ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

«ИССЛЕДОВАНИЕ ВИСМУТ-СОДЕРЖАЩИХ СЛОЕВ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ФОТООТРАЖЕНИЯ»

Выполнил студент

205М группы

Деев Петр Михайлович

научный руководитель:

доцент Боков Павел Юрьевич

Допущена к защите

Зав. кафедрой_____

Москва 2019

Оглавление

АННОТАЦИЯ	3
Глава 1. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СОЕДИНЕНИ ИССЛДЕОВАНИЯ МЕТОДАМИ МОДУЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	IЯ И ИХ 4
Введение	4
1.1 Закон Вегарда и описание свойств тройных (четвертных) соединений	5
1.1.1 Соединения AlGaAs	7
1.1.2 Соединения InGaAs	8
1.1.3 Соединения InGaN	9
1.1.4 Соединения AlInGaP	12
1.1.5 Перспективность соединения GaBiAs	12
1.2 Модуляционная спектроскопия	15
1.2.1 Эффект Франца-Келдыша	16
1.2.2 Виды электромодуляционных спектров	17
1.2.3 Спектроскопия фотоотражения полупроводников	21
1.2.4 Фотоотражение в структурах с тройными соединениями	22
1.2.4.1 Соединения AlGaAs	23
1.2.4.2 Соединения InGaAs	24
1.2.4.3 Соединения InGaN	25
1.2.4.4 Соединения GaBiAs	27
1.3 Цели и задачи работы	
Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ	
2.1 Методика эксперимента	34
2.2 Исследуемые образцы	
Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОН ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА СДВИГА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИ	НЫ И МЕСИ. 38
3.1. Спектры фотоотражения исследуемых образцов	
3.2 Ширина запрещенной зоны в зависимости от концентрации висмута	41
3.3 Оценка деформационного потенциала сдвига	46
3.4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ	51
Список литературы	53

АННОТАЦИЯ

В работе предлагаются к рассмотрению результаты исследования спектроскопии фотоотражения серии методом гетероструктур GaAs/GaBi_xAs_{1-x} с разной концентрацией висмута. Малая ширина линий фотоотражения от слоев GaBi_xAs_{1-x} свидетельствует о хорошем структурном совершенстве этих слоев. По положению линий, связанных с межзонными переходами в GaBi_xAs_{1-x} с участием подзон тяжелых и легких дырок, а также спин-орбитально отщепленной подзоны валентной зоны с учетом деформаций гетеропереходе $GaAs/GaBi_xAs_{1-x}$, на восстановлены зависимости энергий переходов от состава тройного соединения. Полученные результаты кореллируют с данными других исследователей.

Глава 1. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДАМИ МОДУЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.

Введение

Полупроводниковая электроника как наука выросла из возможности управления типом проводимости полупроводника с помощью легирования различными примесями и инжекции неравновесных носителей заряда. Новый виток развития полупроводниковой электроники связан с работами Ж.И. Алферова, Г. Кремера и Д. Килби, результатом которых, в том числе, оказалось создание многокомпонентных полупроводниковых соединений (AlGaAs, InGaAs, AlGaN, GaAsP, AlInGaP и др.). В таких соединениях, с одной стороны появилась возможность формирования запрещенной зоны необходимой другой обеспечения ширины, С _ оптимального рассогласования постоянных решетки в гетероструктурах – области контакта двух проводников, различных по химическому составу (как правило, в этом случае гетеропару представляют бинарное и тройное полупроводниковые соединения).

Многокомпонентные соединения выращивают методами газофазной, жидкофазной или молекулярно-пучковой эпитаксии. Для этого помимо основных молекулярных источников, формирующих бинарное соединение (например, Ga и As) используют третий (четвертый) источники с элементами III или V групп (Al, P, N, In и др. для соединений типа A3B5). В процессе выращивания многокомпонентного соединения происходит изовалентное встраивание новых элементов в подрешетки соответствующей группы. В результате замещения части исходных атомов формируется соединение типа $A_x B_{1-x} C$, в котором *x* атомов сорта *B* замещено атомами сорта *A*.

1.1 Закон Вегарда и описание свойств тройных (четвертных) соединений.

Состав тройного соединения может быть описан формулой вида: $A_{x}B_{1-x}C$. Чтобы предсказывать свойства такого соединения необходимо владеть информацией о соединениях типа АС и ВС, потому что соединения с частичным замещением – это совокупность соединений АС и ВС, взятых в свойства соответствующей пропорции. Фундаментальные физические формируются комбинацией свойств такого тройного соединения соединений АС и ВС.

Наиболее общий эмпирический закон, которому подчиняются постоянные решеток и ширины запрещенных зон подобных соединений – закон Вегарда [1]. На сегодняшний день этот закон используют для описания части свойств большинства многокомпонентных соединений. Например, для постоянной решетки тройного соединения можно записать:

$$a(A_{x}B_{1-x}C) = a_{AC} \cdot x + a_{BC} \cdot (1-x)$$
(1)

Здесь $a(A_x B_{1-x} C), a_{AC}, a_{BC}$ – постоянные решеток тройного соединения, замещающего соединения, замещаемого соединения, x – доля замещения. Согласно модели Вегарда, эта зависимость является линейной. Аналоги закона Вегарда применяют для описания масс многокомпонентных соединений, потенциалов и т.п.

Выражение для ширины запрещенной зоны тройного соединения недостаточно точно описывается линейным приближением во всем диапазоне концентраций примеси (0 < x < 1), поэтому в формуле закона Вегарда появляется так называемый параметр «кривизны» (англ. - bowing parameter, «*b*» в формуле (2)). Он отвечает за нелинейность зависимости ширины запрещенной зоны от состава соединения *x*:

$$E_g(A_x B_{1-x} C) = E_g^{AC} \cdot x + E_g^{BC} \cdot (1-x) - b \cdot x(1-x)$$
(2)

5

Здесь $E_g(A_x B_{1-x}C), E_g^{AC}, E_g^{BC}$ – ширины запрещенных зон тройного соединения, замещающего соединения, замещаемого соединения, x – доля замещения.

Закон Вегарда используют также для описания энергий других межзонных переходов с участием подзон, например, обусловленных спинорбитальным взаимодействием [2]. Для ряда тройных соединений параметром кривизны часто пренебрегают (например, ширина запрещенной зоны $Al_xGa_{1-x}As$ при концентрации Al x<0,45 описывается эмпирической формулой $E_g(Al_xGa_{1-x}As)=0,424+1,247\cdot x$, а при концентрации $Al x>0,45 - E_g(Al_xGa_{1-x}As)=0,9+0,125\cdot x+0,143\cdot x^2)$.

Такое изменение в виде формул может быть проиллюстрировано зависимостью (рис. 1), на которой видно, что прямозонный полупроводник Ga_xIn_{1-x}P при концентрации Ga x=0,7 переходит в непрямозонный полупроводник. Ширина запрещенной зоны, определявшаяся при концентрации Ga x<0,7 прямым переходом в окрестности Γ точки зоны Бриллюэна, при концентрации Ga x>0,7 определяется непрямым переходом с участием X точки.



Рисунок 1. Изменение энергий прямого и косвенного переходов в зависимости от доли Ga в соединении GaInP. Точки – экспериментальные данные из различных источников, линии – моделирование с использованием закона Вегарда

Для четырехкомпонентных соединений закон Вегарда часто записывают в виде зависимостей от одной из долей *x*, при фиксированной доле *y* или наоборот. Как правило, значения коэффициентов в этих выражениях получены из анализа экспериментальных данных. Примеры формул [3] приведены в табл. 1.

Формула четвертного соединения	Ширина запрещенной зоны
$Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}/InP$	$0,75+0,46\cdot y+0,14\cdot y^2$
$Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb$	$0,28-0,16 \cdot x + 0,60 \cdot x^2$
$Ga_x In_{1-x} As_y Sb_{1-y} / InAs$	$0,359-0,415 \cdot x + 0,718 \cdot x^2$
$Al_xGa_yIn_{1-x-y}P/GaAs$	$1,90+0,57\cdot x+0,10\cdot x^2$
$Al_xGa_yIn_{1-x-y}As/InP$	$0,75+0,68\cdot x+0,06\cdot x^2$
$InP_xAs_ySb_{1-x-y}/InAs$	$0,512+0,030\cdot y-0,183\cdot y^2$

Таблица 1. Четвертные соединения и формулы аппроксимаций ширин запрещенных зон в зависимости от состава соединения

В таблице приведены формулы, описывающие ширину запрещенной зоны для так называемого решеточно-согласованного гетероперехода. Второе соединение гетероперехода обозначено после дробной черты.

1.1.1 Соединения AlGaAs

Одно из первых многокомпонентных соединений - это Al_xGa_{1-x}As. Это широкозонный полупроводник, ширина запрещенной зоны которого при 300 К варьируется от 1,42 эВ при нулевой концентрации А1 до 2,16 эВ при полном замещении галлия алюминием. В диапазоне концентраций A1 от 0 до 0,45 является прямозонным полупроводником. Постоянная решетки $Al_xGa_{1-x}As$ отличается решетки GaAs. слабо ОТ постоянной $(a_{Al_xGa_{1-x}As} = 5.6533 + 0.0078 \cdot x$ (Å), $a_{GaAs} = 5.6532$ (Å)). Малое различие постоянных решеток позволяет создать практически ненапряженные гетеропереходы. Структура типа AlGaAs/GaAs впервые была получена в 1967 году [4].

