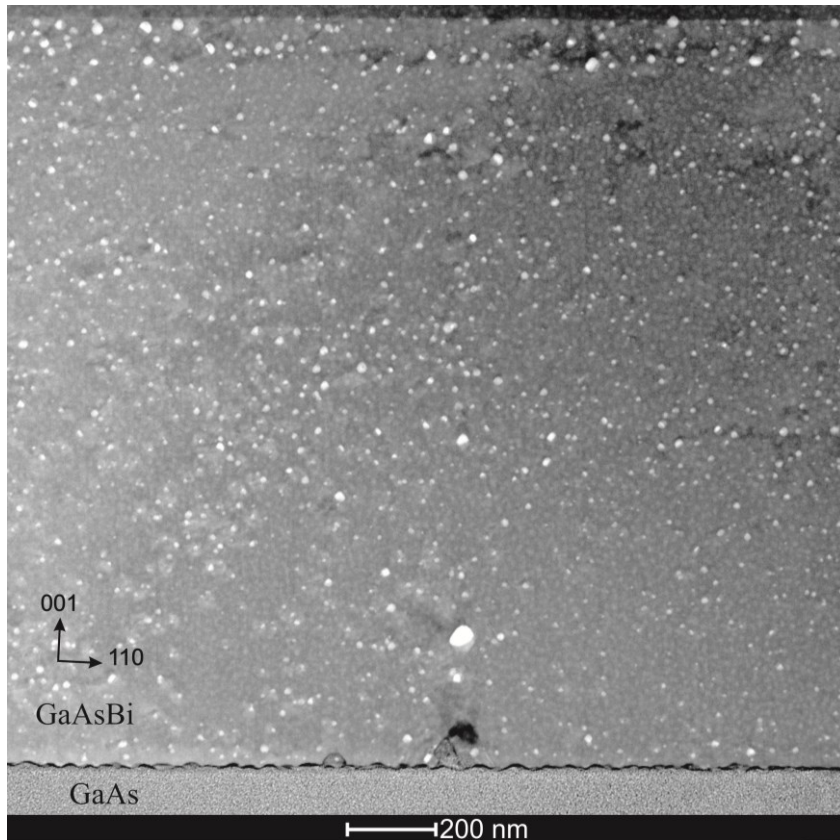
Bi kvantinių taškų dydžio kontrolė buvo tirta matuojant fotoluminescencijos spektrus. 3.19 pav. pateikti B658-750 (su trimis 12 nm ir viena 22 nm GaAsBi QW) ir B730-750 (su dvidešimčia 10 nm GaAsBi QW) fotoluminescencijos spektrai [P2]. Užaugintų bandinių PL spektruose GaAsBi priskiriamų smailių stebėta nebuvo.



3.19 pav. Atkaitintų 750 °C temperatūroje bandinio B658-750 (a), sudaryto iš trijų 10 nm storio ir vienos 20 nm storio GaAsBi/AlAs MQW, ir bandinio B730-750 (b), sudaryto iš dvidešimties 10 nm storio GaAsBi/AlAs MQW, PL spektrai. PL spektrai matuoti 3–300 K temperatūrose [P2].

Šiuos bandinius atkaitinus 750 °C temperatūroje 3 min spektruose išryškėdavo smailė ties ~1,3 eV ir atsiradavo papildomos smailės ties 0,6–1,0 eV. Smailė ties ~1,3 eV priskiriama liuminescencijai iš GaAsBi QW sluoksnio. Papildomai atsiradusios smailės ties 0,6–1,0 eV buvo priskirtos liuminescencijai nuo Bi kvantinių taškų. Ieškant sąryšio tarp stebimų smailių padėčių ir susidarančių Bi kvantinių dydžių, buvo atliktas teorinis modeliavimas, rodantis, kad smailė ties ~0,7 eV galima priskirti ~20 nm dydžio Bi QD, ~0,85 – ~10 nm Bi QD. Smailė ties ~0,97 eV priskiriama dar

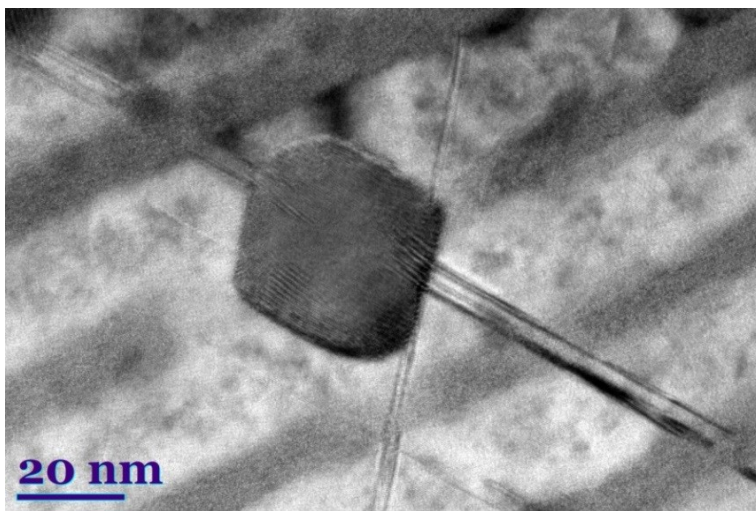
mažesnio skersmens Bi QD, kurių šiuose bandiniuose yra gana didelis kiekis.



3.20 pav. Atkaitinto 750 °C temperatūroje 1,5 μm storio GaAsBi sluoksnio (B346-750) STEM nuotrauka ir susidariusių Bi kvantinių taškų dydžio pasiskirstymas.

Atkaitinant storus GaAsBi sluoksnius, Bi kvantiniai taškai susiformuoja visame sluoksnyje, su didesne jų koncentracija prie bandinio paviršiaus, o bendra kvantinių taškų koncentracija (TEM lamelės storis – 60 nm) yra $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. 3.20 pav. pateikta B346-750 bandinio STEM nuotrauka ir Bi kvantinių taškų skersmens pasiskirstymas.

Nustatyta, kad vidutinis Bi kvantinių taškų dydis yra ~8 nm, o vidutinis kvadratinis nuokrypis yra lygus 3,2 nm. Atkreiptinas dėmesys į nedidelį lokalų maksimumą ties 22–27 nm skersmeniu. Kadangi kvantinio taško yra sferinės formos, jo tūris yra proporcingas skersmens kubui, gana nedideliame kiekyje kvantinių taškų yra sukauptas sąlyginai didelis Bi kiekis (~15%).



3.21 pav. Atkaitintame 650 °C temperatūroje B731-650 bandinio, sudaryto iš 20 periodų GaAsBi/AlAs MQW, susiformavusio didelio Bi kvantinio taško HRTEM nuotrauka. Įstrižos linijos – dislokacijos [111] kryptimis [P4].

Nors didžioji dauguma susidariusių kvantinių taškų yra apriboti kvantinės duobės storio, nedidelė dalis kvantinių taškų (~1%) yra daug didesni. Iš šviesaus lauko TEM nuotraukų analizės tikėtina, kad dažniausiai tokie kvantiniai taškai susiformuoja ties sraigtinėmis dislokacijomis, o ypač dideli susiformuoja (daugiau nei dvigubai storesni nei kvantinės duobės storis) ties dislokacijų susikirtimais (3.21 pav.). Šį faktą galima paaiškinti tuo, kad dislokacijos veikia kaip kanalai Bi difuzijai atkaitinimo metu, nes aplink (~50 nm) tokį kvantinį tašką stebimas mažesnis kitų QD kiekis ne vien toje pačios kvantinėje duobėje, bet ir šalia esančiose kvantinėse duobėse. Vietose, esančiose toliau nuo dislokacijų, kvantinių taškų tankis visose duobėse yra panašus, nes AlAs kvantiniai barjerai ne vien apriboja

susiformuojančio Bi kvantinio taško dydį, bet ir veikia kaip barjerai, sustabdantys Bi difuziją iš bandinio atkaitinimo metu. Bi difuzijos veiksnys yra stebimas ir B346-750 bandinyje, kuriame bandinio paviršiuje Bi kvantinių taškų tankis yra mažesnis nei ties sandūra su GaAs padėklu. Literatūroje taip pat yra aprašyta, kad įvyksta ne vien Bi, bet ir As bei Ga atomų persiskirstymas [50], o tokios [111] krypties dislokacijos buvo stebėtos ir iki aukštatemperatūrio atkaitinimo [42].

Bi kvantinių taškų dydžio statistinės analizės rezultatų apibendrinimas:

- Pademonstruota galimybė keičiant auginimo parametrus (GaAsBi kvantinės duobės storį ir Bi kiekį) galima keisti susidarančių kvantinių taškų vidutinį dydį bei jų tankį.
- RTA atkaitinimo (600-750 °C) metu kvantinėse duobėse bei storuose sluoksniuose susidarančių Bi kvantinių taškų dydžių pasiskirstymo standartinis nuokrypis yra ~30%. MQW atveju dydžio pasiskirstymo standartinis nuokrypis nepriklauso nuo kvantinės duobės storio.
- Keičiant susidarančių Bi kvantinių taškų dydį yra keičiama PL smailės padėtis.

3.7. Geometrinė fazės analizė

Nagrinėjant bandinių HRTEM ir difrakciniu režimu padarytas nuotraukas pastebėta, kad skirtingų sluoksnių (GaAs ir AlAs) gardelės nėra išskiriamos. Dėl šios priežasties buvo panaudota geometrinės fazinės analizės metodika, kurios pagalba galima skaitmeniškai gauti papildomą informaciją. GPA metodika buvo iširtas atkaitintas 650 °C temperatūroje bandinys B731-650, sudarytas iš 20 GaAsBi/AlAs MQW. Jis buvo pasirinktas dėl geriausios kristalografinės bandinio kokybės, nes GPA metodika yra itin jautri bandinio kokybei.

GPA analizė buvo pradama nuo FFT vaizdo maksimumų identifikacijos pagal ryškiausią gardelę (šiuo atveju AlAs), taip patikslinant nuotraukų didinimo kalibraciją. *CrysTBox* programinės įrangos pakete ši kalibracija yra daroma ne pagal vieną tašką, bet pagal visą difrakcinį vaizdą.

Daliai parametrų, pavyzdžiui, tiesioginiam gardelės parametro kitimui, apskaičiuoti pakanka vieno difrakcinio maksimumo, bet siekiant pilnos analizės buvo pasirenkamos dvi nelygiagrečios kristalografinės kryptys. Nors galima pasirinkti bet kurias dvi nelygiagrečias kryptis, bet šiame darbe buvo pasirinktos [002] ir [220] kryptys. Šios kryptys sutapo su bandinio auginimo ir bandinio paviršiaus kryptimis ir jų difrakcinės linijos buvo didelio intensyvumo. Kadangi šios kryptys yra statmenos, pagal jas išskaičiuoti parametrai tarpusavyje yra nepriklausomi.

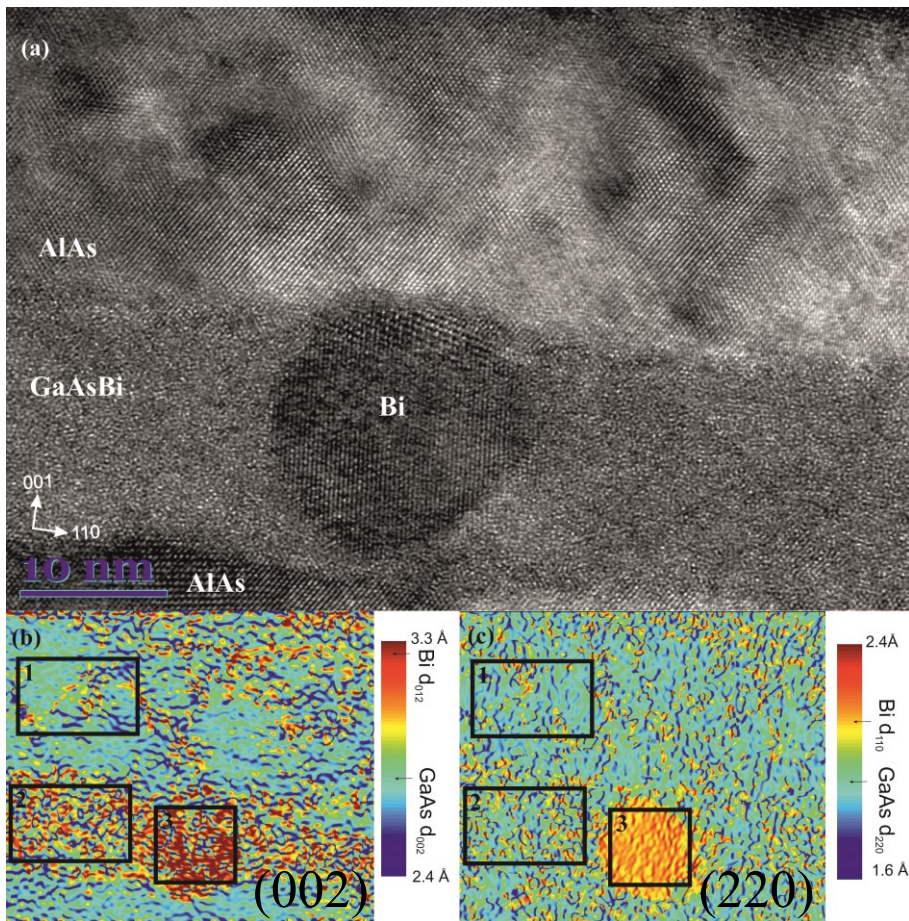
B731-650 bandinio gardelės parametro žemėlapiiai [002] ir [220] kryptimis pateikti 3.22 pav. Papildomai 3.22 pav. b ir c pažymėtos AlAs, GaAsBi ir Bi sritys, kurios buvo naudotos vidutinių gardelės parametro reikšmių skaičiavimui.

[002] (auginimo) kryptimi, ties AlAs sluoksniu (3.22 pav. b-1) vidutinis $d_{002} = 2,85 \text{ \AA}$, o ties GaAsBi sluoksniu (3.22 pav. b-2) vidutinis $d_{002} = 3,00 \text{ \AA}$. Be to, ties Bi kvantiniu tašku (3.22 pav. b-3) vidutinis gardelės parametras dar padidėja ir sutampa su Bi $d_{012} = 3,20 \text{ \AA}$.

[220] kryptimi (bandinio plokštumoje) gardelės parametras yra pastovus AlAs (3.22 pav. c-1) ir GaAsBi (3.22 pav. c-2) sluoksniuose (vidutinis $d_{220} = 2,00 \text{ \AA}$). Bi QD (3.22 pav. c-3) gardelės parametras yra didesnis (vidutinis $d = 2,25 \text{ \AA}$, sutampa su Bi d_{110}). Kadangi bandinio plokštumoje GaAsBi sluoksnio gardelės parametras visiškai sutampa su AlAs gardelės parametru, padaryta išvada, kad GaAsBi sluoksnis yra 100 % įtemptas.

Šie rezultatai buvo papildomai patvirtinti (115) plokštumos XRD atvirkštinės erdvės žemėlapių matavimu (3.23 pav.). Įstriža linija, einanti per GaAs difrakcinį maksimumą ir nulinį tašką Q_x - Q_z koordinatėse, nurodo

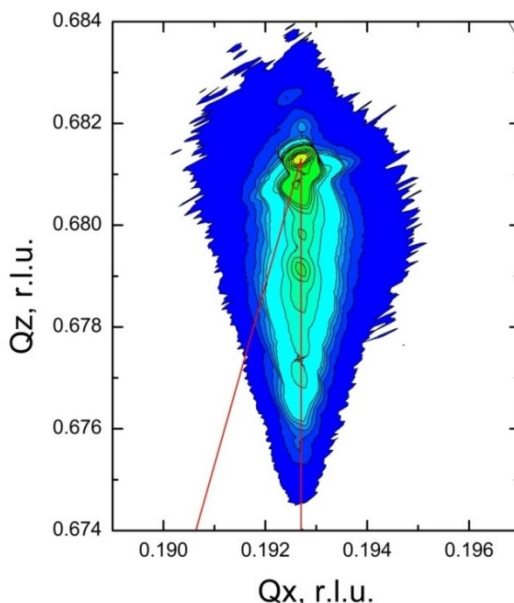
visiškai relaksavusio kubinės gardelės sluoksnio pozicijas, o vertikali linija atitinka bandinio plokštumoje visiškai įtemptą sluoksnį. Šiame žemėlapyje ryškiausiai matoma GaAs smailė (ties $Q_z = 0,681$). Visų kitų bandinį sudarančių sluoksnių (AlAs ir GaAsBi) smailės yra stebimos ties vertikalia linija, vadinasi, visi šie sluoksniai yra įtempti.



3.22 pav. Atkaitinto 650 °C temperatūroje B731-650 bandinio, sudaryto iš 20 GaAsBi/AlAs MQW, vienos kvantinės duobės su Bi QD HRTEM nuotrauka (a) ir d_{002} (b) bei d_{220} (c) gardelės parametro žemėlapiai. Spalvos, atitinkančios literatūroje pateiktus Bi ir GaAs gardelės parametrus pažymėtos rodyklėmis. Gardelės parametro žemėlapuose išskirtos skirtingos AlAs, GaAsBi ir Bi QD sritys, naudotos vidutinių gardelės parametrų skaičiavimams.

Būtina atkreipti dėmesį į tai, kad darbe naudoto TEM didinimo netolygumas (nustatytas 3.2 skyriuje) yra ~1%. Kadangi AlAs ir GaAsBi gardelės konstantos yra 5,662 Å (AlAs) ir 5,8 Å (GaAsBi su 2,1% Bi – nustatyta 3.5 skyriuje iš Furjė transformacijos), atsižvelgiant HRTEM

didinimo netolygumą, įmanoma nustatyti Bi kvantinio taško įtempimų reikšmę tiksliai ~5–10% tikslumu, todėl nustatyta įtempimų vertė gali skirtis nuo reikšmės, nustatytos XRD metodika.



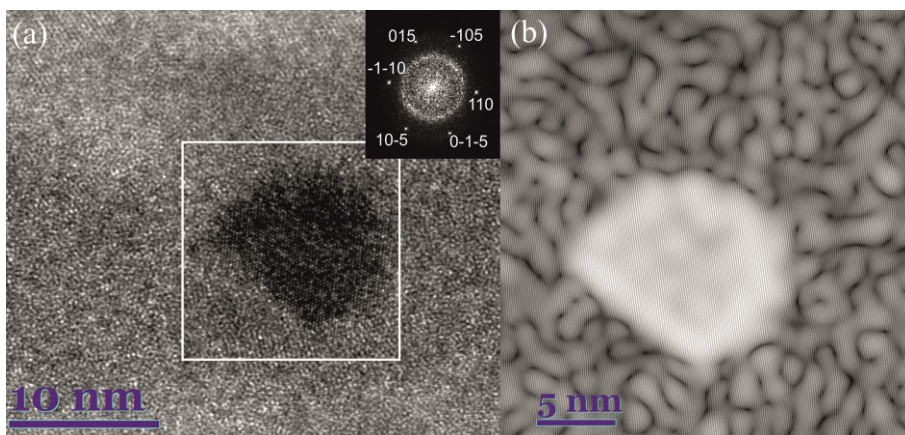
3.23 pav. Atkaitinto 650 °C temperatūroje B731-650 bandinio, sudaryto iš 20 GaAsBi/AlAs MQW, atvirkštinės erdvės žemėlapis ties (115) difrakciniu maksimumu. Statmena linija atitinka visiškai įtemptą sluoksnį AlAs (padėklo) atžvilgiu, o įstriža – visiškai relaksavusį.

Nors XRD yra daug tikslesnė metodika, bet ji nėra tinkama kvantinių taškų, esančių epitaksiniam sluoksnyje, tyrimams, nes kvantinių taškų difrakcinės linijos nėra išskiriamos. Net ir TEM difrakciniu režimu SAD apertūra apribotas tiriamas plotas yra per didelis detaliems Bi QD tyrimams. Vienintelė GPA metodika leidžia tirti kiekvieno atskiro kvantinio taško sandarą.

Įsitikinus, kad GPA metodika gaunami patikimi ir kitais metodais patikrinami rezultatai, ši metodika buvo pritaikyta individualaus Bi kvantinio taško analizei. Didžiausių sunkumų sukėlė analizei tinkamo Bi kvantinio taško suradimas ir jo orientavimas. Kadangi GPA metodika yra skirta nedidelių nukrypimų nuo griežtai periodinių struktūrų analizei, buvo būtina, kad pasirinktas konkretus kvantinis taškas būtų aukštos kristalinės kokybės ir orientuotas taip, kad jo rh-Bi gardelės [102] ir [015] kryptys, atitinkančios stipriausius difrakcinius maksimumus būtų orientuotos elektronų spinduliui statmena kryptimi.

3.24 pav. a pateikta Bi kvantinio taško, susiformavusio 650 °C temperatūroje atkaitintame B731-650 bandinyje, HRTEM nuotrauka. ir sintetinė FFT difraktograma, o 3.24 pav. b – pagal identifikuotus difrakcinius maksimumus [110] kryptimi nufiltruota (angl. *Bragg-filtered*), nuotrauka.

Jau iš Brego nufiltruotos nuotraukos pagal tolygų kontrastą ties kvantiniu tašku aiškiai matyti, kad Bi kvantiniame taške Bi gardelės parametras yra pastovus ir Bi nėra įtemptas. Tokia išvada yra daroma, nes nesutampant pasirinktam Brego filtro ir bandinio srities periodiškumo intervalui, galutiniame vaizde yra matomas netolygus kontrastas (pagal (2.25) ir (2.27) lygtis), vadinasi, šiuo atveju Brego filtras yra suderintas tinkamai.



3.24 pav. Bi kvantinio taško, susiformavusio 650 °C temperatūroje atkaitintame B731-650 bandinyje, sudarytamame iš 20 GaAsBi/AlAs MQW, HRTEM nuotrauka su FFT difraktograma (išnašoje) (a) ir Brego filtru [110] kryptimi nufiltruota HRTEM nuotrauka (b).

