

Vilniaus Universiteto
Fizikos fakulteto
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas

Nerijus Jurkūnas
DIODINIŲ STRUKTŪRŲ GaAsBi IR Bi KVANTINIŲ DARINIŲ PAGRINDU
AUGINIMAS IR TYRIMAS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Fotonikos ir nanotechnologijų
studijų programa

Studentas

Nerijus Jurkūnas

Leista ginti

2021-05-20

Darbo vadovas

Doc. dr. Renata Butkutė

Instituto atstovas

Dr. Saulius Nargelas

Vilnius 2021

Turinys

Trumpinių sąrašas	3
Įvadas	4
1. Teorija	7
1.1. Puslaidininkinių junginių elektroninė sandara	7
1.2. A3-B5 junginių kvantinės duobės teorija	10
1.3. GaAsBi junginių savybės	14
1.3.1. Paviršiaus rekonstrukcija, segregacija, surfaktanto efektas	14
1.3.2. Epitaksinis auginimas	14
1.3.3. Auginimo parametrų įtaka Bi įterpimui	17
1.3.4. Terminis stabilumas	19
1.3.5. Elektroninė struktūra ir savybės	20
1.4. Parabolinis potencialinis barjeras GaAsBi kvantinėje duobėje	21
1.5. Bi kvantiniai taškai	24
2. Tyrimo metodai	26
2.1. Molekulinių pluoštelių epitaksija	26
2.2. Peršviečiamoji elektronų mikroskopija	28
2.3. Fotoluminescencijos matavimai	29
2.4. Elektro-optiniai matavimai	30
2.5. Voltamperinių charakteristikų matavimai	31
3. n-GaAs/GaAsBi/p-GaAs diodo tyrimo rezultatai	34
3.1. <i>pin</i> struktūros gamyba	34
3.2. <i>pin</i> struktūros mikroskopiniai tyrimai	35
3.3. <i>pin</i> diodo voltamperinių charakteristikų matavimai	36
3.4. <i>pin</i> diodo elektro-optiniai matavimai	36
4. Diodų su GaAsBi ir Bi kvantiniais nanodarinių tyrimo rezultatai	39
4.1. Bandinių gamyba	39
4.2. Optinių savybių tyrimas	42
4.3. <i>pin</i> diodų voltamperinių charakteristikų matavimai	46
5. Išvados	48
6. Literatūra	49
Summary	55

Trumpinių sąrašas

- CERS – bekontaktė elektrinio atspindžio mikroskopija;
- EL – elektroliuminescencija;
- FWHM – didžiausio intensyvumo pusės plotis;
- IR – infraraudonoji sritis;
- IVBA – tarpvalentinių juostų sugertis;
- MBE – molekulinė pluoštelių epitaksija;
- PL – fotoluminescencija;
- PQW – parabolinė kvantinė duobė;
- QD – kvantinis taškas;
- QW – kvantinė duobė;
- RHEED – didelės energijos atspindėtų elektronų difrakcija;
- RT – kambario temperatūra;
- RTA – spartus terminis atkaitinimas;
- SEM – skenuojančių elektronų mikroskopas;
- SRH – Šoklio-Rido-Holo (angl. *Shockley-Reed-Hall*) rekombinacija;
- STEM – skenuojančių elektronų transmisijos mikroskopas;
- THz – terahercinė spinduliuotė;
- VBAC – valentinių juostų antisankirta;
- ZB – cinko blizgio struktūra.

Įvadas

Šiomis dienomis puslaidininkinių lazerių panaudojimas apima daug sričių, tarp kurių pritaikymas apšvietimo sistemoms ar sudėtingesnių telekomunikacijų, optinių saugos sistemų, informacijos perdavimo bei medicinos priemonių kūrime. A3-B5 junginių taikymas kasdienybėje atvėrė naujas galimybes ir modernų požiūrį į technologijas. Vienas iš sėkmingų taikymo pavyzdžių yra emiterių/fotodetektorių bei jutiklių sistemos konkrečioms dujoms (pvz. CO ar CO₂ [1]) ar molekulei fiksuoti (C-H ryšius bei CH₄ [2, 3]) infraraudonojoje spektro srityje. Eksponentinis pritaikymo augimas optinėse komunikacijose ir interneto sistemose yra paremtas 1.3 μm bei 1.55 μm bangų ilgių lazerių naudojimu, kuriuose pasireiškia maža spinduliuotės sklaida bei menki nuostoliai optiniuose pluoštuose [4]. Šių bangos ilgių prietaisai dažniausiai yra gaminami InGaAsP bei InGaAlAs daugiasluoksnių struktūrų pagrindu ant gana brangaus InP padėklo. Iš kitos pusės, dauguma atsirandančių trūkumų ir problemų, susijusių su minėtais lazeriais, kyla dėl įvairių technologinių suvaržymų ir iššūkių formuojant struktūrą ant InP. Nėgana to, dėl Ožė rekombinacijos (angl. *Auger recombination*) [5] bei tarpvalentinių juostų sugerties (angl. *intervalence band absorption*, IVBA) [6], kylant temperatūrai, jų slenkstinė srovė bei optiniai nuostoliai yra linkę smarkiai didėti. Deja, tai lemia didelį poreikį šiuos lazerius papildomai aušinti, naudojant termoelektrinius prietaisus, o tai smarkiai padidina energijos sunaudojimą bei pabrangina kainą.

Siekiant išvengti ankščiau minėtų nuostolių didelis pranašumas būtų pasiektas tada, jei aukštos kokybės lazeriai būtų gaminami ant GaAs platformos. Šiuo metu labai svarbu išvystyti aukštos kokybės artimųjų infraraudonųjų spindulių lazerius, panaudojant potencialiai daug žadantį ir patrauklų GaAsBi junginį, pasižymintį kintamu (priklausomai nuo Bi kiekio junginyje) draustiniu energijų tarpu, kuris atitiktų lazeriavimo bangos ilgį telekomunikacijos bangų ruože (1,0 μm ÷ 1,55 μm). Bismutas (Bi) yra laikomas „žaliuoju“ (ekologišku) penktos grupės elementu periodinėje elementų lentelėje tarp kaimyninių sunkiųjų ir labiau toksiškų cheminių elementų, tokių kaip Hg, Pb ar Sb [7]. Kai į A3-B5 sluoksnį įterpiamas 5 grupės elementas, kuris turi didelį elektroneigiamumą (pagal Paulingo skalę (angl. *Pauling scale*): N – 3,04, P – 2,19, As – 2,18, Sb- 2,05 ir Bi – 2,02), augančioje struktūroje susiformuoja izoelektrinės krūvininkų gaudyklės. GaAsBi junginys jau nuo 2003 metų yra pritraukęs didelį mokslininkų dėmesį dėl unikalių savo savybių [8], o iki šių dienų bismidiniai junginiai sulaukia vis didesnio susidomėjimo mokslinėje bei akademinėje aplinkoje [9]. Vietoje As į gardele įterpiant gana mažą kiekį (<3,1%) Bi atomų, junginio draustinio tarpas E_g sumažinamas ~80

meV/%Bi, sparčiau nei tradiciniuose puslaidininkiuose InGaAs, InSb ir kt. [10]. Teoriškai paskaičiuota, kad kai Bi kiekis siekia 10,5%, spin-orbitinio sukinio energija viršja draustinės juostos tarpą ($\Delta_{SO} > E_g$), o tai leidžia ženkliai sumažinti Ožė (Auger) nuostolius [11]. Tai atveria naują technologinį potencialą puslaidininkiniuose lazeriuose. Esant mažoms Bi koncentracijoms, elektronų ir skylių judris beveik nekinta [12, 13], fotoluminescencijos intensyvumas padidėja [10], o surfaktanto efektas lemia tvarkingesnę augančio sluoksnio ar darinio kristalo sandarą ir lygų paviršių [14]. Iš kitos pusės, Bi, paveikdamas valentinę juostą A3-B5 junginyje, dėl savo pakankamai didelio atominio dydžio sukelia gardelės iškraipymus bei gali sukurti nepageidaujamus defektus, įtrūkius ar deformacijas sluoksnyje. Verta pažymėti, kad GaAsBi junginio draustinio tarpo temperatūrinė priklausomybė yra silpnesnė nei tradicinių A3-B5 junginių [15]. Dėl to atsiranda galimybė gaminti didelio efektyvumo fotoninius prietaisus, kurie veiktų su mažomis slenkstinėmis srovėmis su dideliu temperatūriniu stabilumu ant GaAs padėklų. Dėka neįprastų savybių, bismidai gali atverti praktines taikymo galimybes gaminant puslaidininkinius fotovoltinius ir spintronikos prietaisus tokius, kaip saulės celes, lazerius, šviestukus, termoelektrinius elementus, fotodiodus, detektorius [16-21], kuriems nereikėtų papildomų aušinimo sistemų.