Наличие гетероструктур с хорошо воспроизводимыми характеристиками критично для изготовления полупроводниковых лазеров с излучением на определенной длине волны. На сегодняшний день сильный интерес проявляется к лазерам, излучающим в инфракрасном диапазоне. Именно с гетероструктуры AlGaAs/GaAs/AlGaAs берут свое начало полупроводниковые лазеры, которые могут работать в непрерывном режиме при комнатной температуре [4]. Гетеролазеры, излучающие в инфракрасном спектральном диапазоне, используются в волоконной оптике, оптических усилителях и при накачке волоконных лазеров, легированных висмутом.

1.1.2 Соединения InGaAs

Согласно экспериментальным данным, соединения индия (InAs, InP и другие) обладают большей подвижностью носителей в сравнении с аналогичными соединениями галлия или алюминия [5]: подвижность электронов в InAs $\mu \leq 4 \cdot 10^4$ см²B⁻¹c⁻¹, в GaAs – $\mu \leq 8,5 \cdot 10^3$ см²B⁻¹c⁻¹, в InP $\mu \leq 5400$ см²B⁻¹c⁻¹, в GaP $\mu \leq 250$ см²B⁻¹c⁻¹. Кроме того, соединения индия имеют меньшую ширину запрещенной зоны, а значит, и меньшее напряжение открытия pn-перехода на их основе. При комнатной температуре In_xGa_{1-x}As, в зависимости от концентрации индия обладает шириной запрещенной зоны от 0,354 эВ у InAs до 1,42 эВ у GaAs. Этот комплекс свойств соединений индия обеспечивает устойчивый интерес, в том числе к тройным соединениям на его основе как в области фундаментальной науки, так и в области технологии.

Благодаря названным свойствам In_xGa_{1-x}As широкое использование получили МОП-транзисторы (МОП - металл-оксид-полупроводник). Они демонстрируют высокий коэффициент усиления по мощности, высокую частоту среза, низкий уровень шума и малое сопротивление канала в открытом состоянии, подходящие для применения в мощных микроволновых и высокоскоростных устройствах. Производительность

8

таких устройств напрямую зависит от увеличения плотности и подвижности электронов в токопроводящих каналах. Схема МОП-транзистора представлена на рис. 2.



Рисунок 2. Схема МОП-транзистора

Квантовые ямы In_xGa_{1-x}As используются в составе гетероструктур в качестве каналов полевых транзисторов и областей формирования излучения в лазерах и светодиодах [6]. Основной особенностью такого рода структур является проявление эффектов размерного квантования электронов и дырок в области квантовой ямы [7].

Как показали исследования, гетероструктуры на основе GaAs/ In_xGa_{1-x}As/ In_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y оказались наиболее подходящими для создания лазеров генерирующих излучение в среднем инфракрасном диапазоне. В этих структурах, активными областями являются квантовые ямы In_xGa_{1-x}As, заключенные между барьерами GaAs или In_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y. Формирование заданной частоты генерации достигается, в том числе, путем варьирования доли In в слое квантовой ямы [8].

1.1.3 Соединения InGaN

Гетероструктуры на основе $In_xGa_{1-x}N/GaN$ получили широкое применение в связи с результатами исследований, проведенных в конце 20 века. Практически важные результаты в разработке светодиодов (СД) для

коротковолновой (фиолетовой, голубой, зеленой) части видимого спектра были достигнуты методом эпитаксии из металлоорганических соединений (МОС) группой фирмы «Ничея» [9]. Формирование излучения осуществляется в квантовых ямах (КЯ) $In_xGa_{1-x}N$. Слои $In_xGa_{1-x}N$ приходится делать тонкими, для обеспечения однородности деформаций [10]. В этом случае возникающие пьезоэлектрические поля допускают сравнительно точную количественную оценку.



Рисунок 3. Схема формирования прямого пьезоэффекта [11]. а) недеформированная ячейка, б) ячейка, подверженная деформациям сжатия, в) ячейка, подверженная деформациям растяжения

Рассмотрим ячейку кристалла гексагональной сингонии, состоящую из трёх положительно заряженных (заштрихованные круги) и трёх отрицательно заряженных (светлые круги) ионов, расположенных как показано на рис. За. В недеформированном состоянии «выступающие» вдоль пьезоэлектрической оси X₁ положительный (у границы А) и отрицательный (у границы Б) заряды формируют поляризационное поле, которое компенсируется поверхностными зарядами. Создавая деформацию сжатия (рис. 3б) или растяжения (рис. 3в), можно изменять зарядовую

плотность в зависимости от типа деформации, тем самым изменяя вектор поляризации в том или ином направлении. В результате действия механических напряжений в рассматриваемой кристаллической ячейке появляется пьезоэлектрическая поляризация. Таким свойством обладают исключительно кристаллы, ячейки которых не имеют центра симметрии (20 из 32 классов кристаллографической симметрии) [11, с.104-114].

На эффективность излучения светодиода, влияют как механические напряжения в слоях GaN и его соединений гексагональной сингонии, выращенных на полярных (0001) и полуполярных плоскостях, так и кластеризация атомов In в структуре InGaN.

Кластеризация In может наблюдаться в соединениях $In_xGa_{1-x}N$ с высоким содержанием In (> 20%). Образование кластеров In стимулируется явлениями фазового распада вследствие большого рассогласования периодов кристаллической решетки InN и GaN, а также процессами аккумуляции In на дефектах. Наличие таких металлобогащенных областей может приводить к снижению эффективности излучательной рекомбинации в $In_xGa_{1-x}N$, что является одной из причин, препятствующих расширению спектрального диапазона эффективной работы светодиодов и лазерных диодов на основе InGaN в длинноволновую область спектра.

Механические напряжения приводят к появлению сильных пьезоэлектрических полей с напряжённостями порядка единиц МВ/см, модифицирующих зонную структуру [12]. Таким образом, исследования электрооптических свойств и внутренних электрических полей в активной области светодиодных гетероструктур с целью увеличения эффективности устройств на основе InGaN/GaN являются актуальными [13].

В 2014 году Нобелевская премия по физике была присуждена X. Амано, И. Акасаки и С. Накамура за ряд работ по разработке светодиодных кристаллов на основе структуры In_xGa_{1-x}N [14-18]. За

сравнительно короткий промежуток времени такие светодиоды стали основой энергоэффективного освещения.

1.1.4 Соединения AlInGaP

Возможным вариантом создания решеточно-согласованной гетеропары стало использование четвертных твердых растворов, таких как AlInGaP [19]. Тонкая подстройка ширины запрещенной зоны вариацией состава многокомпонентного соединения и периода кристаллической паре InGaAs решетки В с позволяют создавать ненапряженные гетероструктуры с заданной зонной диаграммой. На основе гетеропары AlInGaP/GaAsP уже много лет изготавливают светоизлучающие диоды оранжево-желтой области спектра.

Использование структур AlInGaP началось с изготовления лазера AlInGaP/InGaP с двойной гетероструктурой, использующей в качестве активной области InGaP. Ширина запрещенной зоны InGaP составляет около 1,9 эВ, что соответствует 650 нм. Это позволяет использовать данную структуру для формирования излучения лазера красного цвета. Добавление небольшого количества Al позволило сместить излучение в сторону более коротких волн, захватывая оранжевый и желтый спектральные диапазоны. Но при концентрации Al x>0,53 AlInGaP становится непрямозонным полупроводником [20], что приводит к потере интенсивности света на длинах волн, меньших 570 нм.

1.1.5 Перспективность соединения GaBiAs

Поиск фоточувствительных материалов в диапазоне длин волн от 1 до 1,5 мкм, которые могли бы быть использованы в фотопроводящих терагерцовых устройствах, не ограничивается на AlGaAs, InGaAs, InGaN и др. В качестве возможного материала для оптоэлектронных применений в 2006 году [21], в том числе для терагерцового диапазона, был упомянут сплав GaBiAs. До этого было несколько неуспешных попыток выращивания GaBiAs на подложках GaAs.

Считается, что соединения GaBiAs, также, как и соединения InGaAs, подвижностью носителей обладают большой заряда (для InGaAs µ ≈ 2200 см²B⁻¹c⁻¹, для GaBiAs µ ≈ 2000 – 2800 см²B⁻¹c⁻¹ [22]). При схожих данных о подвижности носителей заряда, близких значениях ширин запрещенных зон, в то же время, структура GaBiAs лишена недостатков, которыми обладает любое соединение In, а в частности и InGaAs. In образует кластеры в структурах, в то время как у Ві такая особенность не выявлена. Например, до сегодняшнего времени не определен общий подход к исследованию индий-содержащих структур GaN. Из-за образования кластеров индия в образцах некоторые исследователи [23] склонны оценивать ширину запрещенной зоны образцов InGaN в 0,5-0,8 эВ, тогда как в других исследованиях, в которых делают поправку на кластеризацию атомов In, оценка ширины запрещенной зоны InGaN колеблется около значения 2 эВ [24]. Такой большой разброс мнений говорит о том, что структуры с вкраплениями индия необходимо исследовать более детально.