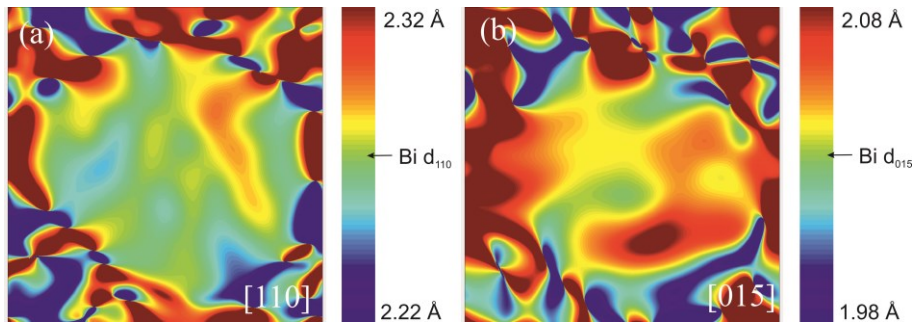
Šios išvados patvirtinimui irgi buvo atlikta GPA analizė, Bi d_{110} ir d_{015} gardelės parametro kitimo žemėlapiai yra pateikti 3.25 pav. Šie žemėlapiai buvo sudaryti analizuojant 3.24 pav. a) pažymėtą plotą. Rodykle nurodytos literatūroje pateikiamos rh-Bi d_{110} ir d_{015} vertės.

Pagal šiuos žemėlapius matyti, kad Bi kvantinio taško gardelės parametras ($d_{110} = 2,27 \text{ \AA}$, $d_{015} = 2,03 \text{ \AA}$) atitinka literatūroje (PDF duomenų bazėje) pateiktą visiškai relaksavusio Bi gardelės parametą (PDF#00-005-0519). Be to, pačiame kvantiniame taške Bi gardelės parametras kinta $\sim 1\%$ ribose, t. y., tiek koks yra mikroskopo vaizdo didinimo netolygumas, vadinasi Bi kvantinis taškas yra visiškai relaksuotas.

Kaip jau minėta literatūrinėje apžvalgoje, duomenų apie Bi QD įtempimus ir struktūrą nėra.

Šie rezultatai kokybiškai sutampa su InBi QD rezultatais: dėl sferinės Bi QD formos įtempimai yra daug mažesni palyginti nei InBi atveju, o nedidelis gardelės parametro lokalus maksimumas (3.25 pav. b) atitinka įtempimų netolygumus InBi kvantiniame taške XY plokštumoje [55].

Detalesnę tokių kvantinių darinių struktūrinę analizę apsunkina TEM vaizdo sistemos didinimo netolygumas, kuris yra tos pačios eilės dydis, kaip ir kvantinio taško įtempimai, o taip pat itin trūksta publikuotų tokių struktūrų modeliavimo rezultatų.



3.25 pav. Bi kvantinio taško gardelės parametro kitimas [110] (a) ir [015] (b) kryptimis. Gardelės parametro žemėlapiai suformuoti iš 3.24 pav. a pažymėto ploto. Spalvos, atitinkančios literatūroje pateiktus Bi gardelės parametrus pažymėtos rodyklėmis.

Išvadą, kad Bi kvantiniai taškai yra neįtempti, papildomai netiesiogiai patvirtina ankstesnė išvada, kad Bi kvantiniai taškai yra atsitiktinės orientacijos, nes, kai kvantinis taškas yra orientuotas atsitiktinai matricos atžvilgiu, sąveika tarp matricos ir kvantinio taško yra daug silpnesnė nei orientuoto kvantinio taško atveju.

Geometrinės fazės analizės rezultatų apibendrinimas:

- GaAsBi sluoksnio GaAsBi/AlAs MQW struktūroje gardelės parametras d_{220} sutampa su d_{220} AlAs gardelės parametru, o augimo kryptimi d_{002} GaAsBi yra didesnis už d_{002} AlAs, vadinasi, GaAsBi sluoksniai GaAsBi/AlAs MQW struktūroje yra įtempti. Šie rezultatai yra patvirtinti matuojant XRD atvirkštinės erdvės žemėlapius.
- Bi kvantiniai taškai yra visiškai relaksavę.
- Tiriant Bi kvantinių taškų įtempimus nustatyta darbui naudoto TEM GPA metodikos riba: nustatyta 1% Bi gardelės parametro kitimo vertė kvantiniame taške atitinka mikroskopo vaizdo didinimo netolygumo vertę.

IŠVADOS

1. Aukštatemperatūrio (600–750 °C) atkaitinimo metu Bi koncentracija $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniuose sumažėja nuo $x \sim 0,06$ – $0,08$ iki $x \sim 0,02$, o Bi perteklius pereina į kvantinius taškus, sudarytus iš gryno Bi. Bendras Bi kiekis $\text{GaAsBi}/\text{AlAs}$ struktūroje atkaitinimo metu nepasikeičia.
2. AlAs sluoksniai efektyviai veikia kaip difuziją stabdantys sluoksniai. Šiam efektui pasiekti pakanka ir 3,5 nm storio AlAs sluoksnio.
3. AlAs ir GaAs bei GaAsBi sluoksniai, nepaisant žemos auginimo temperatūros, auga epitaksiniai ant GaAs padėklo.
4. RTA atkaitinimo (600–750 °C) metu sluoksnio kristališkumas padidėja, o GaAsBi kvantinėje duobėje susiformuoja rh-Bi fazės (PDF#00-005-0519) kvantiniai taškai.
5. GaAsBi/AlAs daugybinių kvantinių duobių struktūrose ir storuose GaAsBi sluoksniuose susiformavę Bi kvantiniai taškai yra orientuoti atsitiktinai.
6. Pademonstruota galimybė keičiant auginimo parametrus (GaAsBi kvantinės duobės storį ir Bi kiekį) keisti aukštatemperatūrio atkaitinimo metu susidarantių kvantinių taškų vidutinį dydį bei jų tankį.
7. Aukštatemperatūrio (600–750 °C) atkaitinimo metu kvantinėse duobėse bei storuose sluoksniuose susidarantių Bi kvantinių taškų dydžių pasiskirstymo standartinis nuokrypis yra ~30%. MQW atveju dydžio pasiskirstymo standartinis nuokrypis nepriklauso nuo kvantinės duobės storio.
8. Pademonstruota galimybė viename bandinyje suformuoti skirtingų dydžių Bi kvantinius taškus auginant skirtingų storių GaAsBi kvantinių duobių sluoksnius.
9. GaAsBi sluoksnio $\text{GaAsBi}/\text{AlAs}$ MQW struktūroje gardelės parametras d_{220} sutampa su d_{220} AlAs gardelės parametru, o augimo kryptimi d_{002} GaAsBi yra didesnis už d_{002} AlAs, vadinasi, GaAsBi sluoksniai $\text{GaAsBi}/\text{AlAs}$ MQW struktūroje yra įtempti. Šie rezultatai yra patvirtinti matuojant XRD atvirkštinės erdvės žemėlapius.
10. Bi kvantiniai taškai yra visiškai relaksavę.

Introduction

Nanotechnologies have already become part of everyday life for many people. Scaling devices that are capable of performing more functions requires new technological challenges, so nanotechnology based solutions are of necessity.

Engineering of such nanoscale size features requires analytical tools, capable of characterizing such features. Transmission electron microscopy (TEM) is very powerful tool for investigating internal structure of various samples. Only few other analytical methods can provide information of structure of nanometer-sized features – atomic force and scanning tunneling microscopy, X-Ray diffractometry, X-Ray photoelectron and Auger spectroscopy, although each of them has its limitations. Atomic force and scanning tunneling microscopy provides only surface morphology information, while X-Ray photoelectron and Auger spectroscopy does not reach atomic spatial resolution. From this point of view, TEM is unique, because it provides both atomic resolution images (and structural information) and elemental information.

Devices based on A^{III}B^V group semiconductors have been used for a long time, but diluted bismide compounds (mostly due to complicated synthesis) were only scarcely investigated.

Bismuth, being the heaviest non-radioactive group V element, also exhibit some unique properties – introduction even a small amount of Bi in A^{III}B^V structure significantly reduces energy bandgap, increases spin-orbital splitting and E_g of these compounds is much less dependent on temperature [1]. Because the fact that Bismuth's atomic radius is much larger than that of other group V elements, Bi incorporation into GaAs lattice causes high deformation of host lattice, growth of GaAsBi layers is challenging. GaAsBi layers generally are not of high crystalline quality because of unusual growth conditions. Despite this, there are already first devices demonstrated, like 1.23 μm wavelength LED [2], and 1.045 μm [3], 1.060 μm [4] or 1.142 μm [5] wavelength laser structures, femtosecond laser activated THz radiation emitters and detectors [6], or mid IR range detectors [7] being reported.

In order to achieve a technologically important 1.55 μm wavelength, about 10% of Bi has to be introduced in GaAs system, which is technologically complicated. Because of high lattice deformation and Bi

tendency to segregate, bismide layers usually contain large number of crystalline defects, like excess Bi forms droplets on the sample's surface or random clusters in the GaAsBi layer. These samples could not be used for device manufacturing and the effort was put to minimizing the number of these defects. On the other hand, after noticing that these Bi quantum dots creates additional onset on photoluminescence spectra at wavelength range of 1.3–1.55 μm , suggested the idea that if there is a way to control the size of these QDs technologically, this could lead to more efficient devices. First it was demonstrated by FTMC (CPST) group [10].

There are already 1.3 μm and 1.55 μm wavelength laser structures reported based on InAs quantum dot structures. These quantum dots (in contrast to Bi QD ones) are formed by *Stranski-Krastanow* growth mode, where the size of formed QD's depends on lattice mismatch between different materials. In this case, changing the size of QDs formed is difficult. Bi QD formation by phase segregation during annealing allows simple technological route of controlling the size of such quantum dots.

Growth and characterization of diluted bismide layers and structures are carried on only a few scientific groups in the world, and only part of them investigates the internal structure (especially of Bi quantum dots) by transmission electron microscopy, so there are a few papers on detailed structure of these layers. This work was mainly devoted to investigate the internal structure of Bi quantum dots, formed in GaAsBi or GaAsBi/AlAs structures.

Main goal

Complex characterization of elemental and phase structure of MBE grown GaAsBi layers and GaAsBi/AlAs multiple quantum well by Transmission electron microscopy and determination of peculiarities of Bi quantum dots formation under high temperature (650–750 °C) treatment.

Objectives

- To determine the structure and elemental composition of MBE grown GaAsBi layers and GaAsBi/AlAs MQWs.
- To identify the phase structure and elemental composition of Bi quantum dots formed during high temperature (650–750 °C) annealing.
- To investigate changes of structure of GaAsBi layers and GaAsBi/AlAs multiple quantum well structure during high temperature (650–750 °C) annealing.
- To measure strain of individual GaAsBi layer and individual Bi quantum dot.

Scientific novelty

- The elemental and phase composition of Bi quantum dots formed in GaAsBi quantum well under high temperature treatment was determined firstly. Also it was evidenced, that Bi-QDs are oriented randomly and no coherence to GaAsBi quantum well was observed
- For the first time the strain of individual GaAsBi quantum well and individual Bi quantum dot was evaluated. Bi quantum dots in GaAsBi/AlAs MQW structure, agglomerated under thermal treatment at high temperature (650–750 °C), are fully relaxed, while GaAsBi QW layer is strained in respect to AlAs barrier.

Statements presented for defense

- The size-controlled Bi QDs formation appears under high temperature (650–750 °C) conditions treating MBE-grown GaAsBi/AlAs MQW structures. The size of Bi quantum dot can be defined by thickness of GaAsBi QW layer.
- Bi QDs agglomerated through phase separation during the high temperature annealing (650–750 °C) of GaAsBi/AlAs MQW structure, consist of pure rh-Bi phase. Bi quantum dots are not coherent to GaAsBi quantum well.
- Bi quantum dots are fully relaxed in GaAsBi QW, while GaAsBi layer is strained in respect to AlAs.

Contribution of the author

- All TEM measurements, tuning and calibration was done by the author.
- All TEM result analysis – including TEM diffractogram and HRTEM FFT transform indexing, Geometric phase analysis (GPA), and the analysis of results obtained from different TEM modes, was accomplished by the author.
- Results of this work are published as 4 scientific publications in peer-reviewed journals. HAADF STEM and EDX analysis of GaAsBi/AlAs MQW and Bi QDs are presented in publications [P1] and [P2]. The section of publication [P3] discussing on HRTEM FFT analysis of structural changes in GaAsBi/AlAs was prepared by author. Publication [P4] is devoted to complex TEM analysis, HRTEM FFT, HAADF STEM, EDX and GPA. The peculiarities of Bi QD size, composition, orientation and distribution are presented.

1. Literature review

Diluted bismides, such as GaAsBi has been extensively investigated, as this approach promised greater advantages in the realization of more convenient mid and near IR devices due to its unique properties. The coexistence of faster band gap reduction and a strong increase in spin-orbit splitting energy with an increase in Bi concentration is few of them. However, the realization of practical devices is hindered due to several critical issues associated with the synthesis of high quality GaAsBi samples [31]. The equilibrium techniques allows only a very tiny amount of Bi to be incorporated into GaAs lattice, so the non-equilibrium techniques (like MBE or MOCVD) has to be used instead. This is challenging because of low electronegativity and large ion size of Bi in comparison with As, so rather different growth conditions has to be used.

Low growth temperature and Ga/As flux ration close to unity leads to appearance of various defects in the sample, to begin with metallic Bi and/or Ga droplets on the surface (if III/V ratio is not correct), large amount of point defects (due to low growth temperature) and Bi clustering effect. Although Bi clustering was believed to have negative impact on quality of the sample, *Butkutė et al.* [10] has offered a quite unusual way to transform clusters into QDs by growing GaAsBi/AlAs QW structure at low temperature (in order have high Bi concentration), and post-growth annealing at high-temperature. Furthermore, it was found that Bi out-diffusion during annealing can be blocked by AlAs barriers and allows to control the size of formed Bi QDs. This approach opens new possibility for growth of high-density size-controlled QD arrays in controllable manner.

Various TEM methods are reported to be used in characterizing the features in the GaAsBi (and other diluted bismides), but the data is scarce and very fragmented. Several authors has already identified Bi cluster to consist of rh-Bi phase [44][50], but there is still no clear agreement on cluster orientation [44][46][50]. Also there is no published simulation data on Bi QDs structure in GaAsBi or GaAs matrix.

2. Experimental

2.1. Growth and characterization of samples, presented in this work

Table 1 Growth and post-growth annealing conditions of samples, investigated in the work.

Sample	Structure	Bi conc. % (XRD)	T _{growth} , °C	T _{anneal} , °C
B346-750	1,5 μm GaAsBi	8,7 %	330 °C (MBE)	750 °C
B693	100 nm n-GaAs + 420 nm GaAsBi + 55 nm p-GaAs	5,1 %	GaAsBi (MBE) – 360 °C, GaAs (MBE) – 600 °C	–
B675	70 nm AlAs + 20 nm GaAsBi + 20 nm AlAs	3 %	GaAsBi (MBE) – 200 °C, AlAs (MEE) – 200 °C	–
B675-750	70 nm AlAs + 20 nm GaAsBi + 20 nm AlAs	1,2 %	GaAsBi (MBE) – 200 °C, AlAs (MEE) – 200 °C	750 °C
B658	(10 nm GaAsBi / 20 nm AlAs) x 3 + 20 nm GaAsBi / 20 nm AlAs	6,5 %	GaAsBi (MBE) – 330 °C, AlAs (MEE) – 330 °C	–
B658-750	(10 nm GaAsBi / 20 nm AlAs) x 3 + 20 nm GaAsBi / 20 nm AlAs	2,1 %	GaAsBi (MBE) – 330 °C, AlAs (MEE) – 330 °C	750 °C
B730	(10 nm GaAsBi / 3,5 nm AlAs) x 20	2,8 %	GaAsBi (MBE) – 330 °C, AlAs (MEE) – 330 °C	–
B730-750	(10 nm GaAsBi / 3,5 nm AlAs) x 20	2,8 %	GaAsBi (MBE) – 330 °C, AlAs (MEE) – 330 °C	750 °C
B730-600	(10 nm GaAsBi / 3,5 nm AlAs) x 20	2,8 %	GaAsBi (MBE) – 330 °C, AlAs (MEE) – 330 °C	600 °C
B730-650	(10 nm GaAsBi / 3,5 nm AlAs) x 20	2,8 %	GaAsBi (MBE) – 330 °C, AlAs (MEE) – 330 °C	650 °C
B730-700	(10 nm GaAsBi / 3,5 nm AlAs) x 20	2,8 %	GaAsBi (MBE) – 330 °C, AlAs (MEE) – 330 °C	700 °C
B731	(10 nm GaAsBi / 20 nm AlAs) x 20	7 %	GaAsBi (MBE) – 330 °C, AlAs (MEE) – 330 °C	–
B731-650	(10 nm GaAsBi / 20 nm AlAs) x 20	2 %	GaAsBi (MBE) – 330 °C, AlAs (MEE) – 330 °C	650 °C
B633-750	(4,5 nm GaAsBi / 20 nm AlAs) x 5	3 %	GaAsBi (MBE) – 200 °C, AlAs (MBE) – 600 °C	750 °C

All layers studied in this work were grown using SVT-A (USA) molecular beam epitaxy (MBE) device. They were grown on ¼ 2“ semi-insulating GaAs (100) substrates that were specially prepared prior deposition by removing naturally occurring oxides of Ga₂O₃ and As₂O₃. Samples were grown by conventional MBE and migration enhanced epitaxy (MEE) modes. The latter mode allowed deposition of high crystalline quality

AlAs and GaAsBi layers at very low (even 200 °C) substrate temperatures due to enhanced migration of Al and Ga atoms during growth.

The samples investigated in this work were 1.5 μm thick GaAsBi layer, p-i-n p-GaAs – i-GaAsBi n-GaAs structure and GaAsBi/AlAs MQW structures. Post-grow annealing of was performed in the range of temperatures from 600 °C to 750 °C. Growth and post-growth annealing conditions of samples, investigated in the work are summarized in Table 1.

The structural and optical properties of the samples were analyzed by various methods, including photoluminescence spectra measurement, high-resolution X-Ray diffraction and Raman spectroscopy. All these methods provided additional structural information, that supported conclusions drawn in this work or was used also as calibration standards.

2.2. TEM modes used for analysis

Various TEM modes were used for sample analysis, the main of them being conventional bright-field imaging, high-resolution TEM, parallel beam diffraction, high-angle annular dark-field scanning TEM (HAADF STEM) with energy dispersive X-Ray spectroscopy (EDX) mapping. Geometrical phase analysis (GPA) technique was also involved in strain analysis of GaAsBi/AlAs MQW layers. GPA results were obtained by analyzing HRTEM micrographs. All TEM work was done by *FEI Tecnai G20* TEM with variable accelerating voltage up to 200 kV. It was equipped with 16MPix CCD camera (*Gatan Orius*), HAADF STEM detector (*Fishione 3000*) and EDX spectrometer with 30 mm² active area Si-Li detector (*EDAX*). Focused ion beam (FIB) prepared was mounted onto low background double-tilt specimen holder, that allowed tilting the specimen in two perpendicular direction by ±30°, thus allowing precise orienting to sample's zone axis. TEM micrographs were taken using manufacturer provided software, while advanced GPA analysis was carried by *CrystTBox* software package [77].

TEM samples were prepared by dual-beam FIB by thinning selected area of interest using Ga⁺ ion source.

3. Results and discussion

3.1. Results reliability and calibration

In order to get quantitatively accurate data, certain measures were taken for calibration of TEM and spectrometer. First of all, for intermediate magnification range (up to 20 000x) manufacturer supplied cross-grating (2160 mm^{-1}) was used.

Diffraction mode was calibrated by measuring distance between diffraction peaks of GaAs substrate. Unfortunately, this approach provides only rough calibration, so in every diffraction micrograph, fine tuning was done by using substrate diffraction peaks.

For high magnification, calibration was done by irradiating sample's substrate areas (GaAs in this case) and measuring the distance between maxima in Fourier transform. Lens distortions were also measured using Geometric Phase Analysis approach according to [87]. Local magnification variation was determined to be less than 1%, except very corners of micrograph, where magnification variation reaches $\sim 2\%$.

Energy resolution of EDX spectrometer was calibrated by self-made Al/Cu sample by measuring Cu-K α and Al-K α peak positions; after calibration peaks positions were within 50 eV. For elemental quantification, *Cliff-Lorimer* approach was used [95]. Although there were a set of *Cliff-Lorimer* factors included in supplied software [99], and also there are reported values in literature [96][97], they all provide a large discrepancy in values. Because using MBE very precisely monitored epitaxial structures can be grown, several specially grown samples were used for individual calibration. As analysis volume in TEM EDX is very small, one sample with different layers served as a standard for calibration, thus ensuring the same condition for all elements. Substrates of GaAs (and InP) were used as a standards for $k_{\text{Ga/As}}$ (and $k_{\text{In/P}}$) ratios (as they are monocrystalline), AlAs layer served as a standard for $k_{\text{Al/As}}$ ratio, while InGaAs and GaAsBi layers were used for determination of $k_{\text{In/As}}$ and $k_{\text{Bi/As}}$ ratios. InGaAs and GaAsBi concentrations were determined by high resolution X-Ray diffraction. In this work, for In – L lines, for Bi – M lines, for other elements – K lines were used.

3.2. Thickness determination of TEM lamellae

Samples thicknesses was determined by several independent methods, including modified contamination line method (as samples were epitaxially

grown on epi-ready substrates with 0° tilt, boundary between GaAs and protective Pt layer was used as reference line) and using convergent beam electron diffraction (CBED) diffraction pattern analysis. For sample B731-650, CBED diffraction pattern analysis provided thickness of 65 nm, while contamination line method – 59 nm (Figure 1). Although determined thickness varies, but both methods provides reasonable accuracy within 10%, as this value was used for Bi QDs density calculations only.

For all samples presented in this work, their thicknesses were in range of 50–70 nm (as expected during FIB sample preparation).