Šiame darbe buvo siekiama atlikti palyginamąją technologinę studiją, kurioje būtų įvertintas GaAsBi sluoksnio ir kvantinių duobių bei Bi nanodarinių tinkamumas panaudoti juos emiterių aktyviojoje terpėje. Siekiant ištobulinti heterodarinių augimo metodiką bei sukurti kokybišką šiuolaikinį optoelektronikos prietaisą, yra svarbu kompleksiskai ištirti emiterio aktyvią sritį, analizuoti elektroninę struktūrą, kristalinę sandarą, elektrines ir optines savybes bei jų tinkamumą moderniosioms technologijoms. Technologija buvo optimizuojama gaunant grįžtamojo ryšio informaciją iš charakterizavimo tyrimų.

Darbo tikslai:

- (I) Pagaminti ir ištirti GaAsBi sluoksnio pagrindu šviestukus, veikiančius artimojoje infraraudonojoje spinduliuotės srityje;
- (II) Optimizuoti kvantinių GaAsBi duobių su Bi kvantiniais taškais, skirtų lazeriniams diodams, veikiančioms 1,0 μm ÷ 1,3 μm bangos ilgių ruože, technologijos parametrus.

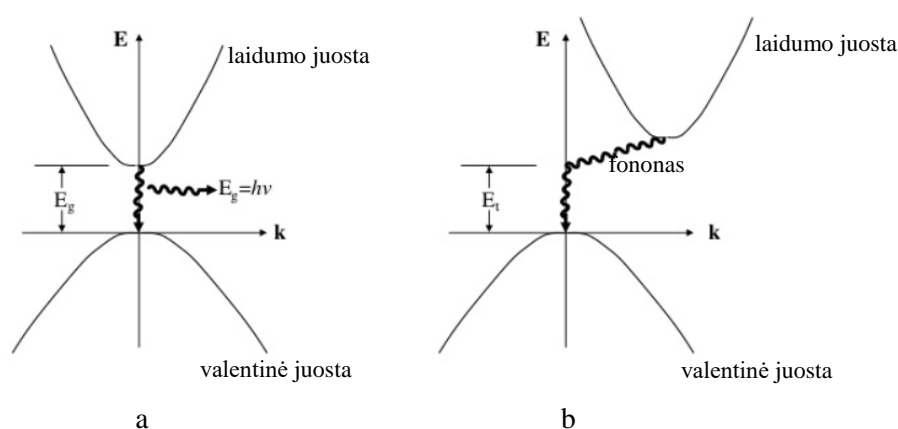
Tikslui pasiekti kelti uždaviniai:

1. Optimizuoti Bi kiekį MBE būdu auginamame trinariame GaAsBi junginyje, siekiant sluoksnio emisijos $1,0 \mu\text{m} \div 1,3 \mu\text{m}$ bangos ilgių srityje. Pasirinkti aktyviosios *i*-srities storį;
2. Parinkti *n*- ir *p*-GaAs srities šviestuke legiravimą ir jų storius;
3. Suformuotą *pin* struktūrą charakterizuoti elektro-optiniais metodais;
4. Optimizuoti barjerų dizainą ir GaAsBi duobės geometriją siekiant fotoluminescencijos $1,0 \mu\text{m} \div 1,3 \mu\text{m}$ bangos ilgių ruože;
5. Atlikti išsamių Bi kvantinių taškų formavimo *in-situ* reaktoriuje tyrimą: rasti palankiausią kaitinimo temperatūrą ir laiką;
6. Optiniais metodais charakterizuoti GaAsBi duobių su Bi kvantiniais taškais darinius;
7. MBE būdu suformuoti *pin* diodus su GaAsBi kvantinėmis duobėmis ir jose esančiais Bi kvantiniais taškais. Ištirti šių darinių luminescencines ir elektrines savybes.

1. Teorija

1.1. Puslaidininkinių junginių elektroninė sandara

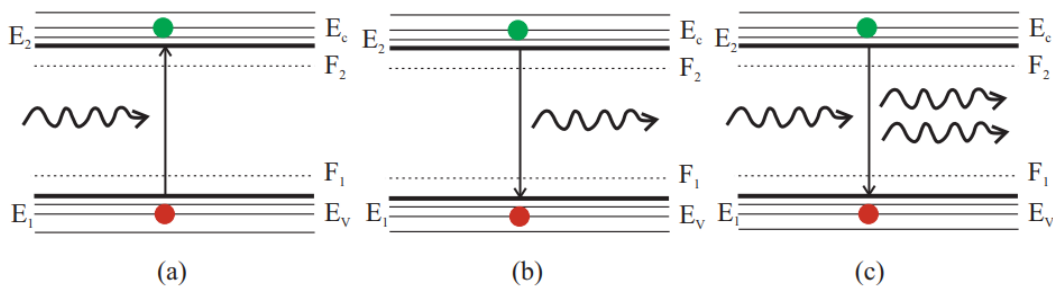
Krūvininkų sąveika puslaidininkyje aprašoma dviejų juostų modeliu. Kiekvienam izoliuotam atomui yra diskretiniai energetiniai lygmenys elektronams. Sujungtų atomų orbitalės susijungia, todėl jų energetiniai lygmenys išplinta. Esant pakankamai dideliame atomų skaičiui, išplitę energetiniai lygmenys suformuoja energijų juostas. Juostinės struktūros modelis Brijueno zonos (angl. *Brillouin Zone*) centre pavaizduotos 1 pav.



1 pav. Juostinė struktūra (a) tiesiatarpių ir (b) netiesiatarpių puslaidininkių [24].

Čia svarbiausios yra laidumo ir valentinės juostos. Sritis tarp šių juostų vadinama draustinių energijų tarpu E_g . Šis tarpas parodo minimalią energiją, kurią reikia suteikti elektronui, kad iš valentinės juostos pereitų į aukštesnę laidumo juostą. Tai taip pat nurodo ir energijos kiekį, kuris yra išlaisvinamas elektronui rekombinuojant atgal į valentinę juostą. Puslaidininkius legiruojant, galima pasiekti reikiamus skylių ir elektronų tankius, kurie gali keisti medžiagos charakteristikas. Puslaidininkiai yra skirstomi į tiesiatarpius (1 pav. a) ir netiesiatarpius (1 pav. b). Tiesiatarpiuose puslaidininkiuose valentinės ir laidumo juostų viršūnės (ekstremumai) yra vienas virš kito – ten vyksta tiesioginis optinis šuolis. Netiesiatarpiuose puslaidininkiuose, kai valentinės juostos maksimumas ir laidumo juostos minimumas nesutampa k -erdvėje, todėl dėl judesio kiekio tvermės dėsnio tiesioginis optinis šuolis negalimas. Optiniai šuoliai vyksta tik sąveikoje su fononu. Puslaidininkiniuose lazeriuose labai dažnai naudojami tiesiatarpiaii puslaidininkiai. Vieni plačiausiai paplitusių tiesiatarpių A3-B5 junginių - InP ir GaAs.

Sužadinus elektronus į laidumo juostą jie gali grįžti atgal į valentinę juostą ir rekombinuoti su skylėmis, sugeneruojant fotoną. Jo energija atitiks draustinį energijų tarpą E_g , tačiau tokio fotono kryptis ir fazė bus atsitiktinė. Šis procesas dar vadinamas savaiminiu spinduliavimu (2 pav. b), kada generuojami atsitiktiniai fotonai. Juo pagrįstas šviestukų (angl. *Light Emitting Diode, LED*) veikimas. Atvirkštinis procesas – sugertis (2 pav. a). Tada fotono energija atitinka draustinių energijų tarpą, todėl jis yra sugeriamas sugeneruojant elektrono ir skylės porą elektronui pereinant iš valentinės juostos į laidumo juostą. Priverstinio spinduliavimo metu (2 pav. c) įeinantis fotonas yra tarsi tiksliai nukopijuojamas, todėl priverstinis spinduliavimas veikia kaip spinduliavimo stiprintuvas. Fotonas priverčia elektroną rekombinuoti su skylė, todėl išskirtas fotonas yra tiksliai tokios pačios energijos bei fazės kaip pirmasis.



2 pav. Sugertis (a), savaiminis spinduliavimas (b) ir priverstinis spinduliavimas (c) dviejų juostų modelyje.