Также было обнаружено [25], что запрещенная зона GaBiAs уменьшается с изменением концентрации Bi до 7 раз быстрее, чем в InGaAs. Несоответствие решеток между структурой GaBiAs и подложкой GaAs является приблизительно в четыре раза меньшим, чем несоответствие постоянных решеток InGaAs и подложки GaAs. [22].



Рисунок 4. Зависимость энергий перехода между дном зоны проводимости и потолком подзон тяжелых E_g^{HH+} , легких дырок E_g^{LH+} валентной зоны и E_g^{SO+} от концентрации висмута [26]

На рис.4 приведен пример зависимости ширины запрещенной зоны от концентрации висмута. Видно, что небольшое изменение концентрации изовалентной примеси ведет к сильным изменениям (около 80-90мэВ/%Ві) в ширине запрещенной зоны полупроводника. Этот факт позволяет изменять ширину запрещенной зоны в широких пределах путем добавления сравнительно малого количества Bi.

Необходимо учитывать, что поскольку Ві является большим атомом в сравнении с Ga и As, он имеет тенденцию к поверхностной сегрегации и трудно включается в кристаллическую решетку в стандартных условиях роста МЛЭ. Поэтому необходимо выращивать GaBiAs при температурах, существенно меньших, чем 600 °C (типичная температура для роста молекулярно-пучковой эпитаксии слоев GaAs [27]). Снижение температуры роста может, как и в случае LT-GaAs, привести к появлению структурных дефектов, действующих как быстрые ловушки для неравновесных носителей тока, что ухудшит работу световых излучателей изготовленных

из слоев GaBiAs, но может быть выгодно для сверхбыстрых фотопроводящих устройств, изготовленных на их основе [22].

Основной целью исследований структур GaBi_xAs_{1-x} было получение материала с более слабой, по сравнению с другими соединениями III-V, зависимостью ширины запрещенной зоны от температуры. Это свойство необходимо для применений материала в диодных лазерах [28].

1.2 Модуляционная спектроскопия

методов исследования эффекта Франца-Келдыша Одними ИЗ В полупроводниковых структурах являются методы электромодуляционной спектроскопии: электро- и фотоотражение. Наиболее корректным методом определения интегрального электроотражения (ЭО), допускающим строгое количественное сопоставление с теорией, является метод, основанный на применении прямоугольных импульсов напряжения, длительность которых меньше времени релаксации в исследуемой системе [29]. В этом методе с коротковолновой стороны полосы отражения наблюдаются осцилляции сигнала ЭО, период которых зависит от напряжённости электрического поля. Эти осцилляции связаны с тем, что в основе метода ЭО лежит эффект Франца-Келдыша. В методе фотоотражения (ΦO) модуляция электрического периодической поля осуществляется генерацией электронно-дырочных пар, создаваемых периодической подсветкой образца лазерным излучением. При этом энергия фотона излучения должна быть больше, чем энергия запрещенной зоны изучающего полупроводника [30]. Возможность регистрации малых изменений оптических параметров твёрдых тел под влиянием поверхностных возмущений впервые обнаружена Серафином, применившим в модуляционной спектроскопии технику синхронного детектирования [31].

15

1.2.1 Эффект Франца-Келдыша

вблизи Теория поглощения света полупроводниками фундаментального перехода была разработана Францем [32] и Келдышем [33]. Они теоретически предсказали смещение края поглощения света в сторону меньших энергий. Кратко этот эффект может быть описан следующим образом: в присутствии электрического поля энергетические зоны полупроводника приобретают наклон, вследствие чего электрон из валентной зоны может туннелировать в зону проводимости. С увеличением напряженности электрического поля уменьшается эффективная толщина потенциального барьера, поэтому увеличивается вероятность туннелирования электрона. Уменьшение толщины барьера, обусловленное наличием внешнего электрического поля, равносильно уменьшению ширины запрещенной зоны полупроводника (рис. 5).



Рисунок 5. Зонная диаграмма полупроводника в электрическом поле, волновые функции электронов и дырок, поясняющие эффект Франца-Келдыша ($\hbar \omega < E_a$) и наличие осцилляций при $\hbar \omega > E_a$

Тармалингэм развил теорию Франца-Келдыша для всего диапазона энергий, предсказав осцилляции при энергии, большей энергии запрещенной зоны, так как эти осцилляции связаны с особенностями движения электронов вблизи дна зоны проводимости и дырок вблизи потолка спин-орбитально отщепленной подзоны валентной зоны. В отсутствии электрического поля край поглощения совпадает с шириной запрещенной зоны. В случае приложения к полупроводнику электрического поля, форма спектра меняется (рис. 6а). Дифференциальный спектр $\frac{\Delta \alpha}{\alpha}(E) = \frac{\alpha_{i+1}-\alpha_i}{\alpha_{cp}}$ имеет резкий пик при энергии запрещенной зоны E_g , быстро затухает ниже E_g и осциллирует выше E_g (рис. 6б)



Рисунок 6. Спектры поглощения образца *a*) при отсутствии электрического поля (штриховая линия) и в присутствии электрического поля (сплошная линия). б) *Дифференциальный* спектр поглощения полупроводника

1.2.2 Виды электромодуляционных спектров

В работах Аспнеса по ЭО [34] было замечено, что вид спектров сильно зависит от напряженности встроенного в полупроводник электрического поля. Напряженность встроенного электрического поля зависит в том числе от концентрации примеси. Было экспериментально доказано [34] что модуляционный спектр слаболегированных образцов ($n, p < 10^{16}$ см⁻³) представляет собой линию с двумя экстремумами разных знаков (рис. 7). Эта линия соответствует так называемому низкополевому случаю ЭО.



Рисунок 7. Спектр ФО полуизолирующей подложки GaAs в области фундаментального перехода. Спектр получен в лаборатории д.ф.-м. н., профессора Л. П. Авакянца

Низкополевой спектр описывают формулой Аспнеса [34]:

$$\frac{\Delta R}{R}(E) = Re\left[Ae^{i\varphi}\left(E - E_g + i\Gamma\right)^{-m}\right],\tag{3}$$

где A, φ - амплитудный и фазовый параметры, E – энергия зондирующего излучения, E_a – ширина запрещенной Γ-30НЫ, феноменологический параметр уширения, *m* - параметр, зависящий от типа в окрестности которой совершается электроннокритической точки, дырочный переход, и порядка производной диэлектрической функции $\varepsilon(E)$ по энергии. Экспериментально установлено [35], что для трехмерной m = 2.5И соответствует критической точки первой производной диэлектрической функции $\varepsilon(E)$. Значение m = 1 соответствует первой производной для двумерной критической точки; m = 2 — первой производной экситонной $\varepsilon(E)$ с лоренцовым профилем поглощения, m = 3производной для двумерной критической точки, что третьей эквивалентно первой производной экситонной линии с гауссовым профилем поглощения.

Электромодуляционный спектр образцов, концентрация примесей в которых $n, p > 10^{16}$ см⁻³ представляет собой множество осцилляций разных знаков. Эти осцилляции носят название осцилляций Франца-Келдыша. В этом случае форму спектральных линий называют среднеполевой (рис. 8).



Рисунок 8. Спектр ФО легированной пленки n-GaAs в области фундаментального перехода - осцилляции Франца-Келдыша. Спектр получен в лаборатории д.ф.-м. н., профессора Л. П. Авакянца

Форма спектральных особенностей $\Delta R/R$ в среднеполевом случае описывают в терминах электрооптических функций Эйри:

$$\frac{\Delta R}{R}(E) = \alpha_{lh} \cdot G\left[\frac{\hbar\omega - E_g}{\hbar\Omega_{lh}}\right] + \alpha_{hh} \cdot G\left[\frac{\hbar\omega - E_g}{\hbar\Omega_{hh}}\right],\tag{4}$$

где α_{lh} , α_{hh} - коэффициенты, определяющие вклад в модуляционный спектр межзонных переходов с участием подзон легких (*lh*) и тяжелых дырок (*hh*), G(x) – определяется через функции Эйри *Ai*, *Bi* и их производные:

$$G(x) = \pi \cdot [(Ai)^{\cdot}(x) \cdot (Bi)^{\cdot}(x) - x \cdot Ai(x) \cdot Bi(x)] + \sqrt{x} \cdot H(x) + i\{\pi[(Ai')^2(x) - x \cdot Ai^2(x)] - \sqrt{-x} \cdot H(-x)\},$$
(5)

где H(x) – функция Хевисайда.