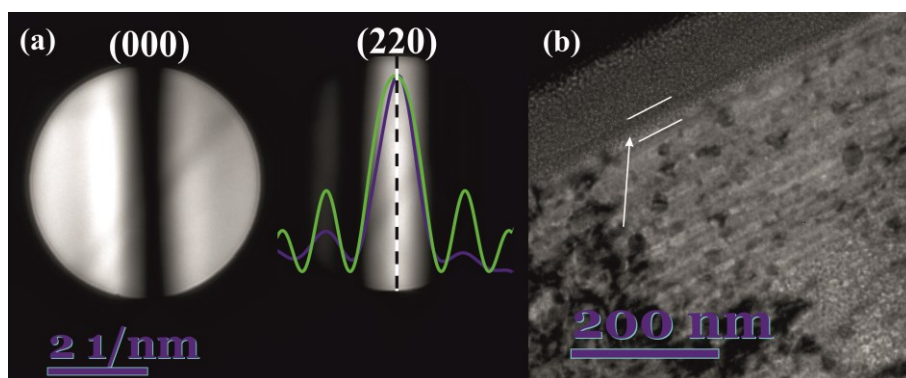


Figure 1. TEM lamella thickness measurement using CBED diffraction pattern analysis (a) and by tilting the sample by 30° (b). Sample thickness was determined by modeling (green line) changes in CBED intensity profile (purple line) of (220) diffraction maxima. By tilting the sample, thickness was determined by spread of Pt/AlAs boundary (arrowed).

3.3. Determination of elemental composition of Bi QDs

Elemental analysis of grown samples was performed by obtaining EDX elemental maps. Figure 2 represents STEM images of as-grown (a) and annealed at 650°C (b) samples, consisting of 20 periods of 10 nm-thick $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ QW and 20 nm-thick AlAs barriers. EDX mapping of selected area shows elemental distributions of Al, Ga, Bi and As in the respective layers. The evaluated Bi concentration of an as-grown sample (Figure 2 a) in quantum well regions is ~ 3 at. % ($x \sim 0.06$). EDX maps of annealed sample clearly show Bi accumulation to NPs inside the quantum wells, while Al and Ga concentrations do not change (Figure 2 b). Bi concentration in QW area reduces to ~ 1.0 at. % ($x \sim 0.02$), while in nanoparticles it reaches ~ 15 at. %. Taking into account sample thickness and size of Bi NPs one can suppose that these NPs are composed solely of Bi atoms. Furthermore, the amount of Bi obtained by integrating over an analysis area does not change after

annealing (in contrast to GaAsBi/GaAs MQW structures [46]), thus indicating that AlAs layer, even being as thin as 3.5 nm serves as out-diffusion blocking layer [P4].

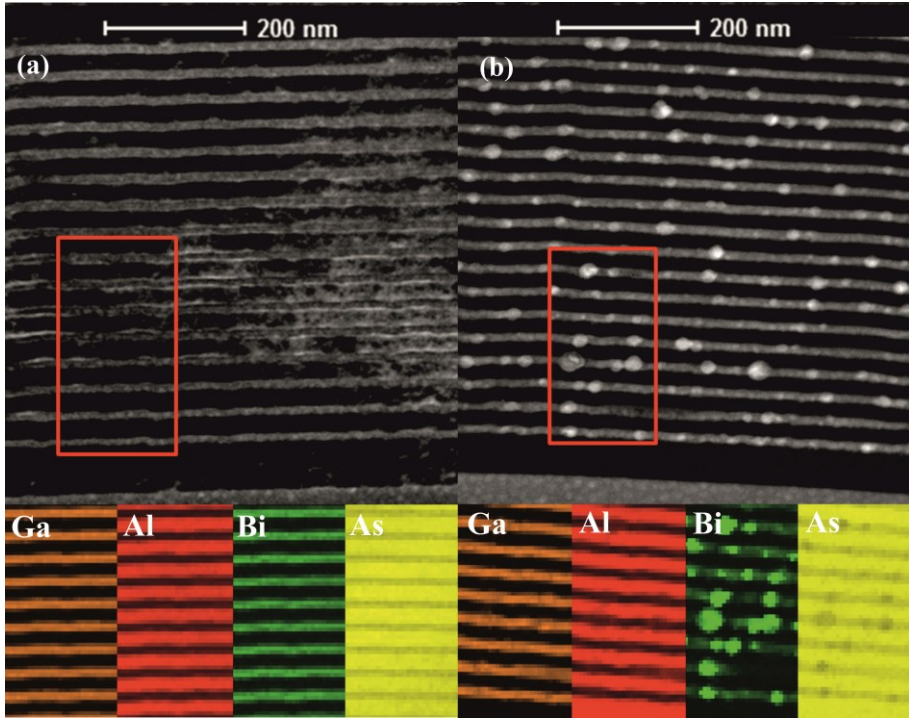


Figure 2. HAADF STEM micrograph and EDX elemental maps of as-grown B731 (a) and annealed at 650 °C B731-650 (b) samples, consisting of 20 periods of GaAsBi/AlAs MQW [P4]

In all sample areas (both in as-grown and annealed) III/V ratio must be 1:1 (as MBE grown samples are of high crystalline quality). By using supplier provided and given in literature *Cliff-Lorimer* factors, average III/V ratio determined in the samples was 45 ± 2 at. %, while when using individual calibration described in section 3.1, the determined III/V ratio for all samples was 50 ± 2 at. %. This change was mainly caused by improper for investigated system Bi-M *Cliff-Lorimer* factor (smaller by 2 times) in supplied software.

Bi concentration was also determined by XRD by measuring ω -2 θ scans of (004) reflections. It was found that in the as-grown sample Bi concentration in GaAs_{1-x}Bi_x QW is $x \sim 7.2$ % Bi, while in the annealed GaAs_{1-x}Bi_x QW Bi contents is $x \sim 1.5$ % Bi, showing a good agreement with the EDX results. Note that XRD measures the amount of Bi in GaAs_{1-x}Bi_x

phase only, while Bi that is in the QDs was not observed by this method because of low absolute concentration and random orientation of rhombohedral Bi phase in the sample.

3.4. Crystalline structure of GaAsBi MQW and Bi QD

Phase structure of samples was investigated by analyzing HRTEM and TEM diffraction micrographs. This method allows analyzing the structure of separate layer or individual QD, in contrast with HRXRD, where an averaged data of a large sample area (several mm²) could be obtained.

Figure 3 represents HRTEM micrograph of as-grown at low temperature of 200 °C and annealed at 750 °C GaAsBi/AlAs SQW structures. It is clearly seen that even at low temperature migration enhanced epitaxy (MEE) growth mode established conditions under which epitaxial layer growth is performing [P3]. After annealing at 750 °C for 180 s (sample B675-750), crystallinity, as expected, increases. This fact is confirmed by more pronounced fast Fourier transform (FFT) as not only (001), but also (110) reflexes are visible.

Annealing of samples, consisting of GaAsBi/AlAs MQW structure, at temperatures above 600 °C leads to appearance of nanometer-size Bi quantum dots. Figure 4 shows high-resolution TEM micrograph of such individual Bi QD, formed in sample B658-750. Sample contains three 10 nm-thick and one 20 nm-thick GaAsBi QWs, annealed at 750 °C. The micrograph was taken along [110] zone axis of the host AlAs lattice. High crystalline quality of AlAs barrier layers can be seen as well as crystalline Bi nanoparticles. FFT transformation of a selected area reveals three sets of different lattices in the sample which correspond to zinc blende AlAs ($a = 5.66 \text{ \AA}$, PDF#01-071-4780), rhombohedral Bi ($a = 4.533 \text{ \AA}$, $c = 11.797 \text{ \AA}$, PDF#00-005-0519) and cubic F-43m lattice ($a = 5.8 \text{ \AA}$) attributed to GaAsBi.

Analysis of the Raman spectra of the annealed samples evidenced the appearance of two low-frequency bands at 72 and 96 cm⁻¹ that are characteristic to phonon modes of the crystalline bismuth, which was interpreted as a proof that the nanocrystals appearing in the samples after their annealing mainly consist of Bi [P2].

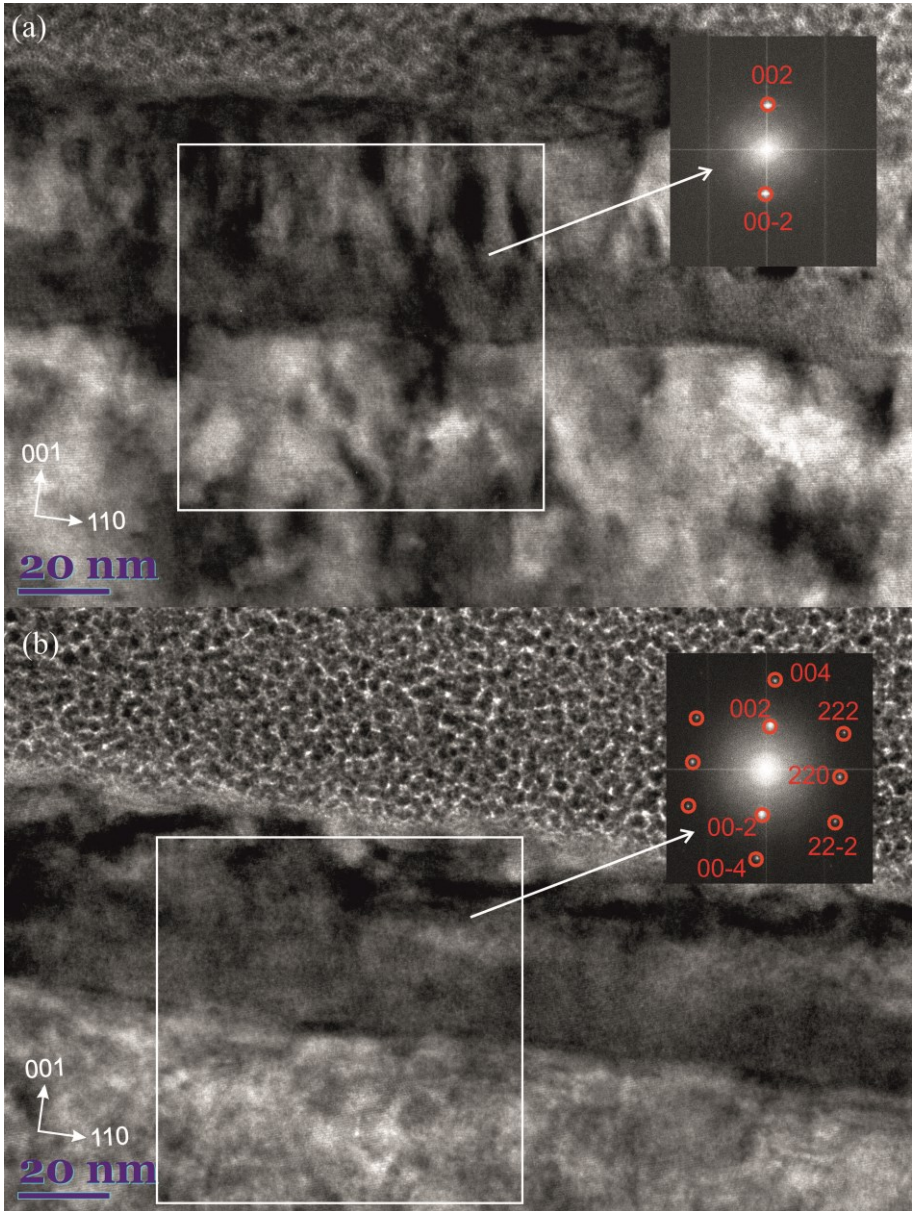


Figure 3. HRTEM micrographs of as-grown B675 and annealed at 750 °C B675-750 samples, consisting of GaAsBi/AlAs SQW.

Then attention was drawn to orientation of these Bi QDs. Figure 5 shows FFTs of several Bi QDs with assigned Bi and AlAs diffraction reflexes, that were formed in annealed at 650 °C sample B731-650, consisting of 20 GaAsBi/AlAs QW. AlAs orientation is the same for all FFTs and serves as a reference for determination of orientation of Bi QDs. From FFT transforms one can clearly see that different Bi QDs are oriented randomly and no preferred crystallographic relationship with respect to AlAs was indicated. There were also a large number of Bi QDs that were highly misoriented from the imaging zone-axis of AlAs, also indicating random orientation of each individual QD.

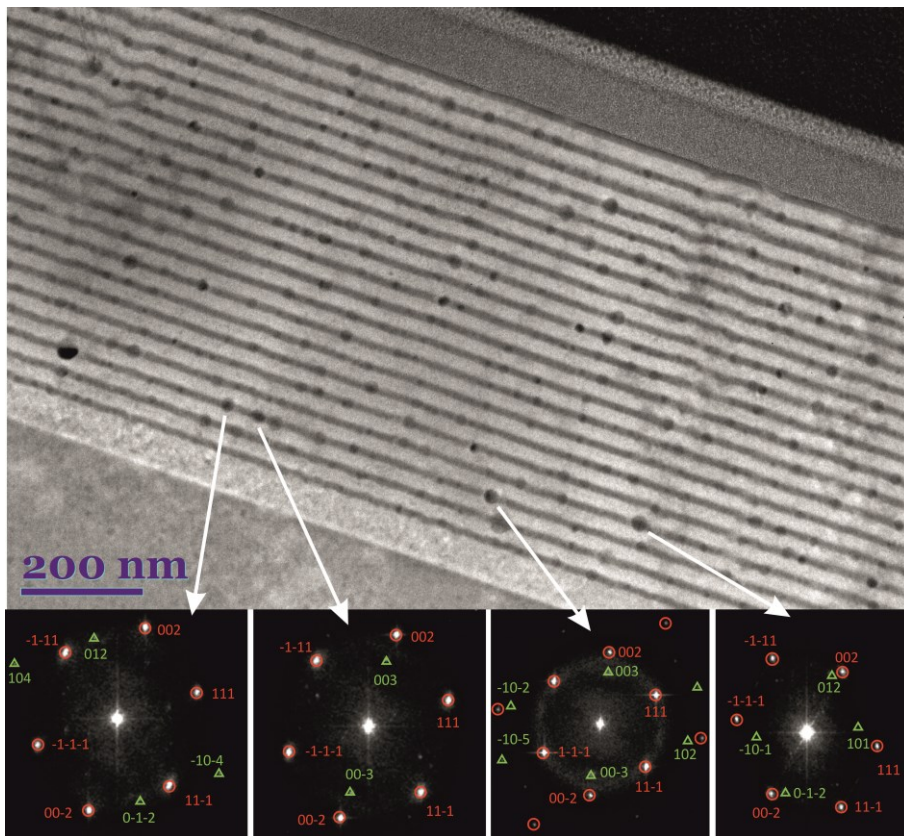


Figure 5. Fast Fourier transforms and HAADF STEM micrograph of individual Bi QDs, formed in annealed at 650 °C temperature sample B731-650, consisting of 20 GaAsBi/AlAs QW. Red circles correspond to host AlAs lattice, while green triangles – to rh-Bi lattice.

As MQW structure in sample B731-650 is about 1 μm thick, it is also possible to use selected area diffraction approach (that is limited by the

smallest aperture). In this case diffraction pattern shown on Figure 6 a) was recorded from a large number of Bi QDs (Figure 6 b). Bright spots correspond to GaAs and AlAs lattices (they are indistinguishable due to small lattice constant difference), while two dim circles at 3.0 nm^{-1} and 4.9 nm^{-1} (dotted) corresponds to most intensive rh-Bi (110) and (012) diffraction peaks. This ring-shape feature also confirms that these QDs are oriented randomly.

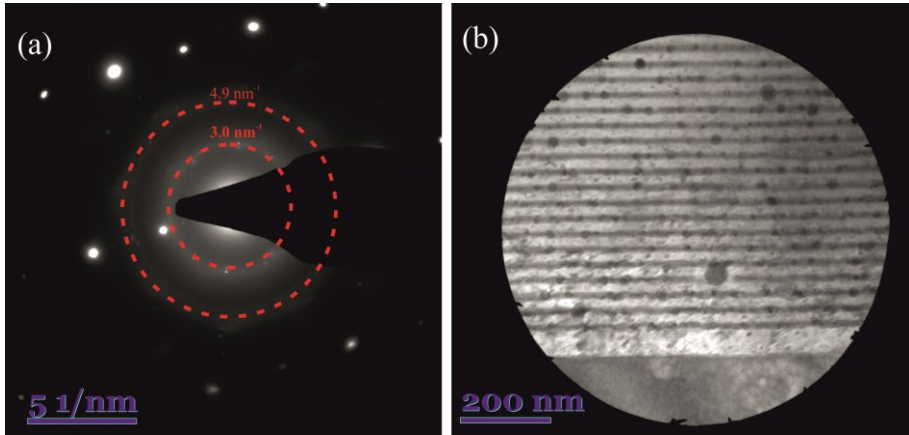


Figure 6. Diffraction pattern (a) and aperture-limited micrograph of annealed at $650 \text{ }^\circ\text{C}$ temperature sample B731-650, consisting of 20 GaAsBi/AlAs MQW. Dashed line correspond to most intensive rh-Bi diffraction maxima – (110) and (012).

The other samples, including thick GaAsBi layer (B346-750) also show random orientation of Bi QDs. There is still no clear agreement in literature on Bi QD orientation [44][46].

3.5. Size distribution of Bi QD

The optimization of annealing temperature and formation of Bi QDs was carried out by calculating the statistics of formed Bi QDs. HAADF STEM micrographs for sample B730, consisting of 20 GaAsBi/AlAs QW, annealed at temperatures from 600 to $750 \text{ }^\circ\text{C}$., are given in Figure 7. Optimal annealing temperature determined by photoluminescence (PL) spectra measurement was to be $750 \text{ }^\circ\text{C}$ [P4]. TEM results partially supports this conclusion, as lower temperatures (up to $650 \text{ }^\circ\text{C}$) lead to lower number of Bi QDs formed, while annealing at $750 \text{ }^\circ\text{C}$ partially destroys MQW structure, but this change in structure has only a small impact on PL performance.

Other researcher also report similar optimal annealing temperature range [43].

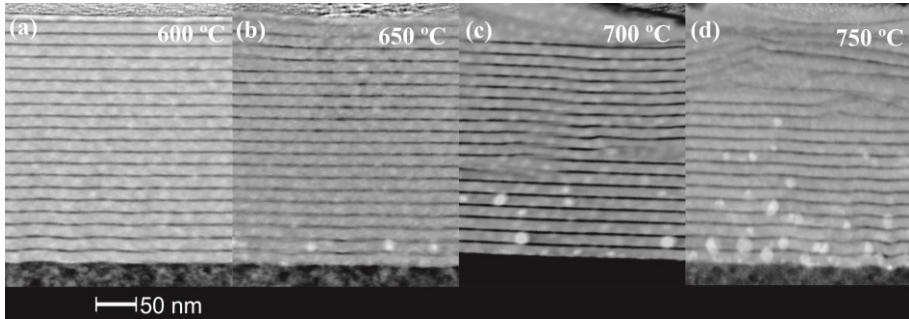


Figure 7. HAADF STEM micrographs of sample B730, consisting of 20 GaAsBi/AlAs QW, annealed at different temperatures – B730-600 (600 °C) (a), B730-650 (650 °C) (b), B730-700 (700 °C) (c) and B730-750 (750 °C) (d).

HAADF STEM micrographs in Figure 8 show annealed at 650 °C temperature sample B731-650, consisting of 20 GaAsBi/AlAs QW. The latter temperature was selected as higher temperatures lead to destruction of QW structure, while lower temperatures produce lower density of QDs. An obvious correlation between the size of NPs and the width of QW layers can be traced in the image. The determined median QD size is 11 nm with standard deviation of QD size distribution to be 3.2 nm.

All investigated MQW samples show the similar features. The median QD size correspond to quantum well thickness, even for sample B658-750, where two sets of Bi QDs that correspond to QW thickness (~12 nm diameter Bi QDs in 10 nm thick GaAsBi QWs and ~22 nm diameter Bi QDs in 20 nm GaAsBi QW) were formed. The deviation of Bi QD size distribution is about 30% of median QD size.

Taking into consideration TEM lamella thickness of 60 nm, QD areal density in sample B731-650 in a single QW is in average $2.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. The determined density for Bi QDs is several times higher than in MOCVD-grown GaAsBi/GaAs MQW [46] and comparable to other composition QDs in GaAs system ($1.26 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ for InAs-QD/GaAsBi [102], $4.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ for InAs-QD/GaAsSb [103] and $2.9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ for InAs-QD/GaAs[103]).

During annealing of 1.5 μm -thick GaAsBi sample B346-750, Bi QDs forms in the whole sample, with the maximum density of QD in the vicinity of sample surface. Total QD density is $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

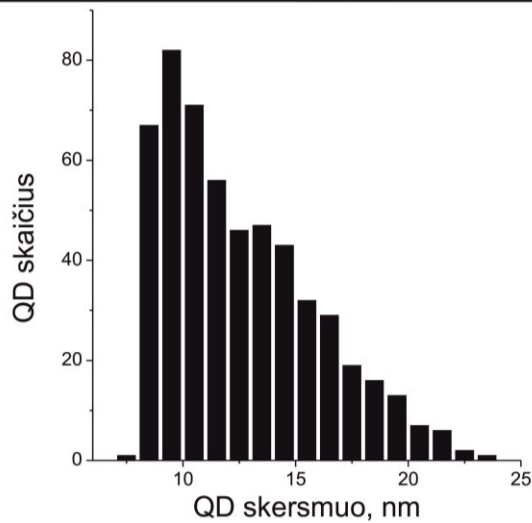
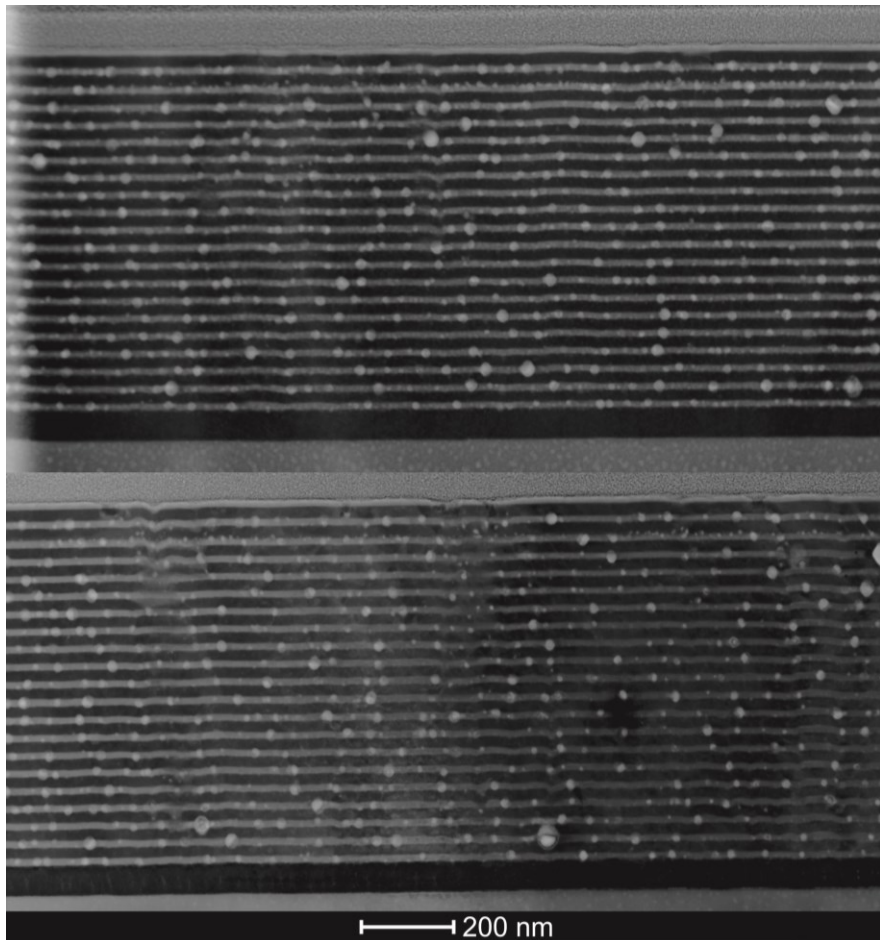


Figure 8. HAADF STEM micrograph of annealed at 650 °C temperature sample B731-650, consisting of 20 GaAsBi/AlAs QW and size distribution of formed Bi QDs.