Norint pasiekti priverstinį spinduliavimą turi būti išpildytos Bernardo ir Duraforde sąlygos. Šuolio į laidumo juostą tikimybė turi būti didesnė už šuolio iš laidumo į valentinę juostą tikimybę, o skirtumas tarp kvazi-Fermi lygmenų ($F_2 - F_1$) turi būti didesnis už fotono spinduliavimo energiją ($E_2 - E_1$):

$$f_2[1 - f_1] > f_1[1 - f_2] \quad (1.1.1)$$

$$\exp[(F_2 - F_1)/kT] > \exp[(E_2 - E_1)/kT] \quad (1.1.2)$$

$$F_2 - F_1 > E_2 - E_1, \quad (1.1.3)$$

kur f_1 – tikimybė, kad būsena E_1 yra užimta, f_2 – tikimybė, kad būsena E_2 yra užimta.

Kiekvienas elektronas laidumo juostoje yra meta-stabilioje būsenoje ir galiausiai stabilizuojasi žemiausioje energetinėje pozicijoje. Kai tai nutinka, jie juda į neužimtas vietas valentinėje juostoje, taip pašalindami skylės. Šis procesas vadinamas rekombinacija. Jų

mechanizmui puslaidininkiniuose prietaisuose apibūdinti naudojamas idealumo faktorius n . Pagrindinės rekombinacijos rūšys:

- Spindulinė rekombinacija (angl. *Band-to-Band*). Šis tipas ir labai svarbus ir dominuoja tiesiatarpiuose puslaidininkiuose (pvz. GaAs). Elektronas iš laidumo juostos tiesiogiai rekombinuoja su skylė valentinėje juostoje. Proceso metu išskiriamas fotonas, kurio energija panaši į to puslaidininkio draustinės juostos tarpą. Idealumo faktorius $n = 1$.

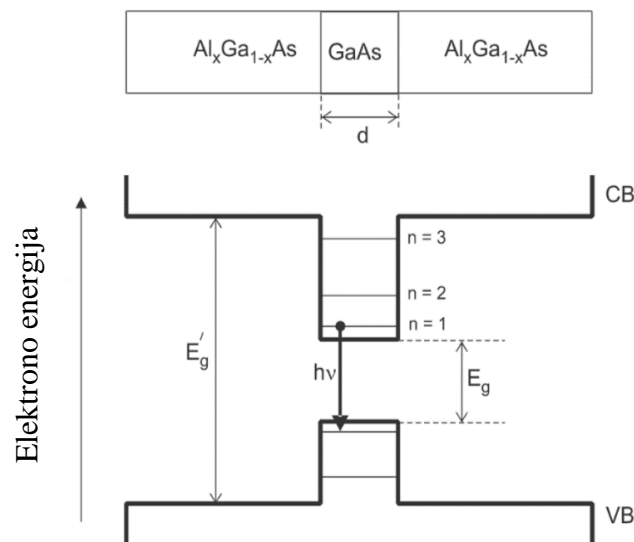
- Defektų nulemta rekombinacija [25, 26]. Dar žinoma, kaip Šoklio-Rido-Holo (angl. *Shockley-Read-Hall*, SRH) rekombinacija, kuri atsiranda per pagavimo lygmenis (angl. *Trap States*) pačioje draustinės juostos tarpe. Elektronas arba skylė įstringa defektų sukelta (tyčia arba netyčia, legiruojant arba kuriant medžiagų mišinį) pagavimo lygmenyje. Iš čia įstringęs krūvininkas gali grįžti atgal arba rekombinuoti su priešingu krūvininku. Idealumo faktorius $n = 2$ arba daugiau.

- Ožė rekombinacija (angl. *Auger recombination*) [27]. Jos metu elektronas ir skylė rekombinuoja, tačiau, vietoje to, kad būtų sugeneruotas fotonas, energija perduodama trečiam krūvininkui – pašaliniam elektronui laidumo juostoje. Išskyręs šiluminę energiją, šis grįžta atgal į laidumo juostą. Ožė rekombinacija labai dažna, kai yra didelės krūvininkų koncentracijos dėl stipraus legiravimo/įterpimo ar spindulinės injekcijos. Ji lemia sumažėjusią krūvininkų gyvavimo trukmę bei prietaiso efektyvumą. Idealumo faktorius $n = 0,667$.

1.2. A3-B5 junginių kvantinės duobės teorija

Šiuolaikinė auginimo technologija, pvz. molekulinio pluoštelio epitaksija (MBE) arba metalorganinis cheminių garų dengimas (MOCVD), kartu su kvantinių struktūrų inžinerija leidžia kurti norimų optinių savybių optoelektronikos prietaisus, kurių aktyviają sritį gali formuoti A3–B5 grupės puslaidininkiai, kurių nanodimensijų dariniai - dvimatės kvantinės duobės (2D), gijos ir nanovielutės (1D), taškai (0D) [28]. Stačiakampė QW yra svarbus modelis nanostruktūrų fizikoje. Tokių sistemų kūrimas vadinamas kvantine inžinerija – kristalų savybės yra tikslingai keičiamos kvantiniame lygyje dirbtinai auginant kvantines duobes. Baigtinio gylio stačiakampėje duobėje gali būti tik baigtinis surištųjų būsenų skaičius, o banginės funkcijos nelygios 0 duobės išorėje, tačiau eksponentiškai mažėja tolstant nuo kraštų. Didėjant duobės gyliui ir/arba pločiui, didėja ir surištųjų būsenų skaičius. Tokių sluoksnių periodinis pasikartojimas gali sudaryti MQW struktūrą (arba dar vadinamą supergardenę).

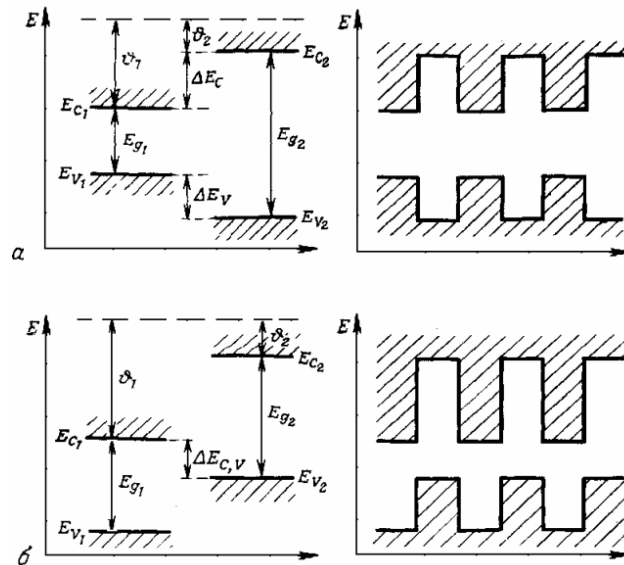
Kvantinės duobės (angl. *Quantum Wells*, QW) – tai heterostruktūros, sudarytos iš puslaidininkinio sluoksnio su mažesniu draustinės juostos tarpu, įterpto tarp dviejų puslaidininkinių sluoksnių su didesniu draustinės juostos tarpu. Jeigu sluoksnio storis artimas krūvininko De Broilio bangos ilgiui, pradeda reikštis dydžio kvantavimo efektai (žr. 3 pav.).



3 pav. Kvantinės duobės struktūra. E'_g - barjero draustinės energijos tarpas, E_g – kvantinės duobės draustinės energijos tarpas, n – kvantuotos būsenos, CB – laidumo juosta, VB – valentingumo juosta.

Šitokia krūvininkų lokalizacija priveda prie galimybės kurti dvidimensines savybes turinčias struktūras. Esant pastoviam duobės pločiui, o barjerų plotis L_B artėja prie 0, generuojamas juostinis spektras bus panašesnis į laisvo elektrono ištisinį spektrą. Kai $L_B \rightarrow \infty$, gaunamas tipinis pavienės potencialinės duobės spektras. MQW gali būti sudaromos iš

skirtingų medžiagų kompozicijų ir būti sudaryti iš visiškai skirtingų kvantinių duobių profilių (žr. 4 pav.): I-tipo (nepusiausvyriniai krūvininkai kaupiasi tuose pačiuose sluoksniuose; tinkami lazeriuojančiose sistemose) ir II-tipo (krūvininkai kaupiasi skirtinguose gretimuose sluoksniuose; tinkami krūvio pernešimo mechanizmų kūrimui). Šios savybės lemia tai, kad kvantinės duobės taikomos diodinių lazerių ir saulės celių gamyboje, skaidulinėje optikoje, mažo triukšmo elektronikoje, kaip HEMTs (angl. *High Electron Mobility Transistors*), ir infraraudonuosiuose fotodetektoriuose.