Анализ среднеполевых спектров с помощью преставлений (4-5) сложен, поэтому Аспнес и Штудна предложили следующее приближение [34]:

$$\frac{\Delta R}{R}(E) \propto \cos\left[\frac{2}{3} \cdot \left(\frac{\hbar\omega - E_g}{\hbar\Omega}\right)^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi(d-1)}{4}\right],\tag{6}$$

где $\hbar\omega$ - энергия зондирующего излучения, $\hbar\Omega$ – электрооптическая энергия (энергия, приобретаемая электроном при прохождении разности потенциалов в 1В), d – размерность критической точки. В случае GaAs для прямых межзонных переходов в центре зоны Бриллюэна d = 3.

Электрооптическая энергия определяется как:

$$\hbar\Omega = \left(\frac{e^{2} \cdot E_{\mathcal{S}}^{2} \cdot \hbar^{2}}{8 \cdot \mu^{3}}\right)^{\frac{1}{3}},\tag{7}$$

здесь µ - приведенная межзонная эффективная масса:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*},\tag{8}$$

 m_e^*, m_h^* — эффективные массы электрона в зоне проводимости и дырки в валентной зоне, E_s — модуль вектора напряженности встроенного поля.



Рисунок 9. Принципиальные схемы электро-и фотоотражения

При регистрации спектров ЭО электрическое поле в полупроводнике модулируется либо приложением к образцу разности потенциалов, либо помещением образца между обкладками конденсатора или периодической подсветкой образца (рис. 9). При работе в рамках модели ФО электрическое поле в образце может также индуцироваться приложением электрического напряжения или прерывающимся засвечиванием структуры.

1.2.3 Спектроскопия фотоотражения полупроводников

Метод спектроскопии ФО является бесконтактным, неразрушающим, не требует специальной подготовки образца, но при этом отличается разнообразием трудноинтерпретируемой информации, содержащейся в спектре. Модуляция встроенного электрического поля осуществляется периодической подсветкой образца излучением с энергией, превышающей ширину запрещённой зоны. Источником поля в этом случае оказываются неравновесные носители заряда. В качестве модулирующего устройства обычно используют лазерное излучение необходимой длины волны и механический прерыватель. Из-за характерной для полупроводников АЗВ5 стабилизации уровня Ферми на поверхности образца, вблизи неё формируется слой, обедненный носителями. Приповерхностные состояния заполняются электронами из объёма полупроводника, формируя изгиб зон. В этой приповерхностной области формируется встроенное электрическое поле [36, с. 403–405]. Создаваемые лазером электронно-дырочные пары разводятся этим полем: дырки движутся в направлении поверхности, где частично нейтрализуют имеющийся там заряд, а электроны уходят вглубь образца (рис. 10). В результате напряженность встроенного электрического поля в полупроводнике уменьшается и становится равной $E - \Delta E$, где E модуль вектора напряженности встроенного электрического поля полупроводника, а ΔE — его изменение, вызванное воздействием лазерного излучения.



Рисунок 10. Схема модуляции электрического поля в полупроводнике путем подсветки излучением лазера [36]

1.2.4 Фотоотражение в структурах с тройными соединениями

Тройные соединения широко распространены В устройствах современного мира, как это было показано выше. Необходимым становится исследование таких структур методом, который, с одной стороны не разрушает их, с другой – дает достаточно достоверную и полную информацию об их свойствах. Таким методом является спектроскопия ФО. В спектрах ФО тройных соединений можно наблюдать, например, линии, соответствующие фундаментальному переходу тройного соединения и переходу между дном зоны проводимости и потолком спин-орбитально отщепленной подзоны валентной зоны. Положение линий может резко меняться в зависимости от концентрации примеси и величины напряжений в структуре. Из анализа положения линий можно сделать выводы о вкладах напряженных областей и примесных атомов в спектр ФО.

1.2.4.1 Соединения AlGaAs

Используя метод ФО по спектрам можно определить зависисмость ширины запрещенной зоны от концентрации примеси. Например в статье [37] из анализа спектров ФО (рис. 11) структур AlGaAs с различной концентрацией Al, были вычислены ширины запрещенных зон, и была сделана аппроксимация зависимости ширины запрещенной зоны от концентрации Al. На рис. 11 в области энергий 1,4-1,5 эВ наблюдаютсятся линии, связанные с фундаментальным переходом в GaAs, в области энергий 1,7-1,9 эВ - связанные с фундаментальным переходом в AlGaAs.



Рисунок 11. Спектры ФО [37], полученные при комнатной температуре

Концентрации *x* Al в образцах M1, M2, M3 составили соответственно 0,248 0,236, 0,202. Проведена аппроксимация данных значений энергии запрещенной зоны, в зависимости от концентрации примеси. Аналитический вид представлен формулой:

$$E_a^{AlGaAs}(x) = 1,422 + 1,455 \cdot x \tag{9}$$

1.2.4.2 Соединения InGaAs

Подвижность в слабом электрическом поле является важной характеристикой гетероструктур на основе GaAs, во многом определяющим быстродействие и выходную мощность транзисторов на их основе. При создании МОП-транзисторов (рис. 2) важной частью является структура, в которой формируется двумерный электронный газ, который обеспечивает высокую скорость передачи сигнала. Сейчас для этого используют InGaAs/GaAs, так как кроме подходящих значений подвижности электронов добавление данной структуры уменьшает ток утечки, что положительно сказывается на конечном устройстве. При этом интерес вызывают не только структуры с единичным переходом InGaAs/GaAs, но и с двумя (т.н. система с двумя КЯ) [38].

На примере AlGaN в [53] рассматривается влияние встроенного электрического поля на свойства структуры, в которой формируется двумерный электронный газ. Модуляция сигнала ЭО осуществлялась приложением напряжения с переменной и постоянной составляющей. Постоянная обеспечивала фиксированное составляющая изменение встроенного электрического поля. Из спектров (рис. 12) видно, что при составляющей напряжения, изменении постоянной скачкообразно изменяется форма спектра. Это свидетельствует о полной экранировке электрических полей внешним полем, встроенных приложенным К структуре.

24



Рисунок 12. Серия спектров ЭО структуры AlGaN/GaN при приложении различного постоянного напряжения в воздухе и водороде

1.2.4.3 Соединения InGaN

Излучающей частью современных светодиодных гетероструктур является помещенная в pn-переходе активная область, которая содержит одну или несколько КЯ [39]. КЯ аккумулируют инжектируемые через pnносители увеличивая вероятность переход заряда, излучательной рекомбинации в активной области. Увеличение числа КЯ необходимо для уменьшения концентрации носителей в отдельных ямах, так как их переизбыток приводит к росту вероятности оже-рекомбинации [39]. Пространственное разделение электронов и дырок в квантовой яме, обусловленное пьезоэлектрических полей, наличием уменьшает вероятность излучательной рекомбинации [40, 41]. В [20] показано, что в системе множественных КЯ, основную роль в формировании излучения, как КЯ. Поэтому исследование правило, играет одна неоднородности КЯ пьезоэлектрических полей В активной области встроенных светодиодной гетероструктуры является актуальным. Типичная схема светодиода представлена на рис. 13.



Рисунок 13. Типичная схема светодиода

На рис. 14 приведены спектры ЭО. Наблюдаемые уменьшения параметров уширения и сдвиги линий в область меньших энергий при уменьшении амплитуды модулирующего напряжения указывают на то, что основным механизмом, ответственным за формирование линий в спектрах ЭО, является квантово-размерный эффект Штарка. Различие в энергиях линий ЭО позволяет сделать вывод о том, что электрическое поле в активной области pn-перехода неоднородно. По зависимости энергий переходов для двух спектральных линий от прикладываемого к контактам pn-перехода напряжения, оценены значения модуля напряженности электрических полей отдельных квантовых ям активной области. Для первой квантовой ямы эта оценка составила 1,60 МВ/см, для второй — 2,20 данные согласуются с расчетом модуля МВ/см. Эти встроенного электрического поля в рамках теории пьезоэлектрического эффекта для такого рода структур: $1,9 \pm 0,3$ MB/см [42].



Рисунок 14. Спектры ЭО исследуемого образца при различном подающемся напряжении

1.2.4.4 Соединения GaBiAs

GaBiAs большое привлек внимание благодаря возможностям применения в устройствах в качестве области формирования вынужденного излучения. Небольшой процент Bi, замещающий As, приводит К значительному уменьшению энергии запрещенной зоны (Eg) [25, 26, 43]. Также наблюдается увеличение энергии спин-орбитального отщепления с Bi [28, 44]. Его увеличением концентрации можно описать С использованием понятия пересечения энергетических уровней краев соответствующих зон Bi и GaAs. Взаимодействия в валентной зоне между уровнем Bi и GaAs [45] разбиваются на шесть валентных подзон, которые могут быть сгруппированы в уровни E_+ (HH⁺,LH⁺,SO⁺) и E_- (HH⁻,LH⁻,SO⁻), где HH/LH - тяжелые и легкие дырки, соответственно, и SO - спинорбитально отщепленная валентной зоны [26] (рис. 15).