Although the majority of Bi QDs are limited by the thickness of GaAsBi QW, several QDs are abnormally large. Their location is associated with a presence of threading dislocations (Figure 9). This can be explained by the fact, that AlAs layers effectively stop Bi out-diffusion during annealing, while threading dislocations acts as channels for Bi out-diffusion. In support, Bi QDs density (excluding areas around these dislocations) is around the same for any given GaAsBi QW (in contrast to GaAsBi/GaAs structure [46]). Similar feature were also observed in 1.5 μm thick GaAsBi layer (sample B346-750), that has higher Bi QD density next to GaAsBi/GaAs interface and lower next to the surface of the sample. Various types of ordering are presented in literature, including not only Bi, but also Ga and As reordering [50] and appearance of [111] threading dislocations [42].

Formation of Bi QD was also confirmed by PL measurements. QD size effects the PL peak position by changing the GaAsBi QW size [P1] [P2].

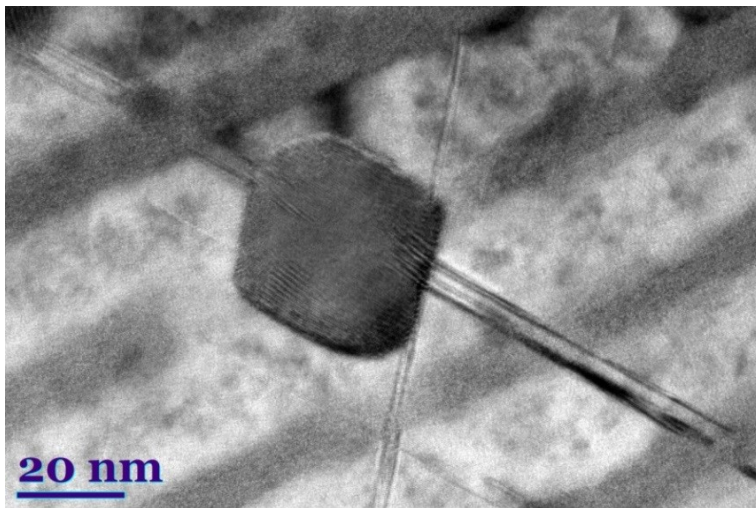


Figure 9. HRTEM micrograph of an oversized Bi nanoparticle formed at the intersection of threading dislocations in annealed at 650 $^{\circ}\text{C}$ temperature sample B731-650, consisting of 20 GaAsBi/AlAs MQW. Diagonal lines represent threading dislocations in [111] direction [P4].

3.6. Geometric phase analysis

Geometric phase analysis is a commonly employed method for mapping d spacing, strain and displacement fields in high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) images [21]. In this work *CrysTBox* software package was used for GPA analysis [22]. The method transforms the input HRTEM image into an artificial diffractogram using FFT, and then the image is Bragg-filtered around selected diffraction maxima producing local variations of the reciprocal lattice vector with respect to an unstrained reference lattice. In this study, for calculation of strain-field ε_{xx} and ε_{yy} tensors two non-collinear reciprocal lattice vectors (002) and (220) were chosen. As a final result, maps of calculated interplanar distances of d_{002} and d_{220} are presented in Figure 6. One can clearly see, that in [110] direction the whole sample is strained (average lattice spacing is the same for the whole sample except QD area) while in the [001] direction the lattice parameter of GaAsBi layer is different – in AlAs region average $d_{002} = 2.85 \text{ \AA}$, in QW region average $d_{002} = 3.00 \text{ \AA}$, so GaAsBi layer is compressively strained in [110] direction. In QW region, d_{002} is bigger because of bigger crystalline lattice of GaAsBi layer. The red and orange areas of both maps represent Bi QD, with bigger lattice constant than AlAs layer. In d_{002} map, one can also see that around the position of Bi QD there is a small additional strain induced to AlAs lattice. These results were also confirmed by measuring XRD Reciprocal space map around (115) reflex of the same sample.

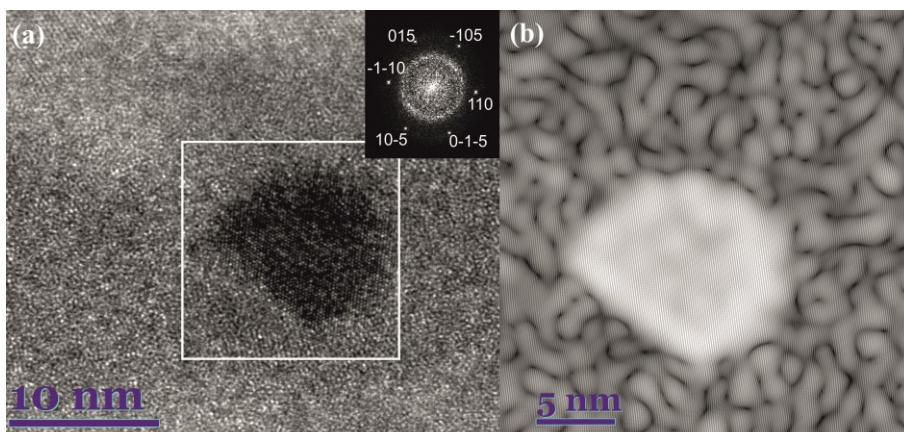


Figure 10. HRTEM micrograph and FFT transform of single Bi QD, formed in annealed at 650 °C temperature sample B731-650, consisting of 20 GaAsBi/AlAs MQW (a) and Bragg-filtered in (110) direction HRTEM micrograph (b). Uniform contrast indicated constant lattice parameter inside Bi QD.

Next, this GPA approach was applied to Bi quantum dot analysis. The main issue was, however, to find a suitable single quantum for analysis, as this single QD has to be oriented such way, that its main crystallographical axes be perpendicular to optical axis of the microscope.

Already after Bragg filtering in [110] and [015] directions, it is clearly seen, that the lattice constant remains constant in the QD, thus indicating, that this QD is fully relaxed (Figure 10). Furthermore, maps of calculated interplanar distances of Bi d_{110} and Bi d_{015} were generated (Figure 11). The value of fully relaxed rh-Bi (PDF#00-005-0519) is indicated by arrow.

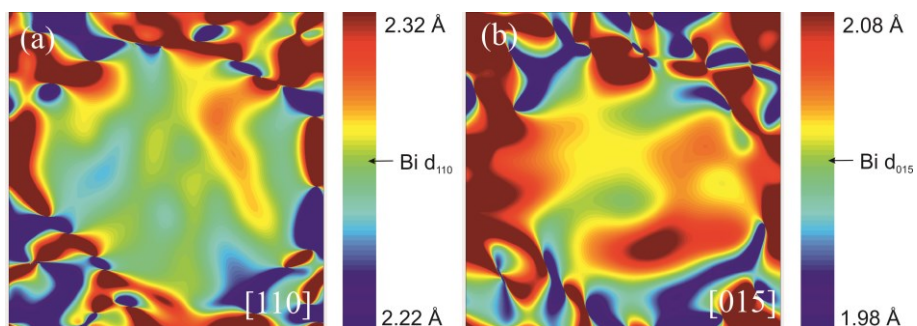


Figure 11. Lattice parameter maps, formed from selected area in Figure 10 (a) in [110] (a) and [015] (b) directions. In all QD area, lattice parameter is within $\pm 1\%$ of fully relaxed rh-Bi lattice parameter (indicated by arrow).

One can clearly see, that average lattice constant in Bi QD matches the one indicated in PDF database (PDF#00-005-0519). The variation by less than 1% is of the same magnitude of microscope lens distortion (measured previously in section 3.1), demonstrates that the Bi QD is fully relaxed within error of measurement. It was already indicated in literature review, that there are no published data on Bi QD strain measurements, but these results are convergent with InBi QD results [55]. In contrast to almost spherical Bi QD, InBi QDs are almost flat ($d = 40$ nm, $h = 6$ nm, so the strain is smaller in Bi QD case. Moreover, the local maximum in the bottom corner of the Bi QD matches with the local maximum in InBi.

More detailed analysis of strain distribution of Bi QDs is heavily hindered by TEM lens distortion, possibility to find a suitable QD for analysis as they orient randomly in the matrix, not to mention lack of published simulation results of similar systems.

Conclusions

1. Bi concentration in $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers reduces from $x \sim 6\text{--}8\%$ to $x \sim 2\%$ after high-temperature (600–750 °C) annealing, while excess Bi forms Bi quantum dots. The total quantity of Bi in GaAsBi/AIAs structure does not change.
2. AIAs (even as thin as 3.5 nm) barrier layer acts as a blocking layer for out-diffusion of Bi.
3. AIAs, GaAs and GaAsBi layers are fully epitaxial despite low growth temperature.
4. High temperature (600–750 °C) annealing increases crystallinity of layers, while in GaAsBi quantum well Bi quantum dots forms. Bi quantum dots consist of pure rh-Bi phase (PDF#00-005-0519).
5. Bi quantum dots are oriented randomly in thick GaAsBi layers and GaAsBi/AIAs multiple quantum well structures.
6. Possibility of controlling size and amount of Bi quantum dots by changing growth (GaAsBi layer thickness and Bi quantity) and annealing parameters was demonstrated.
7. Standard deviation of size distribution of Bi quantum dots formed during annealing is $\sim 30\%$ of median QD size and does not depend on thickness of QW layer thickness.
8. Possibility of obtaining arrays of different median size Bi quantum dots in the same sample by growing GaAsBi QWs of different thicknesses was demonstrated.
9. GaAsBi layer in GaAsBi/AIAs MQW structure is fully strained, as in-plane interplanar distance d_{220} matches with AIAs d_{220} and GaAsBi d_{002} is larger than AIAs d_{002} . These results were confirmed by XRD RSM.
10. Bi Quantum dots are fully relaxed.

LITERATŪROS SĄRAŠAS / REFERENCES

- [1] K. Oe, H. Okamoto. New Semiconductor Alloy GaAs_{1-x}Bi_x Grown by Metal Organic Vapor Phase Epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** L1283 (1998).
- [2] P. K. Patil, E. Luna, T. Matsuda, K. Yamada, K. Kamiya, F. Ishikawa, S. Shimomura. GaAsBi/GaAs multi-quantum well LED grown by molecular beam epitaxy using a two-substrate-temperature technique. *Nanotechnology*. **28** 105702 (2017).
- [3] T. Fuyuki, K. Yoshida, R. Yoshioka, M. Yoshimoto. Electrically pumped room-temperature operation of GaAs_{1-x}Bi_x laser diodes with low-temperature dependence of oscillation wavelength. *Appl. Phys. Express*. **7** 082101 (2014).
- [4] R. Butkutė, A. Krotkus, V. Pačebutas, V. Bukauskas et al. Multi-quantum well Ga(AsBi)/GaAs laser diodes with more than 6% of bismuth. *Electron. Lett.* **50** 1155 (2014).
- [5] X. Wu, W. Pan, Z. Zhang, Y. Li et al. 1.142 μm GaAsBi/GaAs Quantum Well Lasers Grown by Molecular Beam Epitaxy. *ACS Photonics*. **4** 1322 (2017).
- [6] G. Molis, R. Adomavičius, A. Krotkus, K. Bertulis, L. Giniūnas, J. Pocius, R. Danielius. Terahertz time-domain spectroscopy system based on femtosecond Yb:KGW laser. *Electron. Lett.* **43** 190 (2007).
- [7] S. Stanionytė, V. Pačebutas, B. Čechavičius, A. Bičiūnas et al. Impact of thermal treatments on epitaxial Ga_yIn_yAs_{1-x}Bi_x layers luminescent properties. *J. Mater. Sci.* **53** 8339 (2018).
- [8] Z. Batool, K. Hild, T. J. C. Hosea, X. Lu, T. Tiedje, S. J. Sweeney. The electronic band structure of GaBiAs/GaAs layers: Influence of strain and band anti-crossing. *J. Appl. Phys.* **111** (2012).
- [9] X. Lu, D. A. Beaton, R. B. Lewis, T. Tiedje et al. Effect of molecular beam epitaxy growth conditions on the Bi content of GaAs_{1-x}Bi_x. *Appl. Phys. Lett.* **92** 192110 (2008).
- [10] R. Butkutė, K. Stašys, V. Pačebutas, B. Čechavičius, R. Kondrotas, A. Geižutis, A. Krotkus. Bismuth quantum dots and strong infrared photoluminescence in migration-enhanced epitaxy grown GaAsBi-based structures. *Opt. Quantum Electron.* **47** 873 (2015).
- [11] I. P. Marko, A. R. Adams, S. J. Sweeney, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, H. Y. Liu, K. M. Groom. Recombination and loss mechanisms in low-threshold InAs-GaAs 1.3 μm quantum-dot lasers. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **11** 1041 (2005).
- [12] S. A. Sayid, I. P. Marko, S. J. Sweeney, P. Barrios, P. J. Poole. Efficiency limiting processes in 1.55 μm InAs/InP-based quantum dots lasers. *Appl. Phys. Lett.* **97** 1 (2010).
- [13] B. Joukoff, A. M. Jean-Louis. Growth of InSb_{1-x}Bi_x single crystals by Czochralski method. *J. Cryst. Growth*. **12** 169 (1972).

- [14] P. Ludewig. Growth and characterization of dilute bismide GaAs based alloys for high efficiency infra red laser diodes. 105 (2014).
- [15] M. Masnadi-Shirazi, R. B. Lewis, V. Bahrami-Yekta, T. Tiedje et al. Bandgap and optical absorption edge of GaAs_{1-x}Bi_x alloys with $0 < x < 17.8\%$. *J. Appl. Phys.* **116** 223506 (2014).
- [16] S. Francoeur, M.-J. Seong, A. Mascarenhas, S. Tixier, M. Adamcyk, T. Tiedje. Band gap of GaAs_{1-x}Bi_x, $0 < x < 3.6\%$. *Appl. Phys. Lett.* **82** 3874 (2003).
- [17] B. Fluegel, S. Francoeur, A. Mascarenhas, S. Tixier, E. C. Young, T. Tiedje. Giant Spin-Orbit Bowing in GaAs_{1-x}Bi_x. *Phys. Rev. Lett.* **97** 067205 (2006).
- [18] C. A. Broderick, M. Usman, S. J. Sweeney, E. P. O'Reilly. Band engineering in dilute nitride and bismide semiconductor lasers. *Semicond. Sci. Technol.* **27** 094011 (2012).
- [19] M. P. J. Punkkinen, P. Laukkanen, M. Kuzmin, H. Levämäki et al. Does Bi form clusters in GaAs_{1-x}Bi_x alloys? *Semicond. Sci. Technol.* **29** 115007 (2014).
- [20] N. Knaub, R. Straubinger, A. Beyer, P. Ludewig, K. Volz, E. Sterzer. Investigation of the microstructure of metallic droplets on Ga(AsBi)/GaAs. *J. Cryst. Growth.* **408** 71 (2014).
- [21] S. Tixier, M. Adamcyk, T. Tiedje, S. Francoeur, A. Mascarenhas, P. Wei, F. Schiettekatte. Molecular beam epitaxy growth of GaAs_{1-x}Bi_x. *Appl. Phys. Lett.* **82** 2245 (2003).
- [22] W. Chen, P. A. Ronsheim, A. W. Wood, K. Forghani, Y. Guan, T. F. Kuech, S. E. Babcock. Atom probe tomography evidence for uniform incorporation of Bi across the growth front in GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs superlattice. *J. Cryst. Growth.* **446** 27 (2016).
- [23] A. R. Mohmad, F. Bastiman, C. J. Hunter, F. Harun et al. Bismuth concentration inhomogeneity in GaAsBi bulk and quantum well structures. *Semicond. Sci. Technol.* **30** 94018 (2015).
- [24] F. Bastiman, Y. Qiu, T. Walther. GaAsBi atomic surface order and interfacial roughness observed by STM and TEM. *J. Phys. Conf. Ser.* **326** (2011).
- [25] J. Puustinen, J. Hilska, M. Guina. Analysis of GaAsBi growth regimes in high resolution with respect to As/Ga ratio using stationary MBE growth. *J. Cryst. Growth.* **511** 33 (2019).
- [26] V. Bahrami-Yekta, T. Tiedje, M. Masnadi-Shirazi. MBE growth optimization for GaAs_{1-x}Bi_x and dependence of photoluminescence on growth temperature. *Semicond. Sci. Technol.* **30** 94007 (2015).
- [27] R. Butkute, V. Pačebutas, A. Krotkus, N. Knaub, K. Volz. Migration-enhanced epitaxy of thin GaAsBi layers. *Lith. J. Phys.* **54** 125 (2014).
- [28] M. Henini, J. Ibáñez, M. Schmidbauer, M. Shafi et al. Molecular beam epitaxy of GaBiAs on (311) B GaAs substrates. *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007).

- [29] J. F. Rodrigo, D. L. Sales, M. Shafi, M. Henini, L. Turyanska, S. Novikov, S. I. Molina. Effect of annealing on the structural and optical properties of (311)B GaAsBi layers. *Appl. Surf. Sci.* **256** 5688 (2010).
- [30] P. K. Patil, F. Ishikawa, S. Shimomura. GaAsBi/GaAs MQWs MBE growth on (411) GaAs substrate. *Superlattices Microstruct.* **100** 1205 (2016).
- [31] K. K. Nagaraja, Y. A. Mityagin, M. P. Telenkov, I. P. Kazakov. GaAs_{1-x}Bi_x: A Promising Material for Optoelectronics Applications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **42** 239 (2017).
- [32] A. Janotti, S. H. Wei, S. B. Zhang. Theoretical study of the effects of isovalent coalloying of Bi and N in GaAs. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **65** 1 (2002).
- [33] G. Petzow, G. Effenberg. Ternary alloys: a comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams, VCH, 1994.
- [34] A. G. Norman, R. France, A. J. Ptak. Atomic ordering and phase separation in MBE GaAs_{1-x}Bi_x. *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* **29** 03C121 (2011).
- [35] G. Ciatto, E. C. Young, F. Glas, J. Chen, R. A. Mori, T. Tiedje. Spatial correlation between Bi atoms in dilute GaAs_{1-x}Bi_x: From random distribution to Bi pairing and clustering. *Phys. Rev. B.* **78** 035325 (2008).
- [36] G. Ciatto, M. Thomasset, F. Glas, X. Lu, T. Tiedje. Formation and vanishing of short range ordering in GaAs_{1-x}Bi_x. *Phys. Rev. B.* **82** 201304 (2010).
- [37] N. Knaub, A. Beyer, T. Wegele, P. Ludewig, K. Volz. Quantification of Bi distribution in MOVPE-grown Ga(AsBi) via HAADF STEM. *J. Cryst. Growth.* **433** 89 (2016).
- [38] Z. Chine, I. Moussa, H. Fitouri, B. El Jani, A. Rebey. Effect of thermal annealing on structural and optical properties of the GaAs_{0.0963}Bi_{0.037} alloy. *Semicond. Sci. Technol.* **23** 125034 (2008).
- [39] B. Čechavičius, R. Adomavičius, A. Koroliyov, A. Krotkus. Thermal annealing effect on photoexcited carrier dynamics in GaBi_xAs_{1-x}. *Semicond. Sci. Technol.* **26** 085033 (2011).
- [40] G. Feng, K. Oe, M. Yoshimoto. Influence of thermal annealing treatment on the luminescence properties of dilute GaNAs-bismide alloy. *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* **46** (2007).
- [41] Z. Chine, H. Fitouri, I. Zaied, A. Rebey, B. El Jani. Photorefectance and photoluminescence study of annealing effects on GaAsBi layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Semicond. Sci. Technol.* **25** 065009 (2010).
- [42] O. M. Lemine, A. Alkaoud, H. V. Avanço Galeti, V. Orsi Gordo et al. Thermal annealing effects on the optical and structural properties of (100) GaAs_{1-x}Bi_x layers grown by Molecular Beam Epitaxy.