4 pav. Laidumo ir valentinės juostų padėtys vakuuminio lygmens atžvilgiu nekontaktuojančioms medžiagoms (iš kairės) ir MQW kompozicija (iš dešinės). Supergardelė yra I-tipo (a) ir II-tipo (b) [29].

Šiomis dienomis MQW bismidiniai A3-B5 grupės junginiai sulaukia vis didesnio susidomėjimo moksliniuose tyrimuose dėka į norimą sluoksnį (dažniausiai GaAs) įterpto Bi sukeltų naudingų savybių bei technologinių iššūkių [9]. Jas teisingai pritaikius ir išsprendus, jau 2013 metais kambario temperatūroje pademonstruotas pirmasis elektriškai kaupinamas GaAsBi/AlGaAs (Bi = 2,2%) QW lazeris (947nm lazeriavimo bangos ilgis) [30]. Taip pat yra pagaminti ir ištirti Bi nanovielos ir nanovamzdeliai [31, 32]. Auginant $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ (Bi = 7%) sluoksnius ant InP:Fe substrato su papildomu aušinimu, galima pasiekti net iki 3 μm fotoluminescenciją ir pasiekti mažesnę jautrumą temperatūrai [33]. Iki 6 μm fotoluminescencija pasižymi GaAsBiN (Bi = 12%, N = 6%) keturnaris junginys [34]. 2010 metais pademonstruotas Fabri-Pero optiškai kaupinamas GaAsBi/GaAs (Bi = 2,5%) lazeris, kurio lazeriavimo bangos ilgis – 982,8 nm, o energija pastoviai kinta $\sim 0,18$ meV/K (kai GaAs temperatūros koeficientas yra 2,5 karto didesnis) [35].

Taip pat verti dėmesio ir bismidinių fotodetektorių pasiekimai. 1998 metais ant GaAs padėklo užaugintas InSbBi infraraudonųjų bangų (8 – 12 μm) fotodetektorius, kurio maksimali atsako vertė yra 1,9 mV/W kambario temperatūroje [36]. Taip pat yra sukurti GaAsBi detektoriai, gebantys aptikti THz spinduliuotę [20]. Kadangi GaAsBi yra tiesiatarpis puslaidininkis, kuris galėtų puikiai tikti subelementas daugiasandūrinėse saulės celėse (angl. *Multi-Junction Solar Cells*) [19]. Matoma tendencija, kad InGaAsBi ir InAsSbBi yra progresyvios medžiagos vidurio IR spektro detekcijai, turinčios potencialą pakeisti tradicinius HgCdTe fotodetektorius.

Tai tik įrodo, kad bismidai turi didelį potencialą įvairių fizikinių prietaisų gamyboje bei jų pritaikyme, o šiai dienai labai daug tyrimų atlikta nėra. Lyginant su kitais A3-B5 junginiais, bismidai (vietoje dalies As atomų įterpiamas Bi atomais) suteikia tiek pranašumų, tiek techninių iššūkių. Jie detaliam aprašyti 1 lentelėje.

1 lentelė. Bismidinių junginių pranašumai ir iššūkiai.

Bismidinių šviestukų/lazerių analizė	
Pranašumai	Iššūkiai
<ul style="list-style-type: none"> • Esant mažoms Bi koncentracijoms sumažinamas junginio draustinio tarpas E_g, ~80 meV/%Bi (sparčiau nei kituose tradiciniuose puslaidininkiuose) [10]; • Kai Bi kiekis siekia 10,5%, tada stipriai sumažinami Ožė (Auger) nuostoliai ($\Delta_{SO} > E_g$) bei IVBA [11] [34]; • Esant mažoms Bi koncentracijoms, elektronų ir skylių judrumas beveik nekinta [12, 13]; • Esant mažoms Bi koncentracijoms, fotoluminescencijos intensyvumas padidėja [10]; • Surfaktanto efektas dėl Bi įterpimo lemia lygų paviršių [14]; • GaAsBi junginio draustinio tarpo temperatūrinė priklausomybė yra 	<ul style="list-style-type: none"> • Dėl savo pakankamai didelio atominio dydžio Bi sukelia gardelės iškraipymus, nepageidaujamus įtrūkius ar deformacijas sluoksnyje [39]; • Esant mažoms koncentracijoms, Ožė nuostoliai neišvengiami; • Dėl silpnų Ga-Bi ryšių vyksta fazinis atskyrimas, segregacija, desorbcija ir susiformuoja Bi atomų anizotropinės mikrostruktūros [40]; • Dėl silpnų Ga-Bi ryšių reikia taikyti mažą auginimo temperatūrą, griežtai kontroliuoti As bei Bi srautus bei sluoksnių auginimo greičius; • RTA metodas lemia didelę Bi atomų migraciją per kitus bandinio QW sluoksnius;

<p>silpnesnė nei tradicinių A3-B5 junginių [15];</p> <ul style="list-style-type: none">• RTA padeda panaikinti Bi lašelius (perteklių) [37], siekiant sumažinti taškinius defektus ir pagerinti optines savybes, fotoluminescencijos intensyvumą [38];• Bi įterpimas į gardelę suteikia technologines galimybes reguliuoti lazeriavimo bangos ilgį;	<ul style="list-style-type: none">• Norint pagerinti PL efektyvumą, labai svarbu tobulinti ir kontroliuoti lokalizuotų būsenų pasiskirstymą [41];
--	---

1.3. GaAsBi junginių savybės

1.3.1. Paviršiaus rekonstrukcija, segregacija, surfaktanto efektas

GaAsBi sintezė dažnai vyksta esant nesubalansuotam, dinamiškam procesui. Net jeigu ir pavyktų idealiai suformuoti bismidinį sluoksnį, Bi pasiskirstymas jame gali būti netolygus, nevienodas. Susiformuoja fliktuacijos, atomų grupės ir/arba lašeliai paviršiuje. Dėl pakankamai silpno Ga-Bi ryšio cinko blizgio (angl. *Zinc-Blende*, toliau ZB) struktūroje, vyksta fazinis atskyrimas, segregacija ir susiformuoja Bi atomų anizotropinės mikrostruktūros (kvazi-periodinės nanokolonos išilgai sluoksnio augimo kryptimi) [40].

Būdamas didelio atominio dydžio Bi padidina paviršiaus įtempius sluoksnyje bei sustiprina adatominę difuziją. Dėl to jis laikomas gera paviršiaus aktyviaja medžiaga [42-44]. Veikdamas kaip surfaktantas, Bi gali sušvelninti sluoksnio paviršių bei pagerinti sąlytį su GaAs sluoksniais heterostruktūroje. Verta paminėti, kad taip pat sumažinamas taškinių defektų ir priemaišų kiekis, tuo pačiu mažinant nespindulinių rekombinacijų centrus ir pagerinant optines sluoksnio savybes. Iš kitos pusės, fotoluminescencijos intensyvumo spektre pasireiškia didžiausio intensyvumo pusės pločio (angl. *full-width at half-maximum*, FWHM) praplatėjimo efektas [45].

Bi įterpimas į GaAs struktūrą kelia nemenką technologinį iššūkį. Silpnos Ga-Bi sąveika, didelis maišymosi koeficientų skirtumas ir didelis skirtumas tarp GaAs bei GaBi gardelių dydžių reikalauja taikyti mažą auginimo temperatūrą. Taip galimai išvengiama Bi atomų desorbcijos, išgaravimo nuo paviršiaus. Palaikomas mažas As dalelių srautas padidina Bi atomų inkorporavimą. Neįterpti Bi atomai mažina paviršiaus energiją, tačiau jų perteklius gali difunduoti į augančio sluoksnio paviršių ir suformuoti lašelius. Mažas As srautas taip pat gali lemti susidarancius Ga lašelius. Todėl griežta As bei Bi srautų kontrolė yra svarbiausias technologinis aspektas formuojant švarų GaAsBi paviršių. Bi atomų elgesys yra neabejotinai lemiamas faktorius, todėl jo supratimas auginimo proceso metu labai padėtų sėkmingai auginti GaAsBi struktūras.

1.3.2. Epitaksinis auginimas

Yra daug įvairių sluoksnių auginimo technologijų, pademonstravusių pakankamai sėkmingą bismidų formavimą, tačiau MBE yra pagrindinė ir dominuojanti technologija jų gaminimui. Ja galima kontroliuoti temperatūrą, dalelių srautų dydžius ir kitas galimybes.