Рисунок 15. Схема энергетических уровней и спектры ΦO образцов $GaBi_xAs_{1-x}$ с концентрацией Bi 2,3%-10,4% в областях фундаментального перехода GaAs и $E_8^{SO+}(GaAs)$

В [26] при комнатной температуре наблюдалось уменьшение энергий перехода тяжелых и легких дырок при увеличении содержания Ві в образцах GaBi_xAs_{1-x} (рис. 15). Деформационный потенциал сдвига определен из расщепления тяжелых и легких дырок, увеличивающегося с концентрацией Ві. С использованием итерационной теории деформаций, был рассчитан деформационный потенциал сжатия в зависимости от увеличения концентрации Ві (рис. 16).



Рисунок 16. Зависимость деформационного потенциала сдвига от концентрации Bi

В работе [2] были измерены спектры образцов GaBi_xAs_{1-x} с концентраций Bi 0-4,8% при комнатной температуре. Содержание Bi и толщину слоев GaAsBi определяли с помощью дифракции рентгеновских лучей, оценивая брегговский угол отражения.



Рисунок 17. Спектры образцов GaBi_xAs_{1-x} с различной концентрацией Bi

При температуре 300 К сигнал ФО смещался в область более низких энергий с увеличением содержания Ві, что соответствует уменьшению энергии запрещенной зоны (рис. 17). При анализе данных использовались формулы закона Вегарда (2) для аппроксимации ширины запрещенной зоны и ширины спин-орбитально отщепленной подзоны валентной зоны. Введен параметра изгиба («bowing parameter»), который подобран как:

$$b_g(x) = \frac{\alpha_g}{1 + \beta_g x}, \, \alpha_g = 6.5; \, \beta_g = 35$$
 (10)

Такая же формула с другими числовыми коэффициентами (α_{SO} = 6; β_{SO} = 140) была применена для теоретического расчета ширины спинорбитально отщепленной подзоны валентной зоны. Обе теоретические кривые и экспериментальные точки, ложащиеся на эти зависимости, представлены на рис. 18.



Рисунок 18. Зависимость энергий (запрещенной зоны, спин-орбитально отщепленной подзоны валентной зоны) от концентрации Bi

К недостаткам данной работы можно отнести отсутствие разделения фундаментального перехода GaBiAs в спектрах ФО на переходы между дном зоны проводимости и потолком подзон тяжелых и легких дырок. Вероятно, это разделение отсутствует из-за невысокого качества образцов.

Большие различия между размерами легированных атомов As и Bi и их атомной орбитальной энергии приводят к зависимости состава изгиба от полупроводника, образуются пространственно состава И В сплаве разделенные и резко локализованные краевые состояния зон. Результаты $GaBi_xAs_{1-x}$ представляет собой сплав III-V, показывают, что демонстрирующий Bi-зависимый параметр изгиба не только для Eg, но и для $\Delta SO.$ Аппроксимируя экспериментальную зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации примеси, с помощью закона Вегарда, можно предсказывать величину фундаментального перехода при определенном значении концентрации примесных атомов.

1.2 Цели и задачи работы

Целью данной работы было исследование зависимости ширины запрещенной зоны и деформационного потенциала сдвига образцов GaBi_xAs_{1-x} от состава соединения.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- 1. Провести измерения спектров ФО исследуемых образцов.
- 2. Выбрать и обосновать модель обработки спектров.
- 3. Исследовать зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации висмута.
- 4. Исследовать зависимость деформационного потенциала сдвига от концентрации висмута.

Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ.

2.1 Методика эксперимента

Спектры ФО регистрировались на автоматизированной установке с использованием двойного монохроматора [46], представленной на рис.19. В качестве источника зондирующего излучения использовалось излучение лампы накаливания (мощность 50 Вт). В качестве модулирующего – линия 532 нм DPSS лазера (мощность 7 мВт). Частота модуляции составляла 500 Гц. Ширина аппаратной функции спектрометра не превышала 1 мэВ. Регистрация спектров ФО осуществлялась при комнатной температуре.

Излучение лампы накаливания 1 (мощность 50 Вт), фокусировалось оптической системой 2 на входной щели монохроматора 3(I). Пройдя через монохроматор, излучение фокусировалось оптической системой 4 на образце 5, отражалось от него и через оптическую систему 6 попадало во входную щель второго монохроматора 3(II). Излучение регистрировалось фотодиодом 7, подключенным к усилителю сигнала фотодиода. Сигнал с усилителя сигнала фотодиода через предварительный усилитель поступал на синхронный детектор 8.

Луч лазера 10, прошедший через механический прерыватель 11, отражался от зеркала 12 и поступал на образец 5, в ту же область, в которую поступало излучение из выходной щели монохроматора 3(I). Отраженный от образца 5 луч лазера направлялся на фотодиод 13 для формирования опорного напряжения в синхронном детекторе 8. Измеренный синхронным детектором сигнал через микропроцессорный блок сопряжения поступал на персональный компьютер 9.

В измерениях использовался синхронный детектор UNIPAN 232B с предусилителем UNIPAN 233B. Измерения проводились при 30 мкВ 100 мкВ. чувствительностях синхронного детектора И Одновременно с разностным сигналом ΔR , выделяемым синхронным детектором, измерялся сигнал, соответствующий спектру отражения *R*.

34



Рисунок. 19. Схема экспериментальной установки. 1 – лампа накаливания, 2, 4, 6 – фокусирующие оптические системы, 3(1), 3(II) – монохроматоры, 5 – образец, 7 – фотодиод с усилителем, 8 – синхронный детектор, 9 – персональный компьютер, 10 – лазер, 11 – прерыватель, 12 – зеркало, 13 – фотодиод опорного сигнала

2.2Исследуемые образцы

выбрана $GaBi_xAs_{1-x}$ Для исследования была серия образцов выращенных на подложках GaAs методом МЛЭ на установке ЦНА-25 в группе научного ведущего сотрудника доктора научной физикоматематических наук И.П. Казакова (ФИРАН). Структура образцов представлена на рис.20.



Рисунок 20. Структура образцов GaBiAs/GaAs(001)

На подложке GaAs с ориентацией (001) выращивался буферный слой GaAs толщиной около 600 нм. Далее – исследуемый слой GaBiAs с различными концентрациями Bi, толщиной 36 нм. Сверху располагался защитный слой GaAs, толщиной 15 нм. Рост GaBiAs проходил при низких температурах (<400 °C) со скоростью порядка долей нм/ч, для минимизации возможности образования капель Bi в структуре GaAs и всплывания атомов примеси на поверхность образца. Диапазон концентраций Bi был ограничен x_{max} =9% так как при концентрации x>10% даже при значительном уменьшении скорости роста и температуры не удается избавиться от кластеризации атомов Bi, находящихся в ближнем порядке дальности и дальнейшем их всплывании на поверхность. Концентрация висмута в исследуемых образцах, по данным производителя, представлена на табл. 2. [47].

Доля концентрации висмута в соединении GaBi _x As _{1-x}	Метод определения
0,012	рентген
0,025	рентген
0,09	фотолюминесценция
0 - на нижней границе	фотолюминесценция
0,013 - на верхней границе	

Таблица 2. Концентрация висмута в образцах и метод ее определения.

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ И ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА СДВИГА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСИ.

3.1. Спектры фотоотражения исследуемых образцов

Спектры ФО, измеренные при комнатной температуре, представлены 22. Ha спектрах присутствуют линии вблизи на рис. энергии фундаментального перехода GaAs (1,42 эВ) [49] и вблизи перехода между дном зоны проводимости и потолком спин-орбитально отщепленной подзоны валентной зоны (1,81 эВ). На рис. 23 выделены наиболее интересные диапазоны для нашего исследования: области энергий ниже фундаментального перехода GaAs (1,25-1,4 эВ) и вблизи E_g^{SO+}(GaAs). Считается, что левее фундаментального перехода GaAs находятся линии, соответствующие фундаментальному переходу GaBiAs между дном зоны проводимости и потолком подзон тяжелых и легких дырок валентной зоны (обозначены А и В соответственно) [49, 50]. Линии вблизи энергий 1,7 эВ связаны с переходом между дном зоны проводимости и потолком спинорбитально отщепленной подзоны валентной зоны структуры GaBi_xAs_{1-x} (обозначены С). На рис. 23 приведена аппроксимация спектров ФО формулой Аспнеса:

$$\frac{\Delta R}{R}(E) = Re\left[Ae^{i\varphi}\left(E - E_g + i\Gamma\right)^{-m}\right]$$
(11)

На рис. 24, 25 приведена обработка спектров методом модуля ФО. Краткое описание этого метода представлено ниже.

Для аппроксимации методом модуля ФО необходимо задать начальные приближения основных параметров каждой спектральной линии: A_i , φ_i , E_i , Γ_i . Самым неочевидным из них оказывается фазовый параметр φ_i . Его неточное задание начального делает подгонку многокомпонентного спектра с одной стороны затруднительной, с другой - неоднозначной. Джефом

Хосеа было предложено рассматривать не реальную часть изменения коэффициента отражения, а его модуль [48]:

$$M(E) = \left| \left(\frac{A e^{i\varphi}}{\left((E - E_j) + i\Gamma \right)^n} \right) \right|$$
(12)



Рисунок 21. Модель Аспнеса с различным значением фазового параметра φ и модель Хосеа

Внешний вид спектра, описываемого модулем изменения коэффициента отражения напоминает лоренцев контур (рис. 21). Преимуществами рассмотрения модуля коэффициента отражения являются большая наглядность, простота задания начальных параметров подгонки, и меньшее на один количество параметров для каждой спектральной линии, т.к при таком рассмотрении теряется информация о фазовом параметре φ_i .