- Superlattices Microstruct.* **65** 48 (2014).
- [43] A. R. Mohmad, F. Bastiman, C. J. Hunter, R. Richards, S. J. Sweeney, J. S. Ng, J. P. R. David. Effects of rapid thermal annealing on GaAs_{1-x}Bi_x alloys. *Appl. Phys. Lett.* **101** 012106 (2012).
- [44] M. Wu, E. Luna, J. Puustinen, M. Guina, A. Trampert. Formation and phase transformation of Bi-containing QD-like clusters in annealed GaAsBi. *Nanotechnology.* **25** 205605 (2014).
- [45] E. Luna, M. Wu, M. Hanke, J. Puustinen, M. Guina, A. Trampert. Spontaneous formation of three-dimensionally ordered Bi-rich nanostructures within GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs quantum wells. *Nanotechnology.* **27** 325603 (2016).
- [46] A. W. Wood, W. Chen, H. Kim, Y. Guan et al. Annealing-induced precipitate formation behavior in MOVPE-grown GaAs_{1-x}Bi_x explored by atom probe tomography and HAADF-STEM. *Nanotechnology.* **28** 215704 (2017).
- [47] J. Puustinen, M. Wu, E. Luna, A. Schramm et al. Variation of lattice constant and cluster formation in GaAsBi. *J. Appl. Phys.* **114** (2013).
- [48] D. F. Reyes, D. González, F. Bastiman, L. Dominguez et al. Photoluminescence Enhancement of InAs(Bi) Quantum Dots by Bi Clustering. *Appl. Phys. Express.* **6** 042103 (2013).
- [49] L. Zhang, M. Wu, X. Chen, X. Wu et al. Nanoscale distribution of Bi atoms in InP_{1-x}Bi_x. *Sci. Rep.* **7** 1 (2017).
- [50] N. Baladés, D. L. Sales, M. Herrera, C. H. Tan, Y. Liu, R. D. Richards, S. I. Molina. Analysis of Bi Distribution in Epitaxial GaAsBi by Aberration-Corrected HAADF-STEM. *Nanoscale Res. Lett.* **13** 125 (2018).
- [51] C. Luo, K. Yu, X. Wu, L. Sun. In Situ Interfacial Manipulation of Metastable States Between Nucleation and Decomposition of Single Bismuth Nanoparticle. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **1800442** 1 (2019).
- [52] R. Butkute, V. Pačebutas, B. Čechavičius, R. Adomavičius, A. Koroliov, A. Krotkus. Thermal annealing effect on the properties of GaBiAs. *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **9** 1614 (2012).
- [53] R. D. Richards, F. Bastiman, D. Mendes, D. L. Sales et al. Formation of Tetragonal InBi Clusters in InAsBi/InAs(100) Heterostructures Grown by Molecular Beam Epitaxy. *Appl. Phys. Express.* **6** 112601 (2013).
- [54] G. V. Prutskov, A. V. Klekovkin, I. N. Trunkin, I. A. Subbotin et al. Microstructure of QD-like clusters in GaAs/In(As,Bi) heterosystems. *J. Mater. Res.* **33** 2342 (2018).
- [55] Z. Zhu, Q. Chen, Y. Song, L. Zhang, S. Wang. InPBi Quantum Dots for Super-Luminescence Diodes. *Nanomaterials.* **8** 705 (2018).

- [56] H. Guesmi, A. Aissat, M. Safi, F. Benyettou, I. Berbezier. Simulation and optimization of GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs Quantum Dot for Solar Cell Applications. *2018 Int. Conf. Commun. Electr. Eng.* 1 (2018).
- [57] T. Walther, R. D. Richards, F. Bastiman. Scanning transmission electron microscopy measurement of bismuth segregation in thin Ga(As,Bi) layers grown by molecular beam epitaxy. *Cryst. Res. Technol.* **50** 38 (2015).
- [58] C. R. Tait, L. Yan, J. M. Millunchick. Spontaneous nanostructure formation in GaAsBi alloys. *J. Cryst. Growth.* **493** 20 (2018).
- [59] M. Schaffer, B. Schaffer, Q. Ramasse. Sample preparation for atomic-resolution STEM at low voltages by FIB. *Ultramicroscopy.* **114** 62 (2012).
- [60] M. Simon-Najasek, S. Huebner, F. Altmann, A. Graff. Advanced FIB sample preparation techniques for high resolution TEM investigations of HEMT structures. *Microelectron. Reliab.* **54** 1785 (2014).
- [61] R. Salzer, A. Graff, M. Simon, F. Altmann. Standard Free Thickness Determination of Thin TEM Samples via Backscatter Electron Image Correlation. *Microsc. Microanal.* **15** 340 (2009).
- [62] C. Lang, M. Hiscock, M. Dawson, C. Hartfield. Local thickness and composition analysis of TEM lamellae in the FIB. *Microelectron. Reliab.* **54** 1790 (2014).
- [63] F. Schlichting, D. Berger, H. Niedrig. Thickness determination of ultra-thin films using backscattered electron spectra of a new toroidal electrostatic spectrometer. *Scanning.* **21** 197 (2010).
- [64] W. Wisniewski, S. Saager, A. Böbenroth, C. Rüssel. Experimental evidence concerning the significant information depth of electron backscatter diffraction (EBSD). *Ultramicroscopy.* **173** 1 (2017).
- [65] E. Brodu, E. Bouzy. Depth Resolution Dependence on Sample Thickness and Incident Energy in On-Axis Transmission Kikuchi Diffraction in Scanning Electron Microscope (SEM). *Microsc. Microanal.* **23** 1096 (2017).
- [66] G. D. Scott, T. A. McLauchlan, R. S. Sennett. The thickness measurement of thin films by multiple beam interferometry. *J. Appl. Phys.* **21** 843 (1950).
- [67] K. Iakoubovskii, K. Mitsuishi, Y. Nakayama, K. Furuya. Thickness measurements with electron energy loss spectroscopy. *Microsc. Res. Tech.* **71** 626 (2008).
- [68] P. M. Kelly, A. Jostsons, R. G. Blake, J. G. Napier. The determination of foil thickness by scanning transmission electron microscopy. *Phys. Status Solidi.* **31** 771 (1975).
- [69] P. Statham, J. Sagar, J. Holland, P. Pinard, S. Lozano-Perez. A convenient method for X-ray analysis in TEM that measures mass thickness and composition. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **304** (2018).

- [70] Z. Pan, C. K. L. Davies, R. N. Stevens. Measurement of foil thickness in transmission electron microscopy. *J. Mater. Sci.* **29** 1920 (1994).
- [71] S. M. Allen. Foil thickness measurements from convergent-beam diffraction patterns. *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.* **43** 325 (1981).
- [72] P. R. Buseck. Minerals and Reactions at the Atomic Scale: Transmission Electron Microscopy, De Gruyter, 2018.
- [73] T. Soga, J. Inoue, T. Jimbo, M. Umeno. Observation of lattice relaxation at the GaAsP/GaAs interface beyond the critical thickness by transmission electron microscopy. *J. Appl. Phys.* **75** 4510 (1994).
- [74] M. Ichimura, A. Usami, M. Tabuchi, A. Sasaki. Raman scattering of ultrathin InAs layers inserted in GaAs, in: Control Semicond. Interfaces, Elsevier, 1994.
- [75] M. R. Melloch, N. Otsuka, K. Mahalingam, A. C. Warrew, J. M. Woodall, P. D. Kirchner. Incorporation of Excess Arsenic in GaAs and AlGaAs Epilayers Grown at Low Substrate Temperatures by Molecular Beam Epitaxy. *MRS Proc.* **241** 113 (1991).
- [76] S. Honglong, L. Minting, W. Wenzhong. CBED Tools for semi-automatic measurement of crystal thicknesses . *J. Appl. Crystallogr.* **50** 313 (2017).
- [77] M. Klinger. More features, more tools, more CrysTBox . *J. Appl. Crystallogr.* **50** 1226 (2017).
- [78] G. F. Rempfer, K. K. Nadakavukaren, O. H. Griffith. Depth of field in emission microscopy. *Ultramicroscopy.* **5** 449 (1980).
- [79] D. L. Misell. Conventional and scanning transmission electron microscopy: Image contrast and radiation damage. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **10** 1085 (1977).
- [80] D. T. Foord, B. Freitag, C. Kuebel. Tecnai Advanced Materials Science. FEI Course book, 2002.
- [81] M. Tsuji. Electron Microscopy. *Compr. Polym. Sci. Suppl.* 785 (1989).
- [82] F. Hÿe, M. Hytch, F. Houdellier, E. Snoeck, A. Claverie. Strain mapping in MOSFETS by high-resolution electron microscopy and electron holography. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **154–155** 221 (2008).
- [83] A. Rosenauer, M. Schowalter, K. Volz, R. Fritz, J. Zweck, K. Müller. Strain Measurement in Semiconductor Heterostructures by Scanning Transmission Electron Microscopy. *Microsc. Microanal.* **18** 995 (2012).
- [84] M. J. Hytch, E. Snoeck, R. Kilaas. Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs. *Ultramicroscopy.* **74** 131 (1998).
- [85] M. J. Hytch. Geometric Phase Analysis of High Resolution Electron Microscope Images. *Scanning Microsc.* **11** 53 (1997).

- [86] X. Dai, H. Xie, Q. Wang. Geometric phase analysis based on the windowed Fourier transform for the deformation field measurement. *Opt. Laser Technol.* **58** 119 (2014).
- [87] F. Hübner, C. L. Johnson, S. Lartigue-Korinek, G. Wang, P. R. Buseck, M. J. Hytch. Calibration of projector lens distortions. *Microscopy.* **54** 181 (2005).
- [88] V. Grillo, E. Rotunno. STEM_CELL: A software tool for electron microscopy: Part I-simulations. *Ultramicroscopy.* **125** 97 (2013).
- [89] H. Du. GPA - geometrical phase analysis software. Ernst Ruska-Centre for Microscopy and Spectroscopy with electrons.
- [90] K.-H. Kim. DigitalMicrograph Script Source Listing for a Geometric Phase Analysis. *Appl. Microsc.* **45** 101 (2015).
- [91] C. Koch. (HU Berlin). FRWR tools Plug-in for Digital Micrograph.
- [92] GPA Plug-in. HREM Research Inc.
- [93] J. I. Goldstein, D. B. Williams. X-ray analysis in the TEM/STEM. *Scan. Electron Microsc.* **1** 651 (1977).
- [94] R. Castaing. Application of electron beams to a method of local chemical and crystallographic analysis. PhD thesis, University of Paris. (1951).
- [95] G. Cliff, G. W. Lorimer. The quantitative analysis of thin specimens. *J. Microsc.* **103** 203 (1975).
- [96] P. J. Sheridan. Determination of experimental and theoretical k_{ASi} factors for a 200-kV analytical electron microscope. *J. Electron Microsc. Tech.* **11** 41 (1989).
- [97] T. P. Schreiber, A. M. Wims. A quantitative X-ray microanalysis thin film method using K-, L-, and M-lines. *Ultramicroscopy.* **6** 323 (1981).
- [98] T. Walther. Comparison of experimental and theoretical X-ray intensities from (In)GaAs specimens investigated by energy-dispersive X-ray spectroscopy in a transmission electron microscope. *J. Phys. Conf. Ser.* **209** 5 (2010).
- [99] TEM Imaging & Analysis (TIA). FEI company.
- [100] S. Stanionytė, A. Vailionis, V. Bukauskas, S. Tumėnas et al. Thick epitaxial GaAsBi layers for terahertz components: the role of growth conditions. *Lith. J. Phys.* **58** 126 (2018).
- [101] L. Wang, W. Pan, J. Shao, X. Chen, X. Wu, S. Wang. Influence of Bi on morphology and optical properties of InAs QDs: publisher's note. *Opt. Mater. Express.* **8** 2702 (2018).
- [102] V. D. Dasika, E. M. Krivoy, H. P. Nair, S. J. Maddox et al. Increased InAs quantum dot size and density using bismuth as a surfactant. *Appl. Phys. Lett.* **105** (2014).
- [103] D. Kim, S. Hatch, J. Wu, K. A. Sablon et al. Type-II InAs / GaAsSb Quantum Dot Solar. **8** 1 (2018).

PRIEDAS

Atvirkštinė gardelė

Norint paaiškinti difrakcinį kristalinių bandinių vaizdą, labai patogu yra naudotis atvirkštinės gardelės sąvoka. Jeigu realiosios erdvės gardelėje kiekvienas taškas nurodo atomo poziciją, atvirkštinėje gardelėje kiekvienas jos taškas nurodo konkrečią plokštumų šeimą.

Realiojoje erdvėje gardelės vektorius r_n išreiškiamas realios erdvės vienetiniais vektoriais:

$$r_n = n_1 a + n_2 b + n_3 c \quad (0.1)$$

čia a , b ir c – tiesioginės gardelės vienetiniai vektoriai, o n_1 , n_2 , n_3 – sveikieji skaičiai.

Atvirkštinėje erdvėje gardelės vektorius r^* yra aprašomas analogiškai:

$$r^* = m_1 a^* + m_2 b^* + m_3 c^* \quad (0.2)$$

čia a^* , b^* ir c^* - atvirkštinės gardelės vienetiniai vektoriai.

Šie atvirkštinės gardelės yra apibrėžiami taip:

$$a^* \cdot b = a^* \cdot c = 0 \quad (0.3)$$

$$a^* \cdot a = 1 \quad (0.4)$$

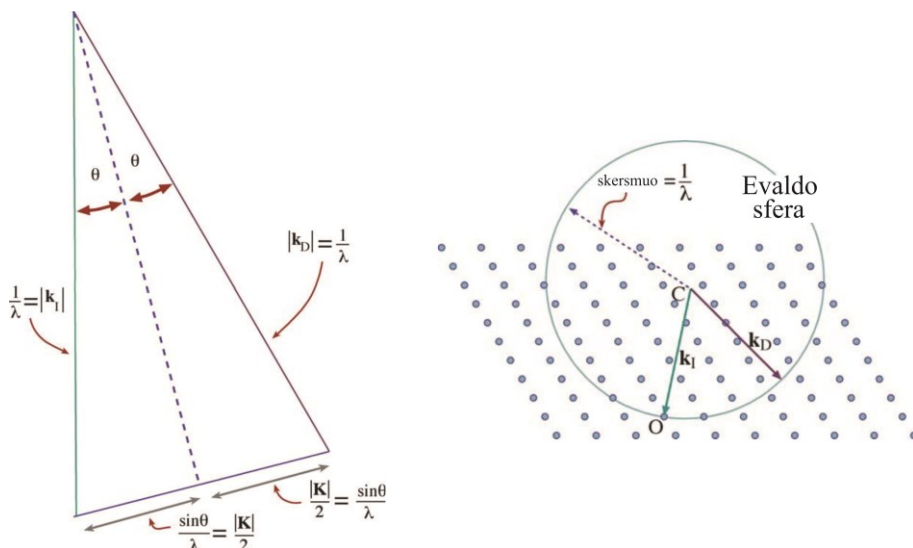
Analogiški sąryšiai galioja ir atvirkštinės gardelės vektoriams b^* ir c^* . Atkreiptinas dėmesys, kad kad a^* ir a vektoriai yra lygiagretūs tik tai kubinės gardelės medžiagoms.

Nagrinėjant difrakciją nuo kristalinių gardelių, naudojamas atvirkštinės gardelės vektorius g_{hkl} , kuris apibrėžiamas taip:

$$g_{hkl} = h a^* + k b^* + l c^* \quad (0.5)$$

čia h , k ir l yra skaičiai, aprašantys plokštumą hkl . Ši plokštuma kerta a , b ir c ašis taškuose $1/h$, $1/k$ ir $1/l$ atitinkamai, o g_{hkl} yra lygus atvirkštiniam (hkl) plokštumų tarpplokštuminiam atstumui.

Difrakciniame vaizde stebimas maksimumas tuo atveju, kai skirtumas tarp kritusios bangos vektoriaus k_i ir difragavusios bangos vektoriaus k_D yra lygus vektoriui g . Šios situacijos brėžinys yra pateiktas 0.1 pav. a).



0.1 pav. Difrakcijos vektorių sąryšių schema (a) ir difrakcinio vaizdo susidarymo schema, kai Evaldo sferos spindulys yra tos pačios eilės kaip gardelės parametras (b).

Nors pagal aukščiau išdėstytą teoriją, difrakciniai maksimumai turėtų būti stebimi tiksliai sutampant išpildžius Brego sąlygas, bet Evaldo sferos modelis paaiškina, kodėl matoma daugiau difrakcinių maksimumų.

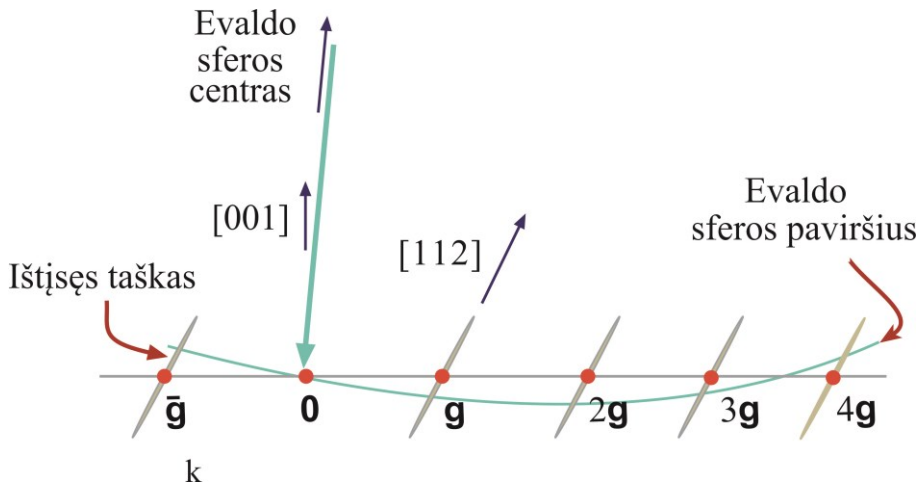
Evaldo sfera – $1/\lambda$ spindulio sfera. Iš pradžių sfera brėžiama taip, kad atvirkštinės gardelės pradžios taškas (000) kirstų sferos paviršių. Tuomet šią sferą sukant, ji kerta vis kitus atvirkštinės gardelės taškus, kurie atitinka konkrečius difrakcinius maksimumus. Kai Evaldo sferos spindulys yra tos pačios eilės kaip atstumas tarp atvirkštinės gardelės taškų, vienu metu Evaldo sfera kerta tik keletą atvirkštinės gardelės taškų, todėl norint išmatuoti daugiau difrakcinių maksimumų pozicijų reikia bandinį vartyti. Ši situacija pavaizduota 0.1 pav. b.

Kai Evaldo sferos paviršius praeina šalia atvirkštinės gardelės mazgo, difrakcinis maksimumas irgi yra stebimas, bet mažesniu intensyvumu, o vektorius s , nukreiptas nuo atvirkštinės gardelės mazgo link Evaldo sferos paviršiaus vadinamas sužadavimo neatitikimu (*angl. excitation error*), nurodo nukrypimo nuo Brego sąlygos dydį. Kita priežastis, dėl kurios yra matoma daug elektronų difrakcinių maksimumų yra ta, kad TEM yra naudojamas plonas (iki 100 nm storio) bandinys, todėl atvirkštinės gardelės taškai išplinta. Galiausiai, 200 kV greitinančios įtampos TEM atveju Evaldo sferos skersmuo yra $\sim 400 \text{ nm}^{-1}$, o daugumos kristalų atstumas tarp atvirkštinės gardelės taškų yra $\sim 3 \text{ nm}^{-1}$, Evaldo sferos paviršius tokia

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /

Page available only in a print version

DOI: 10.1088/1361-6463/aa7bdb kristale yra beveik plokščias ir kerta daug atvirkštinės gardelės taškų ir todėl yra matoma daug difracinių maksimumų. Tokia situacija yra paaiškinta 0.2 pav.



0.2 pav. Difrakcinio vaizdo susidarymo schema TEM atveju matuojant ploną bandinį.

PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS IR JŲ KOPIJOS

1. V. Pačebutas, R. Butkutė, B. Čechavičius, S. Stanionytė, E. Pozingytė, **M. Skapas**, A. Selskis, A. Geižutis, A. Krotkus et al. Bismides: 2D structures and quantum dots. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **50** 364002 (2017).
2. R. Butkutė, G. Niaura, E. Pozingytė, B. Čechavičius, A. Selskis, **M. Skapas**, V. Karpus, A. Krotkus. Bismuth Quantum Dots in Annealed GaAsBi/AlAs Quantum Wells. *Nanoscale Res. Lett.* **12** 436 (2017).
3. R. Butkutė, **M. Skapas**, A. Selskis, V. Bukauskas, S. Stanionytė, G. Niaura. AlAs as a Bi blocking barrier in GaAsBi multi-quantum wells: Structural analysis. *Lith. J. Phys.* **57** 29 (2017).
4. **M. Skapas**, S. Stanionytė, T. Paulauskas, R. Butkutė. HRTEM Study of Size-Controlled Bi Quantum Dots in Annealed GaAsBi/AlAs Multiple Quantum Well Structure. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **1800365** 2 (2019).

1 publikacija / 1st publication

Bismides: 2D structures and quantum dots

V. Pačebutas, R. Butkutė, B. Čechavičius, S. Stanionytė, E. Pozingytė,

M. Skapas, A. Selskis, A. Geižutis, A. Krotkus.

Journal of Physics D: Applied Physics **50** 364002 (2017)

DOI: 10.1088/1361-6463/aa7bdb

Perspauzdinta su *Journal of Physics D: Applied Physics* leidimu.

© IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version
DOI: 10.1088/1361-6463/aa7bdb

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version
DOI: 10.1088/1361-6463/aa7bdb

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version
DOI: 10.1088/1361-6463/aa7bdb

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version
DOI: 10.1088/1361-6463/aa7bdb

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version
DOI: 10.1088/1361-6463/aa7bdb

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version
DOI: 10.1088/1361-6463/aa7bdb

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version
DOI: 10.1088/1361-6463/aa7bdb

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version
DOI: 10.1088/1361-6463/aa7bdb

2 publikacija / 2nd publication

Bismuth Quantum Dots in Annealed GaAsBi/AlAs Quantum Wells

R. Butkutė, G. Niaura, E. Poizingytė, B. Čechavičius, A. Selskis,
M. Skapas, V. Karpus, A. Krotkus.

Nanoscale Res. Lett. **12** 436 (2017).

DOI: 10.1186/s11671-017-2205-7

Perspausdinta su *Springer* leidimu.
Reprinted with permission from *Springer*.

NANO EXPRESS

Open Access



Bismuth Quantum Dots in Annealed GaAsBi/AlAs Quantum Wells

Renata Butkutė*, Gediminas Niaura, Evelina Pozingytė, Bronislovas Čechavičius, Algirdas Selskis, Martynas Skapas, Vytautas Karpus and Arūnas Krotkus

Abstract

Formation of bismuth nanocrystals in GaAsBi layers grown by molecular beam epitaxy at 330 °C substrate temperature and post-growth annealed at 750 °C is reported. Superlattices containing alternating 10 nm-thick GaAsBi and AlAs layers were grown on semi-insulating GaAs substrate. AlAs layers have served as diffusion barriers for Bi atoms, and the size of the nanoclusters which nucleated after sample annealing was correlating with the thickness of the bismide layers. Energy-dispersive spectroscopy and Raman scattering measurements have evidenced that the nanoparticles predominantly constituted from Bi atoms. Strong photoluminescence signal with photon wavelengths ranging from 1.3 to 1.7 μm was observed after annealing; its amplitude was scaling-up with the increased number of the GaAsBi layers. The observed photoluminescence band can be due to emission from Bi nanocrystals. The carried out theoretical estimates support the assumption. They show that due to the quantum size effect, the Bi nanoparticles experience a transition to the direct-bandgap semiconducting state.