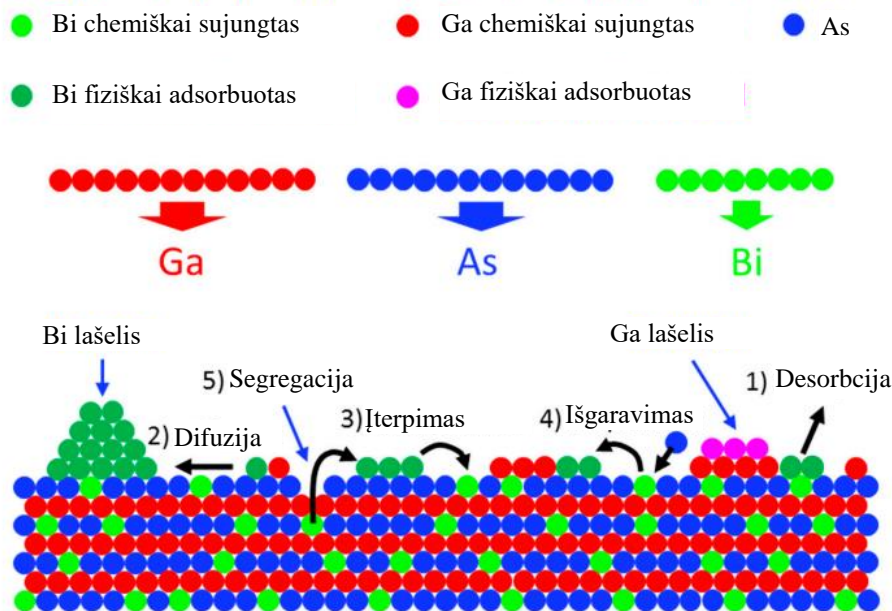
Auginant bismidinius sluoksnius, atsižvelgiama į šiuos aspektus: As/Ga srautų santykis, Bi/Ga srautų santykis, padėklo temperatūra, augimo greitis. Dėl to tokių struktūrų auginimas tampa kompleksinis, nes visi parametrai tarpusavyje susiję.

Fiziškai adsorbavę Bi atomai silpnu van der Valso ryšiu (meV eilės) palaidai susikabina su As arba Ga atomais. MBE auginimo kameroje ant GaAs paviršiaus Bi atomai pereina tris skirtingas procedūras (žr. 5 pav.):

1. Fiziškai adsorbavę Bi atomai išgaruoja nuo GaAs paviršiaus (desorbcija) į vakuumą (žr. 5 pav. (1)). Esant itin aukštam vakuumui Bi atomų adsorbcija ir desorbcija nebus subalansuota – nesant parcialiniam slėgiui ties paviršiumi, fiziškai adsorbavę Bi dėl silpnų ryšių anksčiau ar vėliau desorbuos atgal į vakuumą. Iš kitos pusės, kuriant tam tikrą dalelių foną/srautą vakuume, Bi atomai turi tikimybę grįžti atgal į paviršių ir adsorbuotis, kondensuotis ant jo;
2. Fiziškai adsorbavę Bi atomai difunduoja GaAs paviršiuje, ant jo kaupiasi ir galiausiai suformuoja Bi lašelius (žr. 5 pav. (2)). Bi iš pradžių užpildo visą GaAs paviršių kaip surfaktantas. Silpnas van der Valso ryšys lemia lengvą Bi paviršiaus difuziją. Vis didėjant Bi kiekiui, galiausiai susiformuoja metalinis Bi sluoksnis. Pasiėkus kritinį storį, Bi atomai susilieja tarpusavyje, termodinamiškai suformuodami lašelius. Šis vyksmas aprašomas Ostvaldo brandos procesu [46, 47]. Maži nuokrypiai nuo techninių parametrų gali lemti net tik Bi, bet ir Ga lašelius. Metališka Bi sankaupa nereaguoja su Ga, tačiau analizuojant lašelių cheminę kompoziciją, pastebėta, kad Ga lašeliai nesusidaro. Maži lašeliai būna sudaryti visiškai iš Bi, o dideli turi tiek Bi, tiek Ga, kuris pakuojasi šalia arba ant Bi, bet su pastaruoju nesimaišo. Siekiant išvengti jų, naudojamas didelės temperatūros atkaitinimas, žinant Bi garavimo greitį esant aukštomis temperatūroms [37]. Taip pat, Bi auginimo greitis vaidina svarbią rolę lašelių formavimui. Mažas auginimo greitis lemia mažesnę lašelių tankį paviršiuje, nes tarsi suteikiama daugiau laiko susidariusiems Bi lašeliams desorbuoti atgal į vakuumą [48]. Kitas metodas yra formuoti Be legiruotą GaAs ant GaAsBi. Mažas Be atomų dydis gali kompensuoti didelius Bi atomus ir taip įterpdamas pastaruosius į Be:GaAs sluoksnį, taip panaikinant lašelius [49];
3. Bi atomai sėkmingai įsiterpia į GaAs ir formuoja cheminius Ga-Bi ryšius (žr. 5 pav. (3));

Net jei ir pastarajame su kuriami ryšiai, Bi atomai turi tikimybę adsorbuoti, kai:

- Ga-Bi cheminis ryšys nutrūksta. Bi atomai termiškai išgaruoja arba adsorbuoja kitoje paviršiaus vietoje, leisdamas As atomui sudaryti ryšį su paliktu Ga (žr. 5 pav. (4));
- Segreguoja paviršius (žr. 5 pav. (5));



5 pav. Bi atomų fizikiniai bei cheminiai procesai formuojant GaAsBi struktūrą.

Lu GaAsBi augimo modelis:

Lu et al. [48] pirmasis pasiūlė augimo modelį, kuriame bandoma paaiškinti Bi sisteminę įterpimo priklausomybę nuo auginimo parametrų. Jį sudaro trys skirtingi procesai:

1. Ga atomas įterpiamas tarp Bi surfaktanto atomų, formuodamas Bi-Ga-As ryšius.
2. Ga atomas įterpiamas tarp dviejų Bi atomų, kurių vienas jau yra sudaręs ryšius su Ga, o kitas – Bi surfaktanto sluoksnio paviršiuje. Taip suformuojamas Bi-Ga-Bi ryšys.
3. Įterptas Bi atomas išgaruoja iš sluoksnio, palikdamas tuščią erdvę savo vietoje, kurią netrukus užima As atomas.

Kadangi laikoma, kad 2 procesas neįmanomas dėl didelių įtempių tarp Bi atomų, tai, augant sluoksniui, 1 ir 3 procesai vyksta vienu metu. Jas sujungus, galima aprašyti lygtimi:

$$\frac{dx}{dt} = \theta_{Bi} F_{Ga} (1 - x) - \alpha F_{As} e^{-U_1/KT} x, \quad (1.3.1)$$

Čia x – Bi kiekis, F_{Ga} – Ga srautas, F_{As} – As srautas, θ_{Bi} – Bi surfaktanto apimtis paviršiuje, U_1 – terminė aktyvacijos energija, siekiant Bi atomą pakeisti As atomu, $(1 - x)$ – rodo, kad antrasis procesas yra atmetamas, α – lyginamoji konstanta. Esant stabilios būsenos sąlygai ($\frac{dx}{dt} = 0$), lygtis išsprendžiama (pagal Lengmiuro modelį [50]):

$$x = \frac{F_{Ga}\theta_{Bi}e^{-U_1/KT}}{\alpha F_{As} + F_{Ga}\theta_{Bi}e^{-U_1/KT}}. \quad (1.3.2)$$

Čia pastebima prielaida, kad mažinant As srauto dydį, Bi koncentracija didės, nes As ir Bi visada tarsi konkuruoja dėl vietos šalia Ga sluoksnyje. Taip pat pastebima, kad mažinant temperatūrą, galima padidinti Bi kiekį sluoksnyje. Eksperimentiškai, As/Ga srauto santykis jautriausias parametras GaAsBi struktūros auginimo procese.