Результат обработки формулой Аспнеса и методом обработки модуля ФО представлены в табл. 3. Второй способ обработки является более предпочтительным из-за меньшего количества варьируемых переменных при малой интенсивности исследуемых линий. Таким образом, в дальнейшем, использовались результаты, полученные при обработке спектра методом модуля ФО.



Рисунок 22. Спектры ФО исследуемых образцов, получены при регистрации DPSS – лазером при комнатной температуре в лаборатории д.ф.-м. н., профессора Л. П. Авакянца



Рисунок 23. Спектры исследуемых образцов в области энергий 1,24-1,35 эВ и 1,65-1,9 эВ; обработка выполнена формулой Аспнеса

		Обработка формулой		Обработка модуля сигнала	
		Аспнеса		ФО	
Образец	Обозначение	Положение	Параметр	Положение	Параметр
	линии	линии Е, эВ	уширения	линии Е, эВ	уширения Г,
			Г, мэВ		мэВ
0-1,3% Bi	А	1,32	50	1,29	40

0-1,3% Bi	В	1,32	20	1,33	25
0-1,3% Bi	С	1,77	15	1,76	15
1,2% Bi	А	1,29	20	1,31	40
1,2% Bi	В	1,33	18	1,33	23
1,2% Bi	С	1,71	30	1,71	34
2,5% Bi	А	-	-	1,25	20
2,5% Bi	В	1,29	30	1,31	35
2,5% Bi	С	1,70	31	1,63	40
9% Bi	С	1,71	25	1,71	20

Таблица 3. Результаты обработок спектров формулой Аспнеса и модулем сигнала ФО

Обработка спектра вблизи энергии фундаментального перехода GaBiAs и вблизи энергии перехода GaBiAs между дном зоны проводимости и потолком спин-орбитально отщепленной подзоны валентной зоны одного из исследуемых образцов методом модуля ФО представлена на рис. 24, 25.



Рисунок 24. Обработка методом модуля ФО спектра образца с концентрацией Bi 1,2 % в области энергий фундаментального перехода GaBiAs



Рисунок 25. Обработка методом модуля ФО спектра образца с концентрацией Bi 1,2 % в области энергий перехода GaBiAs между дном зоны проводимости и потолком спин-орбитально отщепленной подзоны валентной зоны.

3.2 Ширина запрещенной зоны в зависимости от концентрации висмута.

Из анализа спектров ФО (рис. 23) определены энергии перехода между дном зоны проводимости и потолком подзон тяжелых (E_g^{hh+}) и легких (E_g^{lh+}) дырок валентной зоны. Также определена энергия перехода между дном зоны проводимости и потолком спин-орбитально отщепленной подзоны валентной зоны E_g^{SO+} (GaBiAs), построена зависимость этих энергий от концентрации Bi (рис. 26).



Рисунок 26. Зависимость E_g^{hh+} , E_g^{lh+} , E_g^{SO+} от концентрации Bi

Определены энергии спин-орбитально отщепленной подзоны (Δ SO(GaBiAs)) для различных концентраций валентной зоны Bi И проведена аппроксимация законом Вегарда энергий перехода между дном зоны проводимости и потолком подзон тяжелых (Eg hh+), легких (Eg lh+) дырок энергии спин-орбитально отщепленной подзоны валентной зоны И валентной зоны (Δ SO(GaBiAs)), в зависимости от концентрации Bi. В работе [2] представлены формулы теоретических зависимостей И коэффициентов, которые были использованы:

$$E_g^{GaBiAs}(hh/lh) = x E_g^{GaBi} + (1-x) E_g^{GaAs} - \beta_g x (1-x)$$
(13)

$$\Delta_{SO}^{GaBiAs} = x \Delta_{SO}^{GaBi} + (1 - x) \Delta_{SO}^{GaAs} - \beta_{SO} x (1 - x)$$
(14)

$$b_g(x) = \frac{\alpha_g}{1 + \beta_g x} \tag{15}$$

$$b_{SO}(x) = \frac{\alpha_{SO}}{1 + \beta_{SO} x} \tag{16}$$

 α_g , β_g , α_{SO} , β_{SO} – коэффициенты «параметра кривизны», могут принимать любые значения. В нашем случае наилучшее совпадение теоретических зависимостей и экспериментальных данных для энергии перехода между дном зоны проводимости и потолком подзон тяжелых дырок, легких дырок и спин-орбитально отщепленной подзоны валентной зоны (рис. 27, 28, 29 соответственно) было достигнуто при коэффициентах, указанных в табл. 4:

	${\rm E_g}^{\rm hh+}$	${\rm E_g}^{\rm lh+}$	ΔSO
α_g	25	20	-
eta_g	150	150	-
α_{SO}	-	-	33
β_{SO}	-	-	130

Таблица 4. Коэффициенты параметра кривизны, при которых достигается наилучшее совпадение теоретических зависимостей и экспериментальных данных



Рисунок 27. Экспериментальные данные и аппроксимация энергии перехода тяжелых дырок в зависимости от концентрации Bi



Рисунок 28. Экспериментальные данные и аппроксимация энергии перехода легких дырок в зависимости от концентрации Bi



Рисунок 29. Экспериментальные данные и аппроксимация энергии спинорбитально отщепленной подзоны валентной зоны в зависимости от концентрации Bi



Рисунок 30. Зависимость величины расщепления валентной зоны от концентрации Bi. Представлены результаты этой работы и двух других статей для сравнения

3.3 Оценка деформационного потенциала сдвига

Двухосное напряжение в трехкомпонентной структуре может быть определено следующим уравнением:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a_{GaAs} - a_{GaBiAs}}{a_{GaBiAs}}$$
(17)

Где *а_{GaBiAs}* - постоянная решетки GaBi_xAs_{1-x}, которую можно вычислить, используя закон Вегарда (1). Так как структура GaBi не выращена, отсутствуют экспериментальные значения ее постоянной решетки. Вместо нее теоретически была использована вычисленная константа $a_{GaBi} = 6.324$ Å. Постоянная 5.653Å. решетки GaAs равной взята Напряжение слоев вдоль роста определено по формуле

$$\varepsilon_{ZZ} = -\left(\frac{2c_{12}}{c_{11}}\right)\varepsilon_{XX} \tag{18}$$

Где c_{11} и c_{12} это упругие константы GaBi_xAs_{1-x}. Поскольку они также не могут быть определены экспериментально, вместо них были использованы соответствующие константы для GaAs. Поскольку в формуле (18) считается отношение $\frac{2c_{12}}{c_{11}}$, которое одинаково для всех полупроводников III-V группы, то использование упругих констант GaAs можно считать корректным.

Вызванное деформацией разделение валентной зоны HH⁺-LH⁺ (рис. 30) может быть использовано для определения потенциала деформации сдвига для этого материала. Эти рассуждения и формулы (17, 18) приведены в статье [51, 52]. Следовательно, уравнения (19-21) могут быть использованы для нахождения энергий тяжелых, легких дырок и спинорбитально отщепленной подзоны валентной зоны, испытывающих деформации:

$$E_g^{HH+} = \left(E_{g0} + \delta E_H\right) + \delta E_s \tag{19}$$

$$E_g^{LH+} = (E_{g0} + \delta E_H) + \frac{1}{2}(\Delta_0 - \delta E_s) - Q$$
(20)

$$E_g^{SO+} = (E_{g0} + \delta E_H) + \frac{1}{2}(\Delta_0 - \delta E_S) + Q$$
(21)

Где *E*_{*g*0} – энергия запрещенной зоны не испытывающего деформации полупроводника, Δ_0 – энергия спин-орбитально отщепленной подзоны валентной зоны. Другие величины определяются уравнениями:

$$Q = \frac{1}{2} \sqrt{\Delta_0^2 + 2\Delta_0 \delta E_s + 9\delta E_s^2}$$

$$\delta E_s = b(\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx})$$

$$\delta E_H = a(2\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz})$$
(22)

Здесь b – деформационный потенциал сдвига, a – гидростатический деформационный потенциал, причем a_c и a_v – это гидростатические потенциалы зоны проводимости и валентной зоны соответственно. Для расчетов используются значения $a_c = -7.17$ эВ и $a_v = -1.16$ эВ, справедливые для GaAs. Эти значения не сильно отличаются от соответствующих значений для GaSb (которые, как ожидается, будут более похожи на GaBi чем GaAs); сумма ($a_c + a_v$), использующаяся в расчетах, практически одинаковая для GaBi и GaSb. Разделение валентной зоны определяется как $\Delta_{LH} = E_g^{HH^+} - E_g^{LH^+}$, тогда из уравнений (19) и (21) следует:

$$\Delta_{LH} = \frac{1}{2} \Delta_0 - \frac{3}{2} \delta E_s - Q \tag{23}$$

Формула (23) может быть переписана в следующем виде:

$$\Delta_0^2 + 2\Delta_0\delta E_s + 9\delta E_s^2 = [(\Delta_0 - 2\Delta_{LH}) - 3\delta E_s]^2$$