Keywords: Bismides, Quantum nanostructures, Molecular beam epitaxy, High-resolution transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, Photoluminescence

Background

GaAsBi-based heterostructures have a large potential for optoelectronic applications in a wide spectral range extending from near- to mid-infrared region. GaAsBi is a group III–V semiconductor compound that is actively investigated for GaAs-based infrared radiation emitters [1] and detectors [2–5]. Light-emitting diodes with GaAsBi active layers radiating at the wavelengths of ~987 nm (at Bi content of 1.8%) were described by Lewis et al. [6]; the electrically injected bismide laser with ~6% Bi in a GaAsBi/GaAs multi-quantum well (MQW) was reported in Ref. [7]. The main difficulty in this field is an increase of non-radiative recombination center density due to the low substrate temperatures needed for a molecular beam epitaxy (MBE) growth of GaAsBi layers with Bi content above 5%. One of the standard technological procedures allowing for a reduction of non-radiative recombination rate is a post-growth annealing at temperatures higher than those used for MBE growth.

However, in the case of GaAsBi, the effect of annealing is not unambiguous. It has been shown previously by our group [8, 9] that the annealing at temperatures above 600 °C leads to several new features, the most non-trivial of which is an onset in some of the samples of rather intense photoluminescence (PL) in the wavelength range from 1.35 to 1.5 μm, this process being accompanied by substantial changes in GaAsBi epitaxial layer—a reduction of Bi content in the crystalline lattice and an appearance of nanometer-size clusters [9].

The growth of nanostructures—nanowires, strained quantum wells or quantum dots (QDs)—is a popular way to obviate the lattice mismatch between a substrate and the epitaxial layer grown on it. The most widely studied examples of QDs based on III–V compounds are the InGaAs- [10] and InGaN- [11] based QDs grown by Stranski–Krastanow technique [12]. In the case of GaAsBi, such a growth mechanism is still not realized. The nucleation of Bi-related clusters in annealed epitaxial GaAsBi layers and their structural characteristics has been systematically studied in Ref. [13]. It has been shown that nanoclusters of different crystalline

* Correspondence: renata.butkute@ftmc.lt
Center for Physical Sciences and Technology, Saulėtekio ave. 3, LT-10257 Vilnius, Lithuania



© The Author(s). 2017 **Open Access** This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

structures and compositions—rhombohedral As and Bi as well as zinc-blende GaAsBi nanoclusters—are nucleating in the bismide layers upon annealing; their size is varying between 5 and 20 nm. Rhombohedral clusters of pure bismuth were observed in GaAsBi with relatively large Bi content (4.7%) grown at low temperature (200 °C) [13]. In our previous study [9], a formation of nanometer-size Bi clusters was reported in the high-temperature-annealed GaAsBi with Bi content above 6%. Moreover, it has been assumed that due to the size quantization effects, the bismuth nanoclusters become semiconducting rather than semi-metallic (as it is the case in the bulk Bi crystals), and that, the radiative recombination taking place in Bi clusters can be responsible for the long wavelength emission observed in annealed GaAsBi samples [9].

The present work reports on a formation of Bi nanocrystals in annealed GaAsBi/AlAs quantum wells. The AlAs layers were serving as the barriers both for a charge carrier confinement and for preventing Bi out-diffusion from GaAsBi layers during an annealing procedure. Presence of AlAs layers has secured a nucleation of Bi nanoparticles in a more controlled way—their size distribution was narrower and their density was higher than in annealed bulk layers [9]. The samples obtained were characterized by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), PL and Raman spectroscopy measurements. Results of these experiments indicate a presence of pure Bi nanocrystals in the annealed heterostructures. Theoretical estimates performed confirm that Bi nanocrystals can be transformed by the size quantization effects to the direct gap semiconductors.

Methods

GaAsBi/AlAs MQW structures were grown on semi-insulating GaAs (100) substrates using SVT-A MBE reactor equipped with metallic Ga, Al, and Bi sources as well as a two-zone cracker source to produce As₂. The following MBE growth scheme was used. Firstly, the GaAs buffer layer (of about 100 nm) and the first AlAs barrier were grown using the standard MBE growth mode at the high temperature of 600 °C. Then, the growth was interrupted and the substrate temperature was lowered for a growth of GaAsBi QWs and AlAs barriers. Migration-enhanced epitaxy (MEE) mode was used for AlAs deposition at the following growth sequence: one monolayer (ML) of Al, 5 s interruption for a migration of group III atoms, then a supply of 1 ML of As [14, 15]. Finally, the MQW structure was covered by 5 nm-thick GaAs capping layer. The content of Bi in GaAsBi layers was determined from the (200)-reflex of ω -2 θ XRD scan and was about 7% for the as-grown samples.

Two different MQW samples were chosen for measurements. The MQW A-sample contains three 10 nm-thick and one 20 nm-thick GaAsBi QWs (MBE-grown at 330 °C) separated by 20 nm-thick AlAs barriers (MEE-grown at the same temperature). The MQW B-sample contains 20 QWs with 10 nm-wide GaAsBi layers separated by 4 nm-thick AlAs barriers grown under similar conditions as those used for growth of the A-sample. The high-temperature treatment of both samples was carried out in the rapid thermal annealing (RTA) oven at the temperature of 750 °C for 180 s at nitrogen ambient. To prevent arsenic loss from the surface layer, while annealing, the samples were covered by a sacrificial GaAs wafer.

The atomic force microscopy surface analysis demonstrated droplet-free surfaces of both as-grown and annealed MQW structures. The surface roughness of the GaAs cap layer was below 1 nm. The structural high-resolution measurements of nanoparticles, which were formed in MQWs after sample annealing, were carried out by FEI Tecnai G2 F20 X-TWIN TEM with STEM module, equipped with an X-ray energy-dispersive spectroscopy (EDS) detector for elemental mapping and a high-angle annular dark-field (HAADF) detector for Z-contrast imaging. FEI Helios Nanolab 650 dual beam microscope equipped with an Omniprobe manipulator was used to prepare specimens for the TEM measurements.

Figure 1 shows STEM image of the A-sample. The image evidently reveals numerous nanoparticles, which were formed in GaAsBi quantum-well (QW) layers after annealing. An obvious correlation between the size of nanoparticles and the width of QW layers can be traced in the image. The correlation evidences that AlAs layers (darkest regions) are effectively acting as the barriers preventing an out-diffusion of Bi atoms from GaAsBi layers. The EDS elemental mapping of selected area of the sample simultaneously obtained with HAADF imaging shows (Fig. 2) that the formed nanocrystals are predominantly constituted of bismuth atoms.

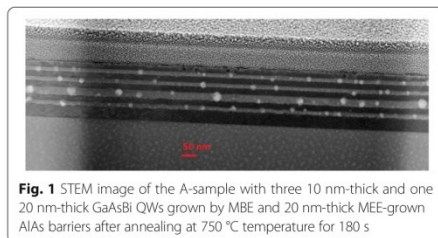
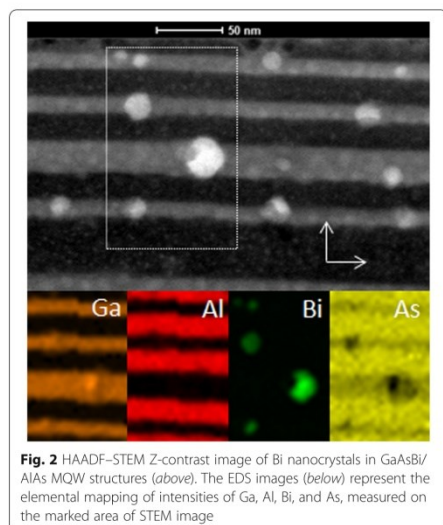


Fig. 1 STEM image of the A-sample with three 10 nm-thick and one 20 nm-thick GaAsBi QWs grown by MBE and 20 nm-thick MEE-grown AlAs barriers after annealing at 750 °C temperature for 180 s

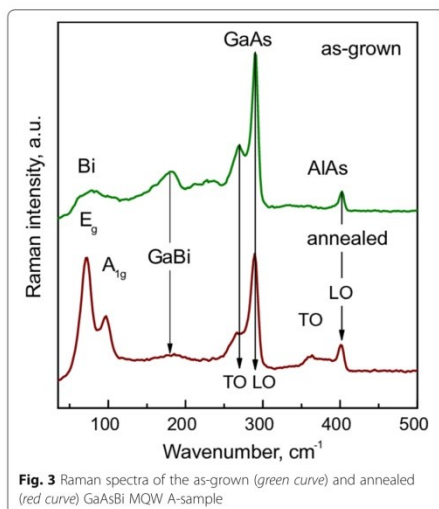


Results

Raman Spectroscopy

The Raman spectra of the investigated GaAsBi MQW samples were recorded in the backscattering geometry by Via Raman (Renishaw) spectrometer equipped with a thermoelectrically cooled (-70 °C) CCD camera and a microscope. The 532-nm radiation line from diode-pumped solid-state laser was used for a photoexcitation. The $50\times/0.75$ NA objective lens and 1800 lines/mm grating were used to record the Raman spectra. The accumulation time was 400 s. To avoid the sample damage, the laser power at the sample was restricted to 0.06 mW. The Raman frequencies were calibrated using the silicon standard (line at 520.7 cm^{-1}). Parameters of the vibrational modes were determined by fitting the experimental spectra with Gaussian–Lorentzian shape components using GRAMS/A1 8.0 (Thermo Scientific) software.

The Raman spectra of the as-grown and annealed GaAsBi/AlAs MQW A-sample are presented in Fig. 3. An intense doublet observed in the as-grown sample (Fig. 3, green curve) at 269 and 290 cm^{-1} corresponds to the GaAs-like transverse optical (TO) and longitudinal optical (LO) phonon modes, respectively [16–18]. In the backscattering geometry, the TO band is symmetrically forbidden for the ideal GaAs crystal [17, 18], but Bi-induced crystalline structure disorder breaks the symmetry of GaAs crystalline lattice and activates TO mode. Two other broad Bi-induced vibrational modes visible



near 227 and 181 cm^{-1} can be attributed to GaBi-like vibrational modes [18]. The presence of AlAs barriers can be recognized in the Raman spectrum from a sharp LO mode at 402 cm^{-1} [19].

Relatively short (180 s) thermal annealing of the sample at 750 °C induces essential changes in the Raman spectrum: (i) intense low frequency bands appear at 72 and 96 cm^{-1} , (ii) intensity of the bands near 269 , 227 , and 181 cm^{-1} decreases, and (iii) a broad feature near 361 cm^{-1} appears in the annealed sample spectrum. The two low-frequency bands at 72 and 96 cm^{-1} correspond well to E_g and A_{1g} modes of the crystalline bismuth [20–24]. The appearance of these bands together with a decrease in intensity of the Bi-induced GaBi-like bands at 269 and 181 cm^{-1} shows that thermal annealing causes in withdrawing of bismuth from the GaAsBi lattice sites and its agglomeration to Bi nanocrystals. Moreover, the formation of bismuth nanocrystals also affects the crystalline structure of AlAs layers, as it is apparent from the rise of a broad defect-induced TO feature near 361 cm^{-1} [25].

Photoluminescence Measurements

The temperature-dependent photoluminescence (PL) measurements were carried out using a 500-mm focal length monochromator (Andor SR-500i) along with the liquid nitrogen cooled InGaAs photodetector. A diode-pumped solid-state laser emitting at the wavelength of 532 nm was used as an excitation source at the excitation power of 38 mW. The samples were mounted on

the cold finger of a closed-cycle helium cryostat coupled with temperature controller, allowing for measurements in the temperature range of 3–300 K.

The PL spectra of the annealed A-sample, which contains three 10 nm-thick and one 20 nm-thick GaAsBi QWs, measured at different temperatures are presented in Fig. 4a. Two major sets of spectral features below the bandgap of GaAs can be distinguished. Strong higher-energy peak situated at about 1.35 eV can be attributed to radiative transitions in GaAsBi QWs. Position of the peak is close to that observed in GaAs_{0.979}Bi_{0.021}/GaAs quantum wells [26] and correlates with XRD data which indicated the Bi content of 2.1% in the GaAsBi QW layers of A-sample after its annealing. The spectral features at low-energy side, 0.6–1.05 eV, appear in PL spectra after a thermal annealing of the sample and, therefore, can be attributed to optical transitions in Bi nanocrystals. The low-energy PL band has an inner structure, which reveals itself at low temperatures. Namely, at $T = 3$ K, the PL components positioned at 0.67, 0.88, and 0.98 eV can be distinguished. As it is seen from Fig. 4a, at liquid helium temperature, the PL signal from GaAsBi QWs is two orders of magnitude stronger than the low-energy PL band. However, the high-energy PL peak decreases rapidly with an increase of temperature and the low-energy PL peak starts to dominate at $T > 100$ K.

The PL spectra of B-sample, which contains twenty 10 nm-thick GaAsBi quantum wells separated by 4 nm-thick AlAs barriers, are presented in Fig. 4b. Prior to thermal annealing, as was the case for the A-sample, the B-sample manifested only the higher-energy, QW-related, PL band. The strong low-energy PL peak at about 0.85 eV was observed after the thermal annealing and, therefore, we assume, can be attributed to emission from Bi nanocrystals. Intensity of the low-energy peak in B-sample is stronger than that in A-sample and scales

up with an increased number of QWs. At low temperatures, three components of the peak, which were well-resolved in A-sample, can be traced. However, in the B-sample, the low-energy PL peak is dominated by its 0.85 eV component in the whole temperature range investigated. Position of the higher-energy, QW-related, PL peak is slightly shifted to lower energies with respect to its position in A-sample in accordance with XRD data, which indicated the 2.8% Bi in quantum-well layers of B-sample after its thermal annealing. In B-sample, the QW-related PL peak reveals its inner structure. The peak is constituted from the bound exciton related component at about 1.27 eV, which dominates at low temperatures, and delocalized exciton related component, which is situated at about 1.35 eV and is dominating at higher-temperatures. The inner structure of the QW-related peak results in a characteristic S-type temperature dependence of the PL peak position (full dots in Fig. 5), which was observed previously both in bulk GaAsBi [27] and in GaAsBi/GaAs quantum wells [26]. The PL peak positioned at low photon energies shows much weaker temperature dependence (open dots and curve in Fig. 5), which can be fitted by the Varshni function $E(T) = E(0) - \alpha T^2 / (\beta + T)$ with the α and β parameters equal to 10^{-4} eV/deg and 100 K, respectively. It should be noted that the value of α parameter, responsible for the energy gap variation with temperature, is much smaller than its standard values for a majority of semiconductors, $3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$ eV/deg. This makes Bi nanocrystal matrix an important potential system for the light sources emitting at telecom wavelengths and having low temperature sensitivity.

Discussion

The HRTEM, EDS, and Raman spectroscopy measurements carried out in the present study indicate that Bi nanocrystals (quantum dots) precipitate in GaAsBi layers

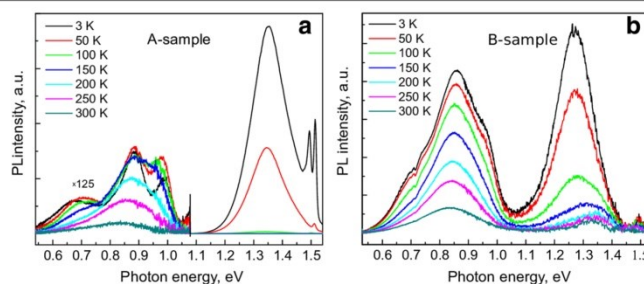
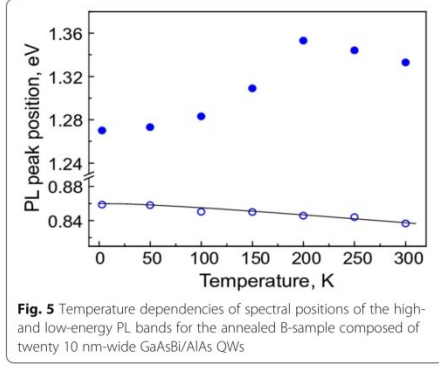


Fig. 4 Temperature-dependent PL spectra of the annealed **a** A-sample composed of three 10 nm-wide and one 20 nm-wide GaAsBi/AlAs QWs and **b** B-sample composed of 20 10 nm-wide GaAsBi/AlAs QWs



after a thermal annealing of the low-temperature MBE-grown GaAsBi/AlAs MQW samples. One can assume that these nanocrystals are responsible for the long-wavelength photoluminescence band which reveals itself in the annealed samples. Although the bulk bismuth is semi-metallic, the small effective masses of Bi charge carriers result in an early onset of quantum confinement effects in Bi-based nanostructures. In fact, one of the first experimental observations of the size-quantization effects was reported for thin Bi layers [28]. Semimetal-to-semiconductor transition in thin Bi films, $d < 30$ nm, was experimentally observed in Ref. [29]. The transition has been also revealed in Bi nanowires with diameters smaller than 65 nm [30, 31]. In both these cases, the semiconducting state was identified from measurements of the temperature-dependent electric characteristics. The quantum size effect in bismuth nanoparticles was for the first time studied by electron energy loss spectroscopy [32], and the semi-metal to semiconductor transition was found to occur in Bi nanoparticles with diameters below 40 nm. The transition to the direct semiconductor state was lately reported [33] for colloidal 3.3 nm Bi nanoparticles.

In pure Bi, the principle valleys of electrons and holes are located at the L and T points of the Brillouin zone and correspond to ellipsoidal isoenergetic surfaces (Table 1). The ground state of the ellipsoidal valley electrons (holes) in a spherical quantum dot can be approximately estimated as

$$W = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\bar{m}r_0^2}. \quad (1)$$

Here r_0 is the QD radius and \bar{m} is the average inverse effective mass,

Table 1 Parameters of the bulk Bi energy structure [35–37] (m_0 is the free electron mass)

Symmetry point	E_g	Fermi energy	Effective mass components	\bar{m}
T	0.407 eV	11.6 meV	$m_1 = m_2 = 0.059 m_0$ $m_3 = 0.634 m_0$	$\bar{m} = 0.0846 m_0$
L	0.015 eV	26.6 meV	$m_1 = 0.00521 m_0$ $m_2 = 1.21 m_0$ $m_3 = 0.0136 m_0$	$\bar{m} = 0.0113 m_0$

$$1\bar{m} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \right), \quad (2)$$

m_1 , m_2 , and m_3 are the principal effective masses of the ellipsoidal valley.

The phenomenological formula (1) gives a close estimate of the ground energy level ε_1 in an infinitely deep spherical QD at arbitrary ratios of the effective masses. Indeed, it is exact, $\varepsilon_1 = W$, in the case of a spherical isoenergetic surface ($m_1 = m_2 = m_3$), predicts the ε_1 energy with an accuracy of 12%, $\varepsilon_1 \approx 0.88 W$, and 25%, $\varepsilon_1 = 0.75 W$, in the limiting cases of strongly prolate spheroidal valley ($m_1 = m_2$, $m_3 \rightarrow \infty$) and strongly oblate spheroidal one ($m_1 = m_2$, $m_3 \rightarrow 0$), respectively. Therefore, at arbitrary values of the principle effective masses, formula (1) approximates the QD ground energy with accuracy better than 25%.

Formula (1) allows for a simple straightforward evaluation of the effective energy gaps in bismuth quantum dots, $E_{g,\text{eff}} = E_g + W_e + W_h$, where E_g is an energy gap in a bulk crystal and W_e and W_h are the electron and hole size quantization energies (1). The calculated effective T and L energy gaps are presented graphically in Fig. 6. (The electron and hole masses at both T and L points were assumed to be equal.)

In the bulk, semi-metallic bismuth, the conduction band minimum of the L valley is 38 meV below the T valence band maximum. When a size of Bi particles is reduced, the effective energy bandgap at the L point increases faster than that at the T point due to smaller effective masses of the L -valley, what is eventually leading to the semimetal to semiconductor transition (the i -crossover point in Fig. 6). At first, a bismuth nanocrystal becomes the indirect semiconductor with the lowest conduction band minimum at the L point and the highest valence band maximum at the T point. With a further decrease of the QD size, both the valence and conduction band edges will emerge at the T points making the Bi QD to become a direct gap semiconductor (the d -crossover point in Fig. 6).

It should be noted that Fig. 6 presents only a rough scheme of the energy spectrum, because the scheme

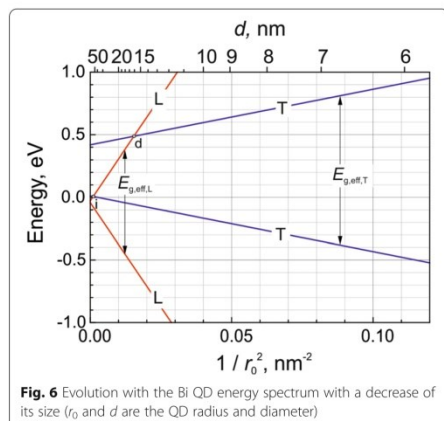


Fig. 6 Evolution with the Bi QD energy spectrum with a decrease of its size (r_0 and d are the QD radius and diameter)

disregards the non-parabolicity effects and assumes the infinite energy barriers for QDs. A deviation from the parabolic dispersion law is essential for the L -valley (see e.g., [34]). Indeed, the effective masses at the L -valley center are approximately five times smaller than their values at the Fermi energy (which were used for calculations of the energy spectrum presented in Fig. 6). On the other hand, the non-parabolicity effects are weaker at the T points, where the energy bandgap is larger, and therefore, the presented effective T energy gap (Fig. 6) can be considered as its relevant estimate.

Above, we had assumed the low-energy PL peak at ~ 0.85 eV to be due to the optical transitions which are taking place in Bi nanocrystals with diameters of about 10 nm. The presented calculations for the $d = 10$ nm QDs predict the $E_{g,\text{eff}} = 0.76$ eV effective energy gap, which is in a reasonable agreement with the experiment and, therefore, supports the hypothetical assumption of the low-energy PL peak origin.