Luis GaAsBi augimo modelis:

Luis et al. [51] išvystė naują, patobulintą modelį, kuriame laikoma, kad Bi įtraukimas į sluoksnį priklauso nuo As/Ga paviršiaus apimties santykio, o As/Ga srautų santykis turėtų būti kiek įmanoma stabiliau kontroliuojamas. Bi inkorporacija į sluoksnį apskaičiuojama:

$$\frac{dx}{dt} \propto \theta_{Bi}\theta_{Ga} - \alpha x F_{Ga} - \alpha_1 x e^{-\frac{U_2}{k_B T}}. \quad (1.3.3)$$

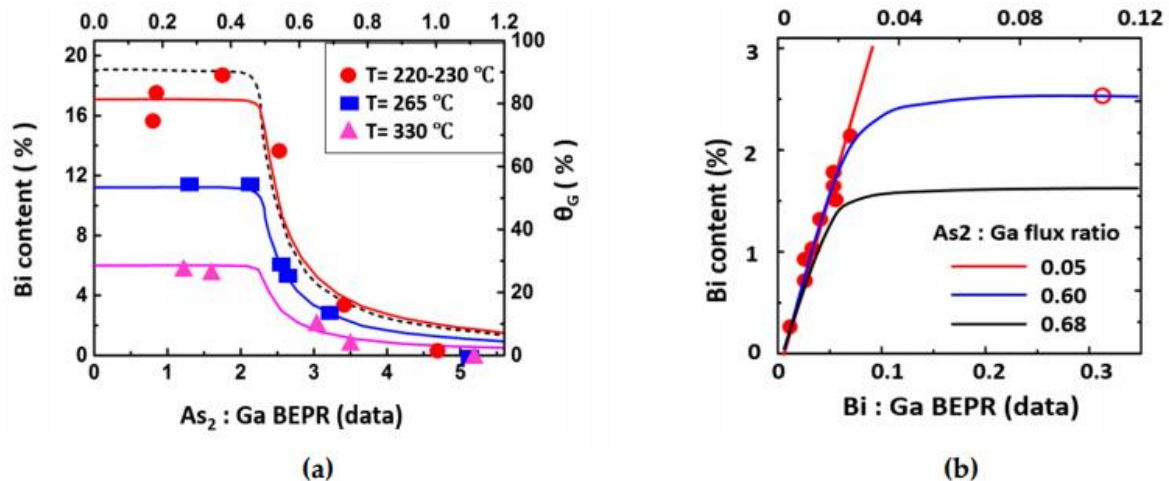
Čia θ_{Ga} – Ga atomų apimtis paviršiuje, α_1 – konstanta, U_2 – Bi-Ga ir Bi-Bi (surfaktanto sluoksnyje) ryšių energijų skirtumas. Ši lygtis apibūdina tris skirtingus procesus:

1. Bi įterpimas į sluoksnį, kuris proporcingas $\theta_{Bi}\theta_{Ga}$.
2. Ga atomas prisijungia prie jau įterpto Bi atomo, taip sumažindamas paviršiaus įtempius. Proporcinga $\alpha x F_{Ga}$ nariui. Teigiama, kad šis procesas turi mažą įtaką bendram kontekste.
3. Įterpti Bi atomai termiškai garuoja, nutraukia ryšius su Ga atomais ir grįžta į Bi surfaktanto sluoksnį.

1.3.3. Auginimo parametrų įtaka Bi įterpimui

Sąryšis tarp Bi įterpimo ir As/Ga srautų santykio gali būti apibūdinamas paprastai – As ir Bi yra 5 grupės atomai, kurie stengsis sudaryti ryšius su 3 grupės Ga atomais. Žinoma, kad As dažnai dominuoja Bi atžvilgiu, kadangi Ga-As ryšio energija yra stipresnė nei Ga-Bi. Mažinant As/Ga srauto santykį, didinama galimybė Bi sudaryti ryšius su Ga. Vis dėl to, tolygiai

mažinant tą santykį, Bi kiekis nedidės tiesia kreive, nes atsiranda rizika nepageidaujamiems Ga lašeliams susiformuoti. Kai formuojamas Ga atomai praturtintas paviršius, Bi atomams nėra energetiškai palanku sudaryti ryšius su Ga. Tada sukuriama dideli įtempiai ir deformacijos, todėl įterptas Bi kiekis tampa ribotas, įsisotinęs (žr. 6 pav.). Bi koncentracija stipriai didėja, mažinant As/Ga srautų santykį, ir vėliau įsisotina tam santykiui esant 0,5 ir žemiau.

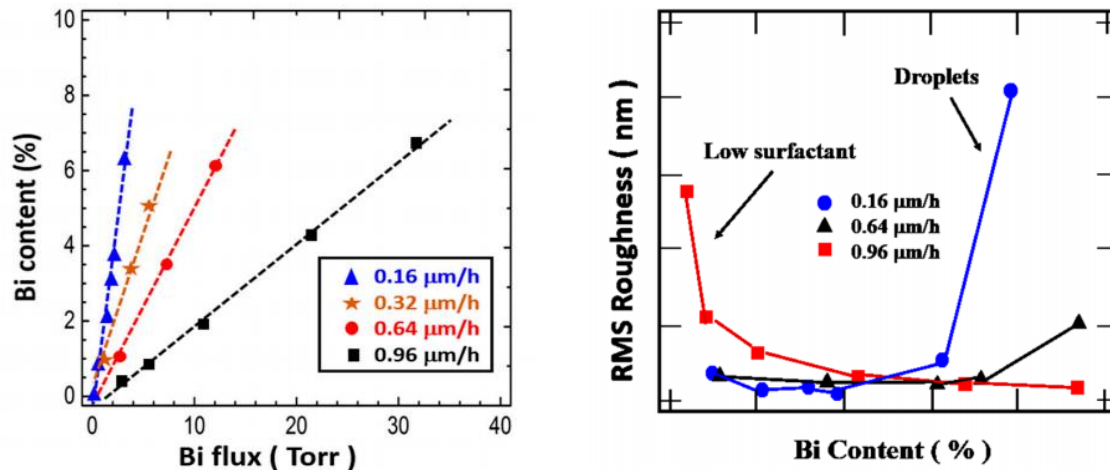


6 pav. Įterpto Bi kiekio priklausomybė nuo As/Ga srautų santykio (a). Įterpto Bi kiekio priklausomybė nuo Bi/Ga srautų santykio (b). Vientisos linijos atspindi skaičiavimus pagal Luis modelį, taškai – eksperimentų duomenys [51].

Temperatūra yra labai svarbus parametras formuojant GaAsBi struktūras MBE metodu. Ji paveikia As ir Bi desorbciją, visų atomų difuziją paviršiuje, Ga-Bi ryšių disociaciją, paviršiaus segregaciją ir rekonstrukciją. Stipri Bi atomų segregacija reikalauja naudoti mažą temperatūrą. Taikant 200⁰C auginimo temperatūrą, įmanoma pasiekti rekordinį 22% Bi kiekį GaAsBi sluoksnyje [51].

Tiek Lu, tiek Luis modeliuose yra numatytas neišvengiamas Bi lašelių susidarymo procesas. Bi kiekio įsisotinimas priklauso nuo Ga paviršiaus apimties ir, aišku, pasiekia didžiausią kiekį, kaip visas paviršius bus apklotas Ga atomais. Čia žinoma, kad esant Ga monosluoksniui Bi įterpimas sustos, jei nebus As atomų. Ptakas et al. [52] eksperimentiškai apskaičiavo Bi kiekio ir Bi srauto sąryšį, nesant įsisotinimui (žr. 7 pav. kairėje). Vis dėl to, Bi lašelių susiformavimo nebuvo išvengta, naudojant didelius srautus. Tačiau Ptakas nerado Bi lašelių esant dideliame augimo greičiui (žr. 7 pav. dešinėje). Esant mažam, 0.16 μm/h augimo greičiui, šiurkštumas yra labai mažas, kai Bi koncentracija yra iki 6%. Jis staiga pradeda didėti, kai Bi koncentracija viršija 6%. Tai reiškia, kad pradeda susiformuoti Bi lašeliai ant paviršiaus. Iš kitos pusės, esant dideliems augimo greičiams (0.96 μm/h) bei mažam Bi kiekiui, šiurkštumas yra pakankamai didelis. Tai rodo, kad per mažai Bi surfaktanto paviršiuje. Tačiau

šiurkštumas smarkiai sumažinamas didinant Bi kiekį sluoksnyje, nes galimai didelis parcialinis slėgis virš paviršiaus neleidžia Bi atomams migruoti ir formuoti lašelius. Esant $0.64 \mu\text{m/h}$ auginimo greičiui, paviršiaus šiurkštumas išlieka mažas esant iki 7% Bi koncentracijai. Tai rodo, kad įmanoma subalansuoti Bi inkorporacijos bei garavimo parametrus, o Bi atomų įterpimas į GaAs yra panašus GaAs legiravimą Bi atomais.



7 pav. Bi kiekio priklausomybė nuo Bi srauto esant skirtingiems auginimo greičiams (kairėje). Paviršiaus šiurkštumo priklausomybė nuo Bi kiekio sluoksnyje (dešinėje) matuota atominių jėgų mikroskopu. [52].