Откуда выражается

$$\delta E_s = \frac{-\Delta_{LH}}{\left(2 + \frac{1}{1 - \frac{\Delta_0}{\Delta_{LH}}}\right)} \tag{24}$$

Вспомним (22) и получим выражение для деформационного потенциала сдвига:

$$b = \frac{1}{(\varepsilon_{ZZ} - \varepsilon_{XX})} * \frac{-\Delta_{LH}}{\left(2 + \frac{1}{1 - \frac{\Delta_0}{\Delta_{LH}}}\right)}$$
(25)

48

Чтобы использовать уравнение (25) для получения *b* необходимо знать значение расщепления Δ_0 . Теоретически, уравнения (19-21) позволяют вывести Δ_0 из экспериментальных значений. Вычитая из уравнения (20) уравнение (21) получим величину $\Delta_{SO/LH} = E_g^{SO^+} - E_g^{LH^+} = 2Q$. Возведя в квадрат и перестроив это уравнение, мы получим квадратичную формулу

для
$$\Delta_0$$
 с решениями $\Delta_0 = -\delta E_s \pm \sqrt{\left(\Delta_{SO/LH}^2 - 8\delta E_s^2\right)}$ (26)

Уравнения (24, 26) можно решить по следующей итерационной схеме:

- 1. Делается первоначальное предположение для Δ_0 исходя из большего из выражений $E_g^{SO+} E_g^{LH+}$ и $E_g^{SO+} E_g^{HH+}$.
- 2. Эта оценка Δ_0 и экспериментальное значение Δ_{LH} используются для выражения δE_s из уравнения (24).
- Полученное на предыдущем шаге δE_s и экспериментально измеренное Δ_{SO/LH} используется для получения следующей оценки для Δ₀ из уравнения (26).
- Пункты 2 и 3 повторяются, пока не произойдет сближение значений ∆₀.

Подставляя полученные значения Δ_0 , Δ_{LH} , ε_{zz} и ε_{xx} для GaBi_xAs_{1-x} в уравнение (25) получим из него значение потенциала деформации сдвига для разных концентраций висмута. По полученным значениям строится график зависимости деформационного потенциала сдвига от концентрации Ві (рис. 31). Погрешности определяются по формулам погрешностей для косвенных измерений. Видно, что деформационный потенциал сдвига, определенный из данных спектра образца с концентрацией Ві 0-1,3%, дает вклад с наибольшей погрешностью (около 135%).

Также, поскольку в процессе расчета деформационного потенциала сдвига были определены значения Δ_0 (GaBiAs) при разной концентрации Bi, на рис. 32 представлен график зависимости величины спин-орбитально отщепленной подзоны валентной зоны GaBi_xAs_{1-x} от концентрации Bi. Для

сравнения были взяты данные этой работы и работы [26]. Видно, что величина спин-орбитального отщепления показывает Ві-зависимый характер [52].



Рисунок 31. Деформационный потенциал сдвига структуры GaBi_xAs_{1-x} в зависимости от концентрации Bi. Для сравнения приведены деформационные потенциалы сдвига, полученные в статье [26]



Рисунок 32. Величина Δ_0 , полученная при вычислении деформационного потенциала сдвига и данные работы [26] в зависимости от концентрации Ві

3.4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Зарегистрированы спектры ФО исследуемых образцов в диапазоне энергий 1,25-1,95 эВ. Концентрации висмута в образцах составляли: 0-1.3%, 1.2%, 2.5%, 9%.

В спектрах ФО образцов со слоями GaBi_xAs_{1-x} в области энергий ниже фундаментального перехода арсенида галлия наблюдаются линии, связанные с фундаментальным переходом GaBi_xAs_{1-x} между дном зоны проводимости и потолком подзон тяжелых и легких дырок валентной зоны. Обнаружено деформационно-индуцированное расщепление подзон тяжелых и легких дырок валентной зоны. Также в спектрах ФО соединений GaBi_xAs_{1-x} присутствует линия связанная с переходом между дном зоны проводимости потолком спин-орбитально отщепленной И подзоны валентной зоны. Указанные линии по своему положению отличаются от аналогичных линий GaAs.

Спектры обрабатывались в рамках модели Аспнеса и в рамках модели модуля сигнала ФО. Установлено, что для сигналов ФО малой интенсивности предпочтительней является обработка в рамках модели модуля сигнала ФО. Большая устойчивость обработки в рамках модели модуля сигнала ФО, по-видимому, обусловлена меньшему, в расчете на одну линию, количеству параметров аппроксимации.

Ширина линий ФО от GaBi_xAs_{1-x} лежит в диапазоне от 15 мэВ до 30 мэВ. Ширина линии в 50 мэВ соответствует образцу с градиентной концентрацией Ві от 0 до 1,3%. Указанный диапазон значений параметра уширения свидетельствует о высоком структурном качестве образцов.

Исследован деформационный потенциал сдвига по итерационному методу, описанному в [12]. Сделан вывод о динамике поведения встроенных в структуру GaBi_xAs_{1-x} деформаций. С использованием деформационного

51

потенциала сдвига определена энергия спин-орбитально отщепленной подзоны валентной зоны.

В результате обработки установлена зависимость энергии фундаментального перехода GaBi_xAs_{1-x} от концентрации Bi. Аналоги параметров закона Вегарда, для межзонных переходов с участием подзон тяжелых, легких дырок и спин-орбитально отщепленной подзоны валентной зоны, полученные в результате обработки экспериментальных данных, находятся в согласии с данными других исследований.

Список литературы

[1] — Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome,L. Vegard, Z. Phys., Vol. 5, p. 17, 1921.

[2] — Photoreflectance and photoluminescence study of localization effects in GaAsBi alloys, J. Misiewicz, P. Sitarek, G. Se, Materials Science, Vol. 21, p. 263, 2003.

[3] — III-V Ternary and Quaternary Compounds, S. Adachi, Materials for Optoelectronics and Photonics, p. 725, 2017.

[4] — История и будущее полупроводниковых гетероструктур Ж.И. Алферов, Физика и техника полупроводников, т. 32, с.1, 1998.

[5] — Electron mobility and energy gap of In_{0.53}Ga_{0.47}As on InP substrate,
Y. Takeda, A. Sasaki, Y. Imamura, T. Takagi, Journal of Applied Physics,
Vol. 47, p. 5405, 1976.

[6] — Nonlinear electron transport in GaAs/InGaAs asymmetric doublequantum-well pseudomorphic high-electron-mobility transistor structure,
M. Mohapatra, A. Sahu, Sangita R. P., Sudhakar D., T. Sahu, A. K. Panda, Jap. J.
Appl. Phys., Vol. 56, 2017.

[7] — Спектроскопия фотоотражения электронно-дырочных состояний квантовой ямы GaAs/InGaAs/GaAs переменной ширины, Л.П. Авакянц, П.Ю. Боков, Е.В. Глазырин, И.П. Казаков, А.В. Червяков, Физика и техника полупроводников, т. 3, с. 330, 2011.

[8] — Генерация излучения разностной частоты в духчиповом лазере, Б.Н. Звонков, А.А. Бирюков, С.М. Некоркин, В.Я. Алёшкин, В.И. Гавриленко, А.А. Дубинов, К.В. Маремьянин, С.В. Морозов, Физика и техника полупроводников, т. 43, с. 220, 2009. [9] — High-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure
 blue-green-light-emitting diodes, S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa,
 S. Hagahama. J. Appl. Phys., Vol. 34, p. 797, 1995.

[10] — Спектры люминесценции голубых и зеленых светодиодов на основе многослойных гетероструктур InGaN/AlGaN/GaN с квантовыми ямами, К.Г. Золина, В.Е. Кудряшов, А.Н. Туркин, А.Э. Юнович, Физика и техника полупроводников, т. 31, с. 1055, 1997.

[11] — Электричество, С.Г. Калашников, Москва: Физматлит, 2003.

[12] — Band-Edge Electroabsorption in Quantum Well Structures: The Quantum-Confined Stark Effect, D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, and C. A. Burrus, Physical Review Letters, Vol. 53, p. 2173, 1984.

[13] — AlGaN and InAlGaN alloys - epitaxial growth, optical and electrical properties, and application, H.X. Jiang, J.Y. Lin, Opto-electronic review, Vol. 10, p. 271, 2002.

[14] — Общий курс физики, Д. В. Сивухин, т. 3, Москва: Физматлит, МФТИ, с. 656, , 2004.

[15] — Nonlinear elasticity in III-N compounds: Ab initiocalculations, S. P.
 Lepkowski, J. A. Majewski, G. Jurczak, Physical Review Letters, Vol. B 72,
 p. 245201, 2005.