Conclusions

In summary, multiple GaAsBi/AlAs-layered quantum-well structures were grown by a mixed MBE/MEE process on GaAs substrates. After post-growth thermal annealing of the structures at 750 °C, numerous relatively low-dispersed nanoparticles were nucleated within GaAsBi quantum wells. HRTEM, EDS, and Raman spectroscopy measurements show that the nanocrystals are predominantly composed of bismuth. The photoluminescence measurements carried out reveal an additional low-energy, ≈ 0.85 eV, PL peak which appears in the annealed samples. The low-energy PL peak presumably can be due to optical transitions in Bi nanocrystals, which by the quantum size effects are transformed to

the direct-bandgap semiconducting state. The carried out estimates of the Bi quantum dots energy spectrum support the assumption. Further and more detailed experimental and theoretical work is required for a definite answer.

Abbreviations

EDS: Energy-dispersive spectroscopy; HAADF: High-angle annular dark-field; HRTEM: High-resolution transmission electron microscopy; MBE: Molecular beam epitaxy; MEE: Migration-enhanced epitaxy; PL: Photoluminescence; QD: Quantum dot; QW: Quantum well; RTA: Rapid thermal annealing; STEM: Scanning transmission electron microscopy; TO and LO: Transverse optical and longitudinal optical phonon modes, respectively

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the support of the Research Council of Lithuania under the grant no. MIP-71/2015 (BiNano).

Authors' Contributions

RB grew the samples by MBE and carried out the RTA procedures. GN performed the Raman spectroscopy measurements and analysis. EP and BC carried out the PL experiments and analyzed the results. AS and MS prepared the samples for the transmission measurements and performed the HRTEM investigation as well as the analysis, respectively. VK was responsible for the theoretical modeling. AK proposed the initial work, supervised the analysis, and wrote and revised the manuscript. RB, GN, EP, BC, and VK joined the discussions. All authors read and approved the final manuscript.

Authors' Information

EP and MS are the PhD students at CPST and VUJ, respectively. RB, BC, GN, AS, VK, and AK are senior researchers at CPST.

Competing Interests

The authors declare that they have no competing interests.

Publisher's Note

Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Received: 29 December 2016 Accepted: 19 June 2017

Published online: 30 June 2017

References

- Broderick CA, Usman M, Sweeney SJ, O'Reilly EP (2012) Band engineering in dilute nitride and bismide semiconductor lasers. *Semicond Sci Technol* 27, 094011
- Bertulis K, Krotkus A, Pačebutas V, Adomavičius R, Molis G, Marcinkevičius S (2006) GaBiAs: a material for optoelectronic terahertz devices. *Appl Phys Lett* 88:201112
- Hunter CJ, Bastiman F, Mohamad AR, Richards R, Ng JS, Sweeney SJ, David JPR (2012) Absorption characteristics of GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs diodes in the near-infrared. *Photon Technol Lett* 24:2191
- Pačebutas V, Urbanowicz A, Cicėnas P, Stanionytė S, Bičiūnas A, Nevinskas I, Krotkus A (2015) Growth and characterization of quaternary (GaIn)(AsBi) layers for optoelectronic terahertz detector applications. *Semicond Sci Technol* 30, 094012
- Geičutis A, Pačebutas V, Butkutė R, Svidovskij P, Strazielenė V, Krotkus A (2014) Growth and characterization of UTC photo-diodes containing GaAs_{1-x}Bi_x absorber layer. *Solid State Electronics* 99:101
- Lewis R, Beaton D, Lu X, Tiedje T (2009) GaAs_{1-x}Bi_x light emitting diodes. *J Cryst Growth* 311:1872
- Butkutė R, Geičutis A, Pačebutas V, Čechavičius B, Bukauskas V, Kondrotas R, Ludewig P, Volz K, Krotkus A (2014) Multi-quantum well Ga(AsBi)/GaAs laser diodes with more than 6% of bismuth. *Electron Lett* 50:1155
- Butkutė R, Pačebutas V, Čechavičius B, Adomavičius R, Korolov A, Krotkus A (2012) Thermal annealing effect on the properties of GaBiAs. *Phys Status Solidi C* 9:1614

9. Butkutė R, Stašys K, Pačebutas V, Čechavičius B, Kondrotas R, Geižutis A, Krotkus A (2015) Bismuth quantum dots and strong infrared photoluminescence in migration-enhanced epitaxy grown GaAsBi-based structures. *Opt Quant Electron* 47:873
10. Grundmann M, Stier O, Bimberg D (1995) InAs/GaAs pyramidal quantum dots: strain distribution, optical phonons, and electronic structure. *Phys Rev B* 52:11969
11. Daudin B (2008) Polar and nonpolar GaN quantum dots. *J Phys Condens Matter* 20:473201
12. Springholz G, Bauer G (2007) Molecular beam epitaxy of IV–VI semiconductor hetero- and nano-structures. *Phys Status Solidi B* 244:2752
13. Wu M, Luna E, Puustinen J, Guinea M, Trampert A (2014) Formation and phase transformation of Bi-containing QD-like clusters in annealed GaAsBi. *Nanotechnology* 25:205605
14. Butkutė R, Pačebutas V, Krotkus A, Knaub N, Volz K (2014) Migration-enhanced epitaxy of thin GaAsBi layers. *Lith J Phys* 54:125
15. Butkutė R, Skapas M, Selskis A, Bukauskas V, Stanionytė S, Niaura G (2017) AIAs as a Bi blocking barrier in GaAsBi multi-quantum wells: structural analysis. *Lith J Phys* 57:29
16. Sarcan F, Dönmez O, Kara K, Erol A, Akalin E, Arkan MC, Makhloufi H, Arnoult A, Fontaine C (2014) Bismuth-induced effects on optical, lattice vibrational, and structural properties of bulk GaAsBi alloys. *Nanoscale Res Lett* 9:119
17. Steele JA, Lewis RA, Horvat J, Nancarrow MJB, Henini M, Fan D, Mazur YI, Schmidbauer M, Ware ME, Yu SQ, Salamo GJ (2016) Surface effects of vapour-liquid-solid driven Bi surface droplets formed during molecular-beam-epitaxy of GaAsBi. *Sci Rep* 6:28860
18. Verma P, Oe K, Yamada M, Harim H, Herms M, Imer G (2001) Raman studies on GaAs_{1-x}Bi_x and InAs_{1-x}Bi_x. *J Appl Phys* 89:1657
19. Seong MJ, Francoeur S, Yoon S, Mascarenhas A, Tixier S, Adamczyk M, Tiedje T (2005) Bi-induced vibrational modes in GaAsBi. *Superlattice Microst* 37:394
20. Lannin JS, Calleja JM, Cardona M (1975) Second-order Raman scattering in the group-Vb semimetals: Bi, Sb, and As. *Phys Rev B* 12:585
21. Trentelman K (2009) A note on the characterization of bismuth black by Raman microspectroscopy. *J Raman Spectrosc* 40:585
22. Haro-Poniatowski E, Joanne M, Morhange JF, Kanehisa M, Serna R, Afonso CN (1999) Size effects investigated by Raman spectroscopy in Bi nanocrystals. *Phys Rev B* 60:10080
23. Onari S, Miura M, Matsuishi K (2002) Raman spectroscopic studies on bismuth nanoparticles prepared by laser ablation technique. *Appl Surf Sci* 615:197–198
24. Zlenko AS, Mashinsky VM, Iskhakova LD, Semjonov SL, Koltashev WV, Karatun NM, Dianov EM (2012) Mechanisms of optical losses in Bi:SiO₂ glass fibers. *Opt Express* 20:23186
25. Shields AJ, Chamberlain MP, Cardona M, Eberl K (1995) Raman scattering due to interface optical phonons in GaAs/AIAs multiple quantum wells. *Phys Rev B* 51:17728
26. Kopaczek J, Linhart WM, Baranowski M, Richards RD, Bastiman F, David JPR, Kudrawiec R (2015) Optical properties of GaAsBi/GaAs quantum wells: photoreflectance, photoluminescence and time-resolved photoluminescence study. *Semicond Sci Technol* 30, 094005
27. Yoshimoto M, Itoh M, Tominaga Y, Oe K (2013) Quantitative estimation of density of Bi-induced localized states in GaAs_{1-x}Bi_x grown by molecular beam epitaxy. *J Cryst Growth* 378:73
28. Ogrin YF, Lutskii VN, Ellinson VA (1966) Observation of quantum size effects in thin bismuth films. *ZHETF Pis* 3:114, *JETP Lett.* 1966:3:71
29. Hoffman CA, Meyer JR, Bartoli FJ, Di Venere A, Yi XJ, Hou CL, Wang HC, Ketterson JB, Wong GK (1993) Semimetal-to-semiconductor transition in bismuth thin films. *Phys Rev B* 48:11431
30. Zhang Z, Sun X, Ying JY, Heremans J, Dresselhaus MS (2000) Electronic transport properties of single-crystal bismuth nanowire arrays. *Phys Rev B* 61:4850
31. Lee S, Ham J, Jeon K, Noh JS, Lee W (2010) Direct observation of the semimetal-to-semiconductor transition of individual single-crystal bismuth nanowires grown by on-film formation of nanowires. *Nanotechnology* 21: 405701
32. Wang YW, Kim JS, Kim GH, Kima KS (2006) Quantum size effects in the volume plasmon excitation of bismuth nanoparticles investigated by electron energy loss spectroscopy. *Appl Phys Lett* 88:143106
33. Velasco-Arias D, Zumeta-Dube I, Diaz D, Santiago-Jacinto P, Ruiz VF, Castillo-Blum SE, Rendon L (2012) Stabilization of strong quantum confined bismuth nanoparticles, one-pot synthesized at room conditions. *J Phys Chem C* 116:14717
34. Levin AJ, Black MR, Dresselhaus MS (2009) Indirect L to T point optical transition in bismuth nanowires. *Phys Rev B* 79:165117
35. Isaacson RT, Williams GA (1969) Alfvén-wave propagation in solid-state plasmas. *Phys Rev* 185:682
36. Smith GE, Baraff GA, Rowell JM (1964) Effective *g* factor of electrons and holes in bismuth. *Phys Rev* 135:A1118
37. Omaggio JP, Meyer JR, Hoffman CA, DiVenere A, Yi XJ, Hou CL, Wang HC, Ketterson JB, Wong GK, Heremans JP (1993) Magneto-optical determination of the T-point energy gap in bismuth. *Phys Rev B* 48:11439

Submit your manuscript to a SpringerOpen® journal and benefit from:

- Convenient online submission
- Rigorous peer review
- Open access: articles freely available online
- High visibility within the field
- Retaining the copyright to your article

Submit your next manuscript at ► springeropen.com

3 publikacija / 3rd publication

**AIAs as a Bi blocking barrier in GaAsBi multi-quantum wells:
Structural analysis**

R. Butkutė, **M. Skapas**, A. Selskis, V. Bukauskas, S. Stanionytė,
G. Niaura.

Lith. J. Phys. **57** 29 (2017).
DOI: 10.3952/physics.v57i1.3453.

Perspausdinta su *Lithuanian Journal of Physics* leidimu.
Reprinted with permission from *Lithuanian Journal of Physics*.

AlAs AS A Bi BLOCKING BARRIER IN GaAsBi MULTI-QUANTUM WELLS: STRUCTURAL ANALYSIS

R. Butkutė^a, M. Skapas^b, A. Selskis^b, V. Bukauskas^a, S. Stanionytė^{a,b}, and G. Niaura^c

^aDepartment of Optoelectronics, Center for Physical Sciences and Technology, Saulėtekio 3, LT-10257 Vilnius, Lithuania

^bDepartment of Characterization of Materials Structure, Center for Physical Sciences and Technology, Saulėtekio 3, LT-10257 Vilnius, Lithuania

^cDepartment of Organic Chemistry, Center for Physical Sciences and Technology, Saulėtekio 3, LT-10257 Vilnius, Lithuania
E-mail: renata.butkute@ftmc.lt

Received 29 November 2016; revised 2 January 2017; accepted 16 March 2017

Crystallographic properties of AlAs barriers in GaAsBi-based multi-quantum well structures grown on GaAs substrates by molecular beam epitaxy (MBE) and migration-enhanced epitaxy (MEE) were studied. The quantum wells were grown at temperatures ranging from 160 to 350 °C. The width of GaAsBi quantum wells varied from 4 to 20 nm. The optimization of technological parameters for the growth of high crystalline quality AlAs barriers at low temperatures was performed. To explore the impact of high temperature treatment on crystal quality, surface roughness and chemical composition stability, *ex situ* rapid thermal annealing was performed at 650–750 °C for 180 s in nitrogen ambiance. The structural quality of AlAs barriers, the morphology and sharpness of the interfaces between GaAsBi quantum wells and AlAs barriers were studied by high resolution X-ray diffraction, atomic force microscopy and high resolution transmission electron microscopy, respectively. In this study it was demonstrated that MEE allows one to achieve higher crystal quality of AlAs barriers at much lower temperatures in comparison to MBE. The blocking of Bi out-diffusion from the GaAsBi quantum wells toward the surface was shown for both MBE and MEE grown AlAs barriers.

Keywords: molecular beam epitaxy, migration-enhanced epitaxy, quantum structures, high resolution X-ray diffraction, atomic force microscopy, high resolution transmission electron microscopy, Raman spectroscopy

PACS: 81.15.Hi, 61.05.cp, 68.37.Ps, 68.37.Og, 82.80.Gk

1. Introduction

III–V semiconducting alloys containing a dilute amount of bismuth, namely, GaAsBi, are very attractive due to the large band-gap reduction with a relatively small Bi content. Substitution of As by Bi in the GaAs lattice produces a much larger reduction in the band gap (–60 to –80 meV/%Bi) [1, 2] than alloying by In (–12 meV/%In) and Sn (–20 meV/%). Also, Bi is the heaviest nonradioactive element; therefore, it has a large spin orbit splitting, which is useful for spin-based semiconductor devices. It is demonstrated in [3] that the GaAsBi layer containing more than 10% Bi grown on the GaAs substrate shows the photoluminescence (PL) at 1.5 μm wavelengths. Even longer PL wavelengths can be achieved for the quaternary GaInAsBi compound on the InP substrate [4, 5]. This feature makes bismides promising materials for applications in semiconductor lasers emitting at

room temperature in the mid-infrared spectral range where the fundamental absorption bands of many molecular species are located.

The peculiarities of bismides growth are related to the strong tendency of Bi segregation, which leads to the formation of droplets on the surface. Consequently, under standard GaAs growth conditions (high substrate temperature ~600 °C and non-stoichiometric As-rich ambiance) Bi is not embedded in the GaAs lattice, but acts as a surfactant with associated improvements in surface quality. To incorporate Bi, growth temperatures below 400 °C and As₂/Ga flux ratios close to unity are necessary. Despite the obtained achievements in optimization of technology, applications of bismides are held back by practical difficulties in growth of bulk layers and multi-quantum wells with larger than 6% Bi. Bi surface segregation in thick bismide layers leads to a final layered structure with several layers and different Bi content

independent of substrate temperature and growth rate. In the case of quantum wells (QWs), the depletion of GaAs barriers occurs when the QW width is increased [6]. It is demonstrated in [6] that this process in GaAsBi/GaAs quantum well structures is assisted by strong and complex Bi surface segregation, implying both lateral and vertical mass transport.

Our previous investigations of GaAsBi layers and GaAs/GaAsBi multi-structures have shown that temperatures higher than 650 °C induce the movement of Bi and stimulate the enhancement of photoluminescence at wavelengths ranging from 1300 to 1500 nm [7, 8]. The high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) study of the cross-section of GaAsBi QWs separated by GaAs barriers showed the Bi segregation process and distortion of the multi-QW (MQW) structure through complete vanishing of interfaces between wells and barriers [8]. Nevertheless, the sharp heterointerfaces and abrupt profiles are essential for the realization of quantum heterostructure devices. In order to obtain a high-quality heterostructure, the segregation of Bi should be suppressed. The interdiffusion of compositional atoms was investigated at the heterointerface between a GaAs epilayer and a Ge(111) substrate by secondary ion mass spectroscopy [9, 10]. It is demonstrated that when a thin AlAs layer is applied initially, diffusion of Ge into the GaAs epilayer is suppressed effectively. An abrupt heterointerface was successfully realized. A detailed study [10] of a series of samples with various AlAs interfacial layer thicknesses discovered the effectiveness of the AlAs layer at relatively high temperature growth (about 650 °C). The authors demonstrated that the thickness of AlAs could be reduced to 10 nm without affecting its effectiveness in blocking the cross diffusion of Ge, Ga and As atoms between the layer and the substrate.

In this study we were focused on the growth and investigation of AlAs barriers in GaAsBi-based MQW structures for blocking of Bi segregation toward the surface. In our specific case the challenge was the adjustment and optimization of growth parameters of high crystalline quality AlAs barriers for low temperatures (LT) necessary to grow bismides containing more than 6% Bi. The structural properties of AlAs barriers were studied in detail. The main attention was paid to the impact of growth temperature, growth mode and barrier thickness on AlAs crystalline properties and the sharpness of interfaces between AlAs and GaAsBi. *In situ* high temperature annealing and *ex situ* annealing in a rapid thermal annealing oven were performed to investigate the crystal quality, surface morphology and chemical composition stability.

2. Growth of multi-quantum wells

GaAsBi/AlAs MQWs were grown using a SVT-A molecular beam epitaxy (MBE) reactor equipped with metallic Ga, Al, Bi sources and a two-zone cracker source to produce As₂. The samples were grown by standard MBE growth and using migration-enhanced epitaxy. In the standard MBE during the growth, the flux of group III atoms is exposed contemporaneously with the flux of group V atoms. Meanwhile during migration-enhanced epitaxy (MEE), the atoms of group III and V are supplied in sequence: the group III atoms growing QWs and barriers are supplied on the As-free surface or at a minimized excess of arsenic. Under these conditions, Ga and Al atoms are expected to migrate along the surface and to find stable sites. The growth rate r_g was determined by measurements of reflection high-energy electron diffraction (RHEED) intensity oscillations from the specular spot. The fluxes of group III (where III = Ga and Al) and V (V = Bi and As) were calculated from the formulae taken from Ref. [11]:

$$F_{\text{III}} = \frac{4r_g}{d^3}, \quad (1)$$

$$F_{\text{V}} = F_{\text{III}} \frac{P_{\text{V}} \cdot \eta_{\text{III}} \left(\frac{T_{\text{V}} \cdot M_{\text{III}}}{T_{\text{III}} \cdot M_{\text{V}}} \right)^{1/2}}{P_{\text{III}} \cdot \eta_{\text{V}}}. \quad (2)$$

d in Eq. (1) is the lattice constant of GaAs or AlAs crystals, P , T , M and η in Eq. (2) are, respectively, the beam-equivalent pressure (BEP), metallic source temperature, molecular mass, and the ionization efficiency relative to nitrogen. The optimization of AlAs MEE growth parameters, such as t_{Al} and t_{As} , the time of element supply, and t_{pause} , the pause for migration of Al on the surface, was carried out at low temperatures ranging from 160 to 350 °C. For MQW growth by MEE the process optimized for GaAsBi with 7% Bi content was used. A detailed study of Bi incorporation into GaAs using various sequences of Ga, As and Bi supply was analysed and described in our previous work [12].

The growth of MQW was performed at the substrate temperatures from 160 to 350 °C. The substrates were semi-insulating GaAs wafers oriented in the (100) plane. Figure 1 represents the sketch of the multi-quantum well structure and the substrate temperature diagram during the growth by MBE and MEE. In both types of heterostructures – grown by MBE and MEE – a semi-insulating GaAs(100)

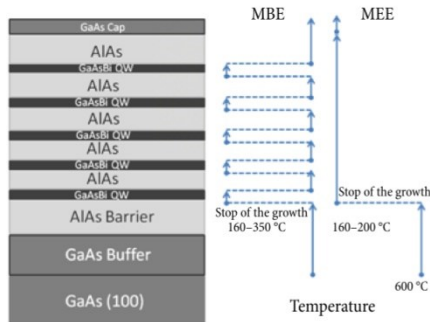


Fig. 1. The multi-quantum well structure consisting of five GaAsBi QWs separated by 20 nm-thick AlAs barriers. The diagram on the right demonstrates the sets of temperature in different stages of the growth of the structure for usual MBE and MEE.

substrate was buffered by the high-temperature GaAs (thickness of about 100 nm) and the first high-temperature AlAs barrier (thickness ~20 nm) using usual MBE. Then the growth was interrupted for substrate temperature decrease. The number of GaAsBi quantum wells ranged from two to five. QWs were separated by AlAs barriers. The width of quantum wells varied from 4 to 20 nm, the AlAs barrier width was set to 10 and 20 nm. For the MBE growth mode both cladding and internal AlAs barriers were grown at 600 °C, meanwhile MEE of AlAs barriers was performed at the QW growth temperature (see the temperature diagrams for MBE and MEE growth modes on the right side of Fig. 1). Finally, all structures were covered by a 5 nm-thick GaAs capping layer. A part of samples was covered by a GaAs cap at low temperature, the second part of heterostructures was overgrown at 600 °C. The content of Bi in QWs

was about 4 and 7% growing by MBE and MEE, respectively.

High temperature treatment was performed in a rapid thermal annealing (RTA) oven in the temperature range 650–750 °C for 180 s in the nitrogen ambiance. As-grown structures were covered by the GaAs wafer to saturate by an arsenic heating chamber and to prevent As losses from the surface layer.

Technological parameters of the investigated MQW samples are presented in Table 1.

3. Results and discussion

3.1. Structural characterization

The quality of the crystal structure, the sharpness of the interfaces between GaAsBi QWs and AlAs barriers and the content of Bi in GaAsBi quantum wells were determined by measuring high-resolution X-ray diffraction (HRXRD). HRXRD ω - 2θ scans were measured using a SmartLab diffractometer (*Rigaku*) with a monochromatic $\text{CuK}\alpha$ X-ray source. Figure 2 shows the HRXRD ω - 2θ scans of the (002) reflex measured for the $5 \times \{\text{GaAsBi}/\text{AlAs}\}$ QW structure (sample B633) as-grown (Fig. 2(a)) by MBE and annealed (Fig. 2(b)). The apparent Pendellösung fringes in Fig. 2(a) demonstrate the epitaxial growth of the structure with very sharp interfaces between the layers even at 200 °C growth temperature. The width of GaAsBi QWs and AlAs barriers evaluated from the XRD scan simulation (grey curve in Fig. 2(a)) was 4 and 20 nm, respectively. As a consequence of the high temperature (HT) treatment at 750 °C (measurement represented by a black curve in Fig. 2(b)), the increase of intensity and a slight shift of the reflex from GaAsBi QWs towards GaAs suggest improvement of the crystal quality of the quantum well and an insignificant decrease

Table 1. Main parameters of multi-quantum structures as-grown and thermally treated: N_{QW} is the number of GaAsBi quantum wells; d_{QW} and T_{QW} are the width and growth temperature of the quantum well; d_{barrier} and T_{barrier} are the width and growth temperature of the AlAs barrier; T_{cap} is the growth temperature of the capping layer; the growth modes MBE or MEE are molecular beam epitaxy and migration-enhanced epitaxy, respectively.