1.3.4. Terminis stabilumas

Net ir be Bi, GaAs auginimas žemesnėje nei 300°C temperatūroje kelia problemų – susiformuoja defektai, kaip As pakaitiniai defektai (angl. *antisites*, [53]), kurios po terminio atkaitinimo formuoja As klasterius, arba Ga vakansijos [54]. Bi įterpimas į GaAs gali išspręsti šias bėdas. Greitas terminis bismidų atkaitinimas (angl. *rapid thermal annealing*, RTA) po auginimo proceso yra pagrindinis metodas, siekiant sumažinti taškinius defektus ir pagerinti optines savybes, fotoluminescencijos intensyvumą [38]. RTA lemia Bi atomų reorganizaciją į As antizonas, jas panaikindamas, tačiau bismidas turėtų būti auginamas žemose temperatūrose. Jei jis auginamas ribinėje, apie 315°C temperatūroje, RTA turės mažą įtaką [55]. Draustinio juostos tarpo poslinkis į raudonąją pusę GaAsBi yra labiau nejautrus temperatūrai, nei GaAs [56, 57]. Taip yra dėl to, kad GaAsBi yra sudarytas iš GaAs puslaidininkio ir GaBi pusmetalio, kuris turi teigiamą temperatūrinį koeficientą. Tai reiškia, kad GaAsBi junginio E_g tampa nejautrus temperatūrai.

RTA turi didelę įtaką fotoluminescencijai. Po šio proceso intensyvumas padidėja 3 kartus, kai Bi kiekis <5%, ir 1 kartą, kai Bi kiekis = 6,5%. Intensyvumas didėja kaitinant iki 700⁰C temperatūros, kai $x_{Bi} = 4\%$, o toliau didinant – mažėja. Kai $x_{Bi} = 6,5\%$, ta riba yra 600⁰C. Tačiau visais atvejais intensyvumo spektro kreivė išlieka S-formos [58]. Iš kitos pusės, S-formos spektro galima atsikratyti atkaitinant bismidą iki 750⁰C temperatūros, FWHM sumažėja apie 10-25 meV, tačiau jis pasislenka 5 meV į mėlynąją pusę [59]. Tai rodo, kad tuo metu atsikratoma lokalizuotų būsenų GaAsBi sluoksnyje. Taip pat svarbu atsižvelgti į bismidų bandinių storių įtaką gesimo laikui po atkaitinimo. Esant storiems (500-1500 nm) GaAsBi ($x_{Bi} = 3,5\%$) sluoksniams, po RTA atkaitinimo (600⁰C per 30s) gesimo laikas vienodas - dešimtimis ps, tačiau, $x_{Bi} = 5\%$ bandiniams sumažėja iki mažiau, nei 1 ps taikant tą pačią atkaitinimo procedūrą. Esant ploniems (30-100 nm) bandiniams gesimo laikai yra keli šimtai ps [60]. Iš kitos pusės, atkaitinimas gali lemti netikėtus spektrinius poslinkius į raudonąją pusę (60 meV poslinkis, atkaitinus 600⁰C 900s, bandiniai gaminti MOCVD) [61].

Taigi, bismidinės struktūros yra stabilios. GaAsBi gali atlaikyti iki 700-750⁰C temperatūrą beveik nepakeisdamas savo kristalinės struktūros ar PL intensyvumo. Nors gebėjimas pašalinti nespindulinės rekombinacijos centrus yra gana ribotas ir turi mažą įtaką intensyvumo spektrui. RTA analizės rodo, kad bismidai yra daug žadanti medžiaga gaminant lazerius ir detektorius, kurių auginimui reikia ne daugiau, nei 600-650⁰C temperatūros.

1.3.5. Elektroninė struktūra ir savybės

Bi įterpimas lemia draustinės juostos tarpo (E_g) mažėjimą bei stiprėjantį spin-orbitinio sukinio energiją (Δ_{SO}). Remiantis VBAC (angl. *valence-band anticrossing*) modeliu [17], Bi inkorporacija į GaAs įveda Bi defektines būsenas, kurios atsiranda šalia GaAs valentinės juostos. Tai reiškia, kad tas procesas kuria dvi atskiras valentines subjuostas. Taip pat pastebėta, kad Δ_{SO} dydis tam tikrais atvejais gali viršyti E_g , taip sumažindama nespindulinę Ožė rekombinaciją ir IVBA [34]. Naudojant bekontaktę elektrinio atspindžio mikroskopiją (angl. *Contactless Electoreflectance Spectroscopy*, CERS) galima išmatuoti Δ_{SO} ir E_g . Esant Bi koncentracijoms iki 3,6%, draustinės juostos tarpas mažėja tolygiai 88 meV/%Bi. Pastebėta, kad Bi įterpimas kelia sunkiųjų ir lengvųjų skylių energetines juostas į viršų, taip mažindamas E_g dydį [62].

Bi kuriamas lokalizuotas potencialas ir aplink jį esančios gardelės relaksacija neabejotinai sutrikdo GaAs elektroninę juostų struktūrą. Bi lokalizuotos būsenos pritraukia skyles iš valentinės juostos. Jos gali tarsi sugaudyti eksitonus ir taip padėti išvengti

nepindulinių rekombinacijų. Tai paaiškina žemų temperatūrų bismidų kuriama stipri PL. Žadinimo intensyvumas taip pat turi didelę įtaką PL viršūnės energijos dydžiui ir pločiui, kuris priklauso ir nuo lokalizuotų būsenų [63]. PL priklausomybė nuo temperatūros rodo PL spektro polinkį formuoti S-formos kreivę [64].

GaAsBi sluoksniai pasižymi p-tipo laidumu esant įvairioms Bi koncentracijoms (iki 10,6%). Pastarąją didinant, laisvų skylių tankis didėja, nors jų judris mažėja dėl Bi sukurtų lokalizuotų būsenų hibridizacijos [65]. Tačiau Kini et al. [66] pastebėjo, kad iš tikrųjų skylių koncentracija mažėja didinant Bi koncentraciją sluoksnyje. Manoma, kad tai susiję su Bi antizonų defektais, kurie kompensuoja antrinius akceptorius ir sumažina efektyvių skylių koncentraciją.

Lokalizuotų būsenų tankis turi didelę įtaką PL intensyvumui. Pastarasis didėja, kai Bi koncentracija pasiekia 4,5%, paskui mažėja, esant didesnėms koncentracijoms [63]. Iš kitos pusės, intensyvumas gali nemažėti, išlikti tolygus, kai skylės iš GaAsBi termiškai pasprunka GaAs substratą [67]. Tiriant lokalizuotų būsenų tankius, pastebėta, kad juos lemia sąryšiai tarp gretimų lokalizuotų centrų, gardelės iškrypimai bei įvairių priemaišų susiformavimas. Vis dėl to, norint pagerinti PL efektyvumą, labai svarbu tobulinti ir kontroliuoti lokalizuotų būsenų pasiskirstymą [41].

1.4. Parabolinis potencialinis barjeras GaAsBi kvantinėje duobėje

Egzistuoja įvairūs vienmačių kvantinių barjerų tipai: be galo platus, apriboto aukščio ir pločio, begalinio aukščio, baigtinio gylio, Kulono, laisvos formos bei parabolinis. Kvadratinės QW yra dažniausios ir plačiausiai naudojamos nanotechnologijų srityje. Vis dėl to, tai nėra optimali struktūra visiems optinių prietaisų pritaikymams. Pastaruoju metu parabolinės kvantinės duobės (PQW) susilaukia nemažo susidomėjimo, pavyzdžiui, THz polaritonikoje [68, 69] dėl jų savybės turėti nenutrūkstamą sugerties liniją ir funkcionuoti kambario temperatūroje.