[16] — Internal field effects on the lasing characteristics of InGaN/GaN quantum well lasers, G. E. Dialynas, G. Deligeorgis, M. Zervos, N. T. Pelekanos, J. Appl. Phys., Vol. 104, p. 113101, 2008.

[17] — Двойное перекрестное эпитаксиальное разращивание неполярных эпитаксиальных слоев нитрида галлия, В.В. Лундин, Е.Е. Заварин, М.М. Рожавская, А.Е. Николаев, А.В. Сахаров, С.И. Трошков, М.А. Синицын, Д.В. Давыдов, М.М. Кулагина, П.Н. Брунков, А.Ф. Цацульников, ЖТФ, т. 38, с. 22, 2012.

54

[18] — Charge transport in non-polar and semi-polar III-V nitride heterostructures, A. Konar, A. Verma, T. Fang, P. Zhao, R. Jana and D. Jena, IOP Science, Vol. 27, p. 024018, 2012.

[19] — Determination of the composition of strained InGaAsP layers on InP substrates using photoreflectance and double-crystal X-ray diffractometry, J. R. Flemish, H. Shen, K. A. Jones, M.Dutta, V. S. Ban, J. Appl. Phys., Vol.70, p.2152, 1991.

[20] — Light-emitting diodes, Schubert E.F., Cambridge: Cambridge University Press, 2003.

[21] — GaBiAs: A material for optoelectronic terahertz devices, Bertulis K.,
 Krotkus A., Aleksejenko G., Paebutas V., Adomaviius R., Molis G.,
 Marcinkeviius S., Appl.Phys. Lett., Vol. 88, p. 20113, 2006.

[22] — Semiconductors for terahertz photonics applications, A. Krotkus, J. of Phys. D: Appl. Phys., Vol. 43, p. 273001, 2010.

[23] — Unusual properties of the fundamental band gap of InN, J. Wu, W.
Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, H. Lu, W. Schaff, Y. Saito, Y.
Nanishi, Appl. Phys. Lett., Vol. 80, p. 3967, 2002.

[24] — Electron mobility in indium nitride, T.L. Tansley, C.P. Foley, Electron. Lett., Vol. 20, p. 1066, 1984.

[25] — Band gap of $GaAs_{1-x}Bi_x$, Francoeur S., Seong M. J., Mascarenhas A., Tixier S., Adamcyk M. and Tiedje T., Appl.Phys.Lett., Vol. 82, p. 3874, 2003.

[26] — The electronic band structure of GaBiAs/GaAs layers: Influence of strain and band anti-crossing, Z. Batool, K. Hild, T. J. C. Hosea, X. Lu, T. Tiedje, J. Appl. Phys., Vol. 111, p. 113108, 2012.

[27] — Characterization of low-temperature molecular-beam-epitaxy grown
 GaBiAs layers, Paebutas V, Bertulis K, Dapkus L, Aleksejenko G, Krotkus A, Yu
 K M, Walukiewicz W, Semicond. Sc. Technol., Vol. 22, p. 818, 2007.

[28] — Molecular beam epitaxy growth of $GaAs_{1-x}Bi_x$, Tixier S., Adamcyk M., Tiedje T., Francoeur S., Mascarenhas A., Wei P., Schietekatte P., Appl. Phys.Lett., Vol. 82, p. 2245, 2003.

[29] — Piezoelectric Franz–Keldysh effect in strained GaInN/GaN heterostructures, C. Wetzel, T. Takeuchi, H. Amano and I. Akasaki, J. Appl. Phys., Vol. 85, p. 3686, 1999.

[30] — Determination of band offsets and subband levels for a GaInP/AlGaInP quantum well by photoreflectance using a InGaP laser diode, S. Wataru, K. Shinichi, I. Takahiro, I. Takeshi, T. Akihiro, Physica Status Solidi, Vol. 6, p. 1517, 2009.

[31] — Electroreflectance, O.B. Seraphin, Physics of semiconductors, p. 165, 1964.

[32] — Einfluß eines elektrischen Feldes auf eine optische Absorptionskante, W. Franz, Z. Naturforschung, p. 484, 1958.

[33] — О влиянии сильного электрического поля на оптические характеристики непроводящих кристаллов, Келдыш Л.В. ЖЭТФ, том 34, с. 1138, 1958.

[34] — Band nonparabolicities, broadening, and field distributions: The spectroscopy of Franz-Keldysh oscillations, Aspnes D.E., Phys Rev B., Vol. 10, p. 4228, 1974.

[35] — Модуляционные спектры структур легированных квантовых ям GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As, Ю. Каваляускас, Г. Кривайте, Л. В. Шаронова, Физика и техника полупроводников, т. 27. с. 1086, 1993.

[36] — Основы физики полупроводников, Ю. Питер, М. Кардона, Москва:ФИЗМАТЛИТ, 560 с., 2002.

[37] — Photoreflectance spectroscopy of AlGaAs/GaAs heterostructures with a two-dimensional electron gas system, V. H. Mendez-Garcı, L. Zamora, A. Lastras-Martinez, N. Saucedo, R. Pena, A. Guillen, Z. Rivera, M. Melendez, M.

Lopez, F. Hernandez and J. Huerta, J. Vac. Sci. & Technology, Vol. 20, p. 1238, 2002.

[38] — AlGaN/GaN high electron mobility transistors with InGaN backbarriers, Palacios T., Electron Device Lett. IEEE, Vol. 27, p. 13, 2006.

[39] — Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe, Bougrov V., Eds. Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L., Shur M.S., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.

[40] — The optical Kerr effect in wurtzite GaN-based double quantum wells: influences of piezoelectricity and spontaneous polarization, Zhang L., Mod. Phys. Lett. B., Vol. 23, p. 1923, 2009.

[41] — Refractive index of InGaN/GaN quantum well, Leung M.M.Y.Y., Djurisic A.B., Li E.H., J. Appl. Phys., Vol. 84, p. 6312, 1998.

[42] — High-brightness InGaN blue, green and yellow light-emitting diodes with quantum well structures, Nakamura S., Jap. J. Appl. Phys., Vol. 34, p. L797, 1995.

[43] — Impact of alloy disorder on the band structure of compressively strained $GaBi_xAs_{1-x}$, M. Usman, Christopher A. Broderick, Z. Batool, K. Hild, Thomas J. C. Hosea, Stephen J. Sweeney, Phys. Rev. B, Vol. 87, p. 1, 2013.

[44] — Valence band anticrossing in GaBi_xAs_{1-x}, K. Alberi, O. D. Dubon,
W. Walukiewicz, K. M. Yu, K. Bertulis, A. Krotkus, Appl. Phys. Lett., Vol. 91,
p. 051909, 2007.

[45] — Photoreflectance and photoluminescence study of localization effects in GaAsBi alloys, H. Fitouri, Y. Essouda, I. Zaied, A. Rebey, B. Jani, Optical Materials, Vol. 42, p. 67, 2015.

[46] — Автоматизированная установка для регистрации спектров фотоотражения полупроводниковых структур с использованием двойного монохроматора, Л.П. Авакянц, П.Ю. Боков, А.В. Червяков, ЖТФ, т. 75, с. 66, 2005.

[47] — GaAs_{1-x}Bi_x: A Promising Material for Optoelectronics Applications,
Kodihalli K. Nagaraja, Yuri A. Mityagin, Maksim P. Telenkov, Igor P. Kazakov,
Crit. Rev. in S. S. Mat. Sci., Vol. 42, p. 239, 2017.

[48] — Estimating Critical-Point Parameters from Kramers-Kronig Transformations of Modulated Reflectance Spectra, T. J. C. Hosea, Physica Status Solidi, Vol. 182, p. K43, 1994.

[49] — Theory of the electronic structure of dilute bismide alloys:
Tightbinding and k.p models, M.Usman, C. A. Broderick, Z. Batool, K. Hild, T. J. C. Hosea, S. J. Sweeney, E. P. O'Reilly, Springer Series in Mat. Sci., Vol. 186, p. 55, 2013.

[50] — Photoreflection studies of band offsets at the heterojunction in strained short-period GaAs/GaAsP superlattices, L. P. Avakyants, P. Yi. Bokov, T. P. Kolmakova, A. V. Chervyakov, Semiconductors, Vol. 38, p. 1384, 2004.

[51] — Semiconductors and Semimetals, F. H. Pollak, edited by T. P. Pearsall (Academic, New York), Vol. 32, p. 17, 1990.

[52] — Thermal annealing effects on optical and structural properties of GaBiAs epilayers: Origin of the thermal annealing-induced redshift in GaBiAs,
O. Donmez, K.Kara,A. Erol, E. Akalin, H. Makhloufi, A. Arnoult, C. Fontaine, J. Alloys and Comp., Vol. 686, p. 976, 2016.

[53] — Electroreflectance spectroscopy of Pt/AlGaN/GaN heterostructures exposed to gaseous hydrogen, A. T. Winzer, R. Goldhahn, G. Gobsch, A. Dadgar, A. Krost, O. Weidemann, M. Stutzmann, M. Eickhoff, Appl. Phys. Lett., Vol. 88, p. 024101, 2006.