Sample	N_{QW}	d_{QW} , nm	d_{barrier} , nm	T_{QW} , °C	T_{barrier} , °C	T_{cap} , °C	Growth mode
B631	2	6	20	350	350	600	MBE
B633	5	4	20	200	600	600	MBE
B638	5	4	20	160	160	160	MEE
B652	3	4	20	200	200	600	MBE
B675	1	20	10	200	200	200	MEE

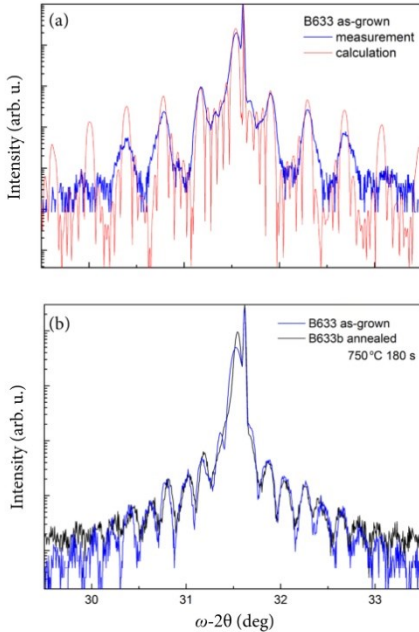


Fig. 2. HRXRD ω - 2θ scans of the (002) reflex measured for the $5\times\{\text{GaAsBi}/\text{AlAs}\}$ quantum well structure grown at 200 °C temperature by MBE and annealed at 750 °C temperature (sample B633). The upper scan (a) presents the measurements of the as-grown structure (red line online), the blue line shows the results of simulation. The scans demonstrated in the plot (b) were measured for the MQWs structure before and after annealing at 750 °C for 180 s.

of the Bi content in the lattice. Moreover, one can see from Fig. 6(b) that the HT annealing procedure does not destroy the sample; the visible fringes point to a layered structure with the same QW and barrier width. The small reduction of Bi content in the GaAs-Bi quantum well and the sharp interfaces allow us to suppose that AlAs grown at low temperature using MEE acts as a Bi blocking layer.

3.2. Surface morphology

The surfaces of samples were investigated by a scanning probe microscope (SPM) Dimension 3100/Nanoscope IVa (Veeco Metrology Group). Images were acquired in the tapping mode using TESP-V2 (Bruker) probes with a tip curvature about 8 nm.

Figure 3 illustrates the surface morphology of the GaAs capping layer of the MQW structure grown by MBE at 350 °C temperature and then capped at 600 °C (Fig. 3(a) is sample B631); Fig. 3(b) presents the surface of MEE grown at the 160 °C GaAs cap (sample B638). MBE grown GaAsBi MQWs with AlAs barriers deposited at the same temperature or at 600 °C demonstrated very smooth surfaces. The surface roughness of these samples was about few tens of nanometre. It should be noted that several MBE grown samples (with larger Bi content) demonstrated some crystal features on the surface of the GaAs cap – pits in height of about 5–10 nm (see Fig. 3(a)), related to the lack of As during the growth of LT-AlAs; this could mean that the MBE growth of AlAs at low temperatures is more sensitive to the As flux than using MEE. On the other hand, the morphology of structures grown by MEE at significantly lower temperatures (160–200 °C) showed the multi-dispersive crystal quality of the GaAs cap. The surface roughness of the capping GaAs layer was higher for the MEE grown structure but not exceeded

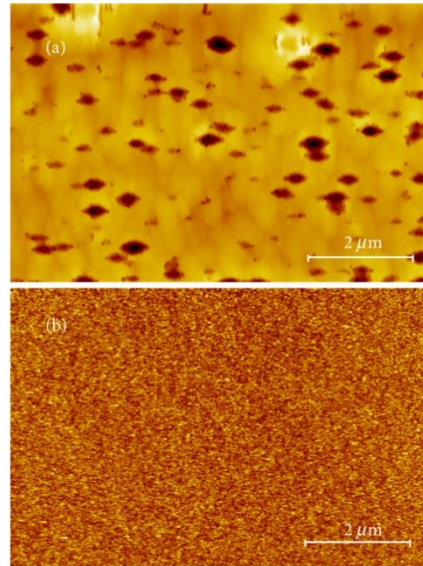


Fig. 3. Surface topography maps of MQWs grown by MBE (sample B631) at substrate temperature of 350 °C (a) and by MEE (sample B638) grown at 160 °C (b). Scanned areas are $8 \times 5.3 \mu\text{m}$, z-scale is 62 nm for (a) and 15 nm for (b).

1 nm. After annealing at 750 °C for 180 s the AFM images of both MBE and MEE grown samples demonstrated a droplets-free surface supporting the hypothesis that AlAs barriers stop the Bi out-diffusion from the QW.

3.3. Raman spectroscopy investigation

Raman spectra were recorded using an inVia Raman (Renishaw, United Kingdom) spectrometer equipped with a thermoelectrically cooled (−70 °C) CCD camera and a microscope. The samples were excited with 532 nm radiation from a diode-pumped solid-state laser. 50 × 0.75 NA objective lens and 1800 lines/mm grating were used to record the Raman spectra. The accumulation time was 400 s. To avoid damage of the sample, the laser power was limited to 0.06 mW. The Raman frequencies were calibrated using the silicon standard according to the line at 520.7 cm^{−1}. Parameters of the bands were determined by fitting the experimental spectra with Gaussian-Lorentzian shape components using the GRAMS/A1 8.0 (Thermo Scientific) software.

The analysis of the Raman spectra measured for both MBE and MEE grown MQWs revealed an intense doublet at 269 and 290 cm^{−1} attributed to transverse optical (TO) and longitudinal optical (LO) phonon modes of the GaAs-like structure, respectively, as well as a sharp LO mode at 402 cm^{−1} from AlAs barriers [13–17]. The samples showed the Bi-induced disorder in the crystal activating the band near 269 cm^{−1} and two other broad Bi-induced vibrational modes visible near 227 and 181 cm^{−1}. After annealing, the changes at low frequency bands at 72 and 96 cm^{−1} were explained by formation of crystalline bismuth nanoparticles. Moreover, the Raman spectra of MBE grown samples with LT-AlAs barriers (see Fig. 4(a), sample B652) and annealed ones (Fig. 4(b)) revealed a different effect of annealing on the crystalline structure of AlAs barriers compared to the MEE grown sample (not presented in this paper). AlAs barriers in the MBE as-grown sample can be recognized from the medium-intensity unresolved band near 400 cm^{−1} which belongs to the LO vibrational mode (Fig. 4(a)). The defect-induced TO mode of AlAs is visible near 362 cm^{−1}. It is interesting that the intensity of AlAs modes in the MBE grown sample dramatically increases after annealing, meanwhile the changes in the Raman spectrum of MEE grown AlAs are negligible. In addition, the frequency of the LO mode decreases from 400 to 388 cm^{−1} indicating considerable structural changes within the AlAs layers, meanwhile the intensities of GaAs and Bi-induced vibrational modes remain unchanged. The increase in Raman

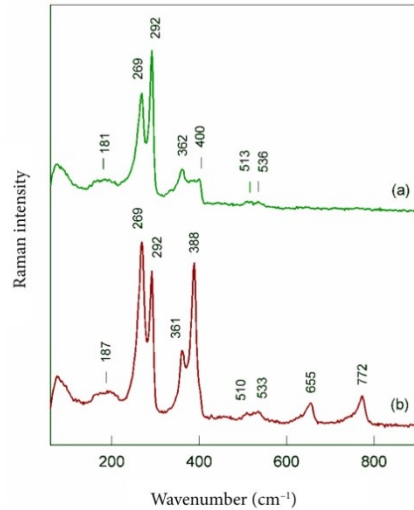


Fig. 4. Raman spectra of sample B652 before (a) and after thermal annealing at 750 °C for 180 s (b). Excitation wavelength is 532 nm (0.06 mW).

intensity might be associated with the improved crystalline order in MBE LT-grown AlAs barriers.

3.4. HRTEM investigation

The high-resolution microstructure and chemical composition of as-grown and annealed MQWs were measured using a FEI Tecnai G2 F20 X-TWIN TEM with the STEM module, associated with an X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) detector for elemental mapping and a high angle annular dark-field (HAADF) detector for Z-contrast imaging. A FEI Helios Nanolab 650 dual beam microscope equipped with an Omniprobe manipulator was used to prepare specimens in order to analyse the cross-sectional microstructure of MQWs. The focused ion beam microscope was operated with a 5 kV electron beam and a 30 kV Ga⁺ ion beam. To protect the sample from an incident ion beam bombardment, a platinum protection cap of approximately 2 μm thickness was deposited on the surface by DC sputtering.

The corresponding EDS elemental mapping results obtained for the GaAsBi-based heterostructure as-grown by MEE and annealed at 750 °C, containing a 20 nm-thick single quantum well sandwiched between 20 nm AlAs barriers (sample B675) presented in Fig. 5. The rectangular frame on the HAADF

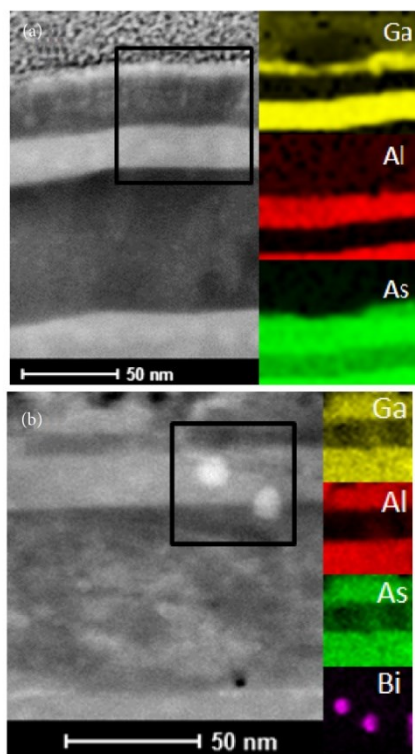


Fig. 5. The HAADF image of single QW structures consisting of a 20 nm GaAsBi quantum well and a 20 nm-thick AlAs barrier on the top of the well (sample B675) grown by MEE at 200 °C temperature: as-grown (a) and annealed (b). The EDS images represent Ga, Al, As and Bi elemental maps of two locations on the TEM image marked by frame.

image of the cross-section demonstrates the area of X-ray energy dispersive spectra measurements. Various colours (yellow corresponds to Ga, red is Al, green is As, and violet is Bi) in EDS elemental mapping represent different chemical elements – Ga, Al, As, and Bi – in the studied field. From the analysis of histograms it follows that sharp interfaces between GaAsBi QWs and AlAs barriers are obvious for both as-grown (Fig. 5(a)) and annealed (Fig. 5(b)) MQWs. No traces of Bi segregation through the top barrier are visible in the pictures. The aggregation of bismuth atoms to nano-scale particles in the QWs, shown in Fig. 5(b), shows that the upper AlAs barrier acts like

a blocking layer for out-diffusion of Bi. Similar results of HRTEM investigation were obtained for MBE grown heterostructures.

Figure 6 shows the cross-sectional HRTEM bright field images of the GaAsBi quantum well and the crystalline AlAs barrier on the top with the corresponding fast Fourier transform (FFT) diffractograms on the right side obtained for the heterostructure as-grown by MEE (a) and annealed at 750 °C (b). A guide for the eye, the interface between the QW and barrier is marked by a dotted line. It can be deduced from the images that both the quantum well and the barrier exhibit epitaxial growth. Moreover, the less dispersive background of the electron diffraction FFT image shows the higher crystalline order of AlAs after annealing, and gives us an additional confirmation of epitaxial growth of barriers at extremely low temperature.

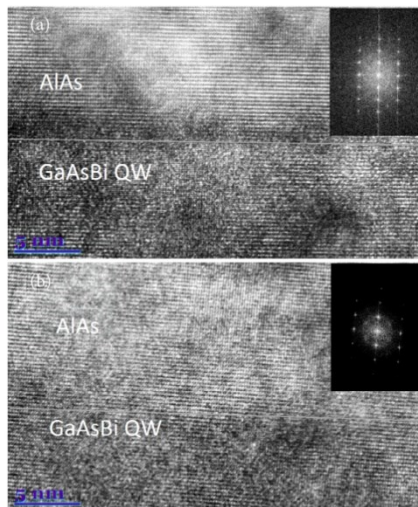


Fig. 6. HRTEM bright field mode images of the cross-section of sample B675: (a) as-grown by MEE QW structure and (b) annealed at 750 °C for 180 s. The scale bar in both cross-section images is 5 nm.

4. Conclusions

The GaAsBi-based multi-quantum well structures with AlAs barriers were grown on GaAs substrates by molecular beam epitaxy and migration-enhanced epitaxy. The growth of MQW structures was performed at substrate temperatures from 160 to

350 °C. The substrates were semi-insulating GaAs wafers oriented in the (100) plane. The width of GaAsBi quantum wells varied from 4 to 20 nm. The optimization of technological parameters for the growth of high crystalline quality AlAs barriers at low as well as at high temperatures was performed. *Ex situ* rapid thermal annealing was performed for all samples at 750 °C temperature for 180 s in nitrogen ambience. It was demonstrated by HRXRD measurements that MEE allows one to achieve higher crystal quality of AlAs barriers at much lower temperatures (160–200 °C) in comparison to MBE (200–350 °C). The study of samples by Raman spectroscopy revealed that the intensity of AlAs modes dramatically increased after annealing of MBE grown MQWs, thus leading to the improved barrier crystal quality. The HRTEM EDS elemental mapping showed the blocking of Bi out-diffusion from the GaAsBi quantum well toward the surface for both MBE and MEE grown MQWs with AlAs barriers.

Acknowledgements

This research was financially supported by the Research Council of Lithuania under Contract No. MIP-71/2015 (BiNano; Bismuth quantum dots in GaAs matrix).

References

- [1] K. Oe and H. Okamoto, New semiconductor alloy GaAs_{1-x}Bi_x grown by metal organic vapor phase epitaxy, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L1283 (1998).
- [2] S. Francoeur, M.J. Seong, A. Mascarenhas, S. Tixier, M. Adamcyk, and T. Tiedje, Band gap of GaAs_{1-x}Bi_x 0<x<3.6%, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3874 (2003).
- [3] X. Lu, D.A. Beaton, R.B. Lewis, T. Tiedje, and Y. Zhang, Composition dependence of photoluminescence of GaAs_{1-x}Bi_x alloys, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 041903 (2009).
- [4] J. Devenson, V. Pačebutas, R. Butkutė, A. Baranov, and A. Krotkus, Structure and optical properties of InGaAsBi with up to 7% bismuth, *Appl. Phys. Express* **5**, 015503 (2012).
- [5] R. Butkutė, V. Pačebutas, B. Čechavičius, R. Nezdinskas, A. Selskis, A. Arlauskas, and A. Krotkus, Photoluminescence at up to 2.4 μm wavelengths from GaInAsBi/AlInAs quantum wells, *J. Cryst. Growth* **391**, 116–120 (2014).
- [6] E. Luna, M. Wu, M. Hanke, J. Puustinen, M. Guina, and A. Trampert, Spontaneous formation of three-dimensionally ordered Bi-rich nanostructures within GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs quantum wells, *Nanotechnology* **27**, 32 (2016).
- [7] R. Butkutė, V. Pačebutas, B. Čechavičius, R. Adomavičius, A. Koroliov, and A. Krotkus, Thermal annealing effect on the properties of GaBiAs, *Phys. Status Solidi C* **9**(7), 1614–1616 (2012).
- [8] R. Butkutė, K. Stašys, V. Pačebutas, B. Čechavičius, R. Kondrotas, A. Geižutis, and A. Krotkus, Bismuth quantum dots and strong infrared photoluminescence in migration-enhanced epitaxy grown GaAsBi-based structures, *Opt. Quant. Electron.* **47**, 873–882 (2015).
- [9] T. Kawai, H. Yonezu, H. Yoshida, and K. Pak, Ge segregation and its suppression in GaAs epilayers grown on Ge(III) substrate, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1216 (1992).
- [10] C.K. Chia, J.R. Dong, D.Z. Chi, A. Sridhara, A.S.W. Wong, M. Suryana, G.K. Dalapati, S.J. Chua, and S.J. Lee, Effects of AlAs interfacial layer on material and optical properties of GaAs/Ge(100) epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 141905 (2008).
- [11] G.J. Davies and D. Williams, *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, ed. E.H.C. Parker (Plenum Press, New York, 1985).
- [12] R. Butkutė, V. Pačebutas, A. Krotkus, N. Knaub, and K. Volz, Migration-enhanced epitaxy of thin GaAsBi layers, *Lith. J. Phys.* **54**(2), 125–129 (2014).
- [13] F. Sarcan, O. Dönmez, K. Kara, A. Erol, E. Akalin, M.C. Arıkan, H. Makhloufi, A. Arnoult, and C. Fontaine, Bismuth-induced effects on optical, lattice, and structural properties of bulk GaAsBi alloys, *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 119 (2014).
- [14] J.A. Steele, R.A. Lewis, J. Horvat, M.J.B. Nancarrow, M. Henini, D. Fan, Y.I. Mazur, M. Schmidbauer, M.E. Ware, S.-Q. Yu, and G.J. Salamo, Surface effects of vapour-liquid-solid driven Bi surface droplets formed during molecular-beam-epitaxy of GaAsBi, *Sci. Rep.* **6**, 28860 (2016).
- [15] P. Verma, K. Oe, M. Yamada, H. Harim, M. Herms, and G. Irmer, Raman studies on GaAs_{1-x}Bi_x and InAs_{1-x}Bi_x, *J. Appl. Phys.* **89**, 1657–1663 (2001).
- [16] M.J. Seong, S. Francoeur, S. Yoon, A. Mascarenhas, S. Tixier, M. Adamcyk, and T. Tiedje, Bi-induced vibrational modes in GaAsBi, *Superlattices Microstruct.* **37**, 394–400. (2005).
- [17] G.S. Spencer, J. Menéndez, L.N. Pfeiffer, and K.W. West, Optical-phonon Raman-scattering study of short-period GaAs-AlAs superlattices: An examination of interface disorder, *Phys. Rev. B* **52**, 8205–8218 (1995).

Bi DIFUZIJA BLOKUOJANTYS AlAs BARJERAI GaAsBi KVANTINIUOSE DARINIUOSE: STRUKTŪRINIS CHARAKTERIZAVIMAS

R. Butkutė^a, M. Skapas^b, A. Selskis^b, V. Bukauskas^a, S. Stanionytė^{a,b}, G. Niaura^c

^a Fizinųjų ir technologijos mokslų centro Optoelektronikos skyrius, Vilnius, Lietuva

^b Fizinųjų ir technologijos mokslų centro Medžiagų struktūrinės analizės skyrius, Vilnius, Lietuva

^c Fizinųjų ir technologijos mokslų centro Organinės chemijos skyrius, Vilnius, Lietuva

Santrauka

Pristatomas kristalografinių AlAs barjerų GaAsBi junginio pagrindu daugybinių kvantinių duobių, užaugintų ant GaAs padėkliukų molekulių pluoštelių epitaksijos ir atomų migraciją paskatinančios epitaksijos būdais, savybių tyrimas. Kvantinės duobės buvo auginamos nuo 160 iki 350 °C temperatūrose. Tiriamajame darbe jų plotis kito nuo 4 iki 20 nm. Siekiant sustabdyti Bi segregaciją iš kvantinės duobės link bandinio paviršiaus dariniuose vietoj įprastinių GaAs barjerų pasirinktas AlAs. Atliekant technologinių parametru paiešką auginimai atlikti tiek žemose, bismidams būtinose temperatūrose, tiek ir aukštose, 600 °C siekiančiose temperatūrose. Surastos optimalios AlAs barjerų auginimo technologinės sąlygos. Darbe detalai pateikta barjerų auginimo parametru ir vėliau atlikto kaiti-

nimo 750 °C temperatūroje 180 s azoto aplinkoje įtaka kristalinei AlAs sandarai, paviršiaus šiurkštumui, daugiasluoksnio kvantinio darinio sąlyčio riboms ir cheminei sudėčiai. Tyrimai atlikti didelės skyros rentgeno spindulių difrakcijos, atominių jėgų mikroskopijos ir didelės skyros peršviečiamosios elektronų mikroskopijos metodais. Atskleista, kad pasitelkus atomų migraciją paskatinančią epitaksiją galima užauginti ypač aukštos kristalinės kokybės AlAs barjerus esant daug žemesnei nei molekulių pluoštelių epitaksijos atveju auginimo temperatūrai. Taip pat pademonstruota, kad ir molekulių pluoštelių epitaksija, ir atomų migraciją skatinanti epitaksija, kai jų veikimo metu sudaromos optimalios auginimo sąlygos, gali būti taikomos Bi segregaciją iš GaAsBi kvantinių duobių stabdantiems AlAs barjerams auginti.

4 publikacija / 4th publication

**HRTEM Study of Size-Controlled Bi Quantum Dots in Annealed
GaAsBi/AlAs Multiple Quantum Well Structure**

M. Skapas, S. Stanionytė, T. Paulauskas, R. Butkutė.

Phys. Status Solidi Basic Res. **1800365** 2 (2019).

DOI: 10.1002/pssb.201800365.

Perspausdinta su *Wiley-VCH* leidimu.

Reprinted with permission from *Wiley-VCH*.

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version
DOI: 10.1002/pssb.201800365

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version
DOI: 10.1002/pssb.201800365

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version
DOI: 10.1002/pssb.201800365

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version
DOI: 10.1002/pssb.201800365

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version
DOI: 10.1002/pssb.201800365

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version
DOI: 10.1002/pssb.201800365

Vilniaus universiteto leidykla
Universiteto g. 1, LT-01513 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt,
www.leidykla.vu.lt
Tiražas 20 egz.