PQW yra paprasčiausio harmoninio osciliatoriaus prototipas, kuriame fizikinė sistema virpa apie pusiausvyros padėtį. Kvantinio osciliatoriaus modelis taikomas plačiai ir juo aprašomos kietųjų kūnų savybės, absoliučiai juodo kūno spinduliavimas, dispersija ir kiti reiškiniai [70]. Kai dalelę veikia jėga, kuri tiesiškai priklauso nuo atlenkimo iš pusiausvyros padėties, atsiranda harmoniniai svyravimai:

$$F(x) = -kx \quad (k > 0). \quad (1.4.1)$$

Čia x – nuotolis nuo pusiausvyros padėties, k – jėgos pastovioji. Tokio osciliatoriaus potencinė energija $V(x)$ yra parabolinės formos ir aprašoma:

$$V(x) = \frac{kx^2}{2} \quad (1.4.2)$$

Šio kvantinio osciliatoriaus potencinė energija pasiekia minimalią vertę, kai $x = 0$ (baigtinis judėjimas potencialo duobėje). Jo savasis virpesių dažnis:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1.4.3)$$

Čia m – harmoninius svyravimus atliekančios dalelės masė. Sujungus (3.4.2) ir (1.4.3) lygtis, kvantinio osciliatoriaus potencinė energija išreiškiama:

$$V(x) = \frac{4\pi^2 m \nu^2}{2x^2} \quad (1.4.4)$$

Osciliatoriaus Hamiltono operatorius:

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{4\pi^2 m \nu^2}{2x^2} \quad (1.4.5)$$

Tuomet stacionarioji Šrėdingerio lygtis išvedama:

$$\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{W - 4\pi^2 m \nu^2}{2x^2} \right) \psi = 0 \quad (1.4.6)$$

Čia W – osciliatoriaus visa energija, ψ – banginė funkcija. Tada (3.4.6) lygčiai galioja standartinės sąlygas tenkinantys sprendiniai, kai osciliatoriaus pilnutinės energijos vertės yra diskretinės:

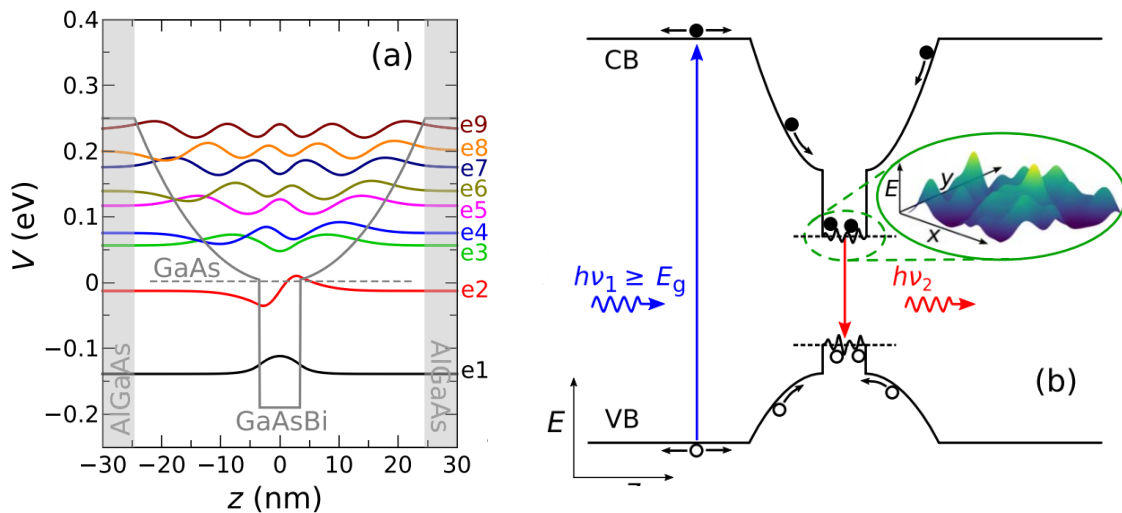
$$W_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (1.4.7)$$

Čia n – vibracinis kvantinis skaičius. Esant dideliems n , potencinė energija $V(x)$ kinta ne parabolės dėsnio. Tuo metu vibracinės energijos lygmenys netolygiai nutolę vienas kito atžvilgiu ir, toliau n didėjant, tankėja. Jų funkcijos gali būti užrašytos naudojantis Hermito polinomu:

$$\psi(x) = N_n H_n(x) \exp\left(-\sqrt{\frac{mk}{\hbar^2}} x^2 / 2\right) \quad (1.4.8)$$

N_n – normalizavimo konstanta, lygi $N_n = (\sqrt{\pi} 2^n n!)^{-1/2}$, $H_n(x)$ – Hermito polinomas, aprašomas funkcija $H_n(x) = (-1)^n e^{q^2} \frac{d^n}{dq^n} (e^{-q^2})$, kuriame $q = (mk/\hbar^2)^{1/4} x$. Atstumai tarp vibracinių energijos lygmenų klasikiniu atveju yra vienodi.

Jie gali būti pavaizduoti parenkant tam tikrus medžiagų ir kvantinių duobių parametrus, įterpiant bismidinį sluoksnį. Pavyzdžiui, kraštiniai barjerai yra AlGaAs (Al = 30%), jų paraboliniai barjerai yra AlGaAs (po 52 nm), kur Al kiekis kinta nuo 30% iki 0% ir atvirkščiai, o tarp jų – vienas 7 nm GaAsBi QW (Bi = 6,5%), elektronų efektinė masė lygi 0,0592 [22]. Simuliacija pavaizduojama taikant algoritmą, išsprendžiantį nuo laiko priklausomą Šrėdingerio lygtį (žr. 8 pav. kairėje). Dėl to, kad GaAsBi yra tarp AlGaAs PQW, atstumai tarp energijų juostų tampa nevienodi.

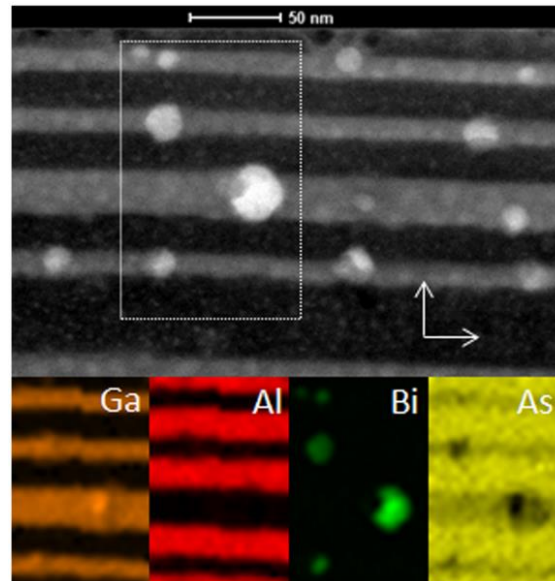


8 pav. GaAsBi (Bi = 6,5%) QW su AlGaAs PQW. Kairėje pavaizduotos devynios (e1 – e9) elektronų energetinės juostos, atsirandančios dėl harmoninių svyravimų. Dešinėje pavaizduoti krūvininkų pagavimas ir jų rekombinacija atsitiktinai svyruojančioje lokalizacijos lauke [22].

Gilinantį į krūvininkų šuolius, perėjimą iš vienos juostos į kitą (angl. *Band-to-Band transition*), fotoluminescencijai didžiausią įtaką turi žemiausiai esančios energetinės juostos (e1 ir e2, 8 pav. kairėje). Lyginant su klasikinėmis stačiakampėmis duobėmis, tai lemia padidėjusį PL intensyvumą, kuris paaiškinamas efektyvesniu sužadintų krūvininkų pagavimu ir nepusiausvirujų krūvininkų, atsirandančių dėl netolygaus Bi kiekio pasiskirstymo sluoksnyje, išlaikymu GaAsBi kvantinėje duobėje (žr. 8 pav. dešinėje). Krūvininkai, patekę aktyvią GaAsBi QW ir AlGaAs PQW terpę, nebegali iš jos ištrūkti. Jie lekia žemyn į žemiausią energetinę juostą ir rekombinuoja atsitiktinai svyruojančiame lokalizacijos lauke GaAsBi sluoksnyje. Padidėjęs PL intensyvumas pastebimas įvairiose publikacijose [64, 71, 72]. Šiame darbe tai labai svarbus fizikinis reiškinys, siekiant gaminti efektyvius ir kokybiškus diodinius GaAsBi šviestukus.

1.5. Bi kvantiniai taškai

Siekiant išvengti substrato ir auginamo sluoksnio gardelinių nesutapimų, auginamos įvairios nanostruktūros, pavyzdžiui, nanovielos, įtemptos kvantinės duobės ar kvantiniai taškai (QD). Būdamas A3-B5 struktūros sudėtine dalimi, Bi turi savybę formuoti QD, kai RTA procesas yra taikomas [40]. Auginant daugiasluksnę GaAsBi/AlAs QW struktūrą, po atkaitinimo susiformuoja Bi kvantiniai taškai (žr. 9 pav.).



9 pav. GaAsBi/AlAs daugiasluksnės kvantinių duobių struktūros skerspjūvio STEM vaizdas (viršuje). Žemiau EDS vaizdas, kuriame pavaizduotas tą struktūrą sudarančių elementų (Ga, Al, Bi ir As) intensyvumai tame pačiame ploto vienetė [23].

Čia AlAs atlieka ne tik krūvininkų išlaikymo funkciją, bet ir yra fiziniai barjerai Bi atomų migracijai, difuzijai RTA metu. Tai leidžia geriau kontroliuoti Bi nanodalelių užuomazgų susidarymą – yra galimybė kontroliuoti jų tankį ir dydį. Taip pat pastebėta, kad tokie dariniai lemia mažą emisijos spektro pokytį nuo temperatūros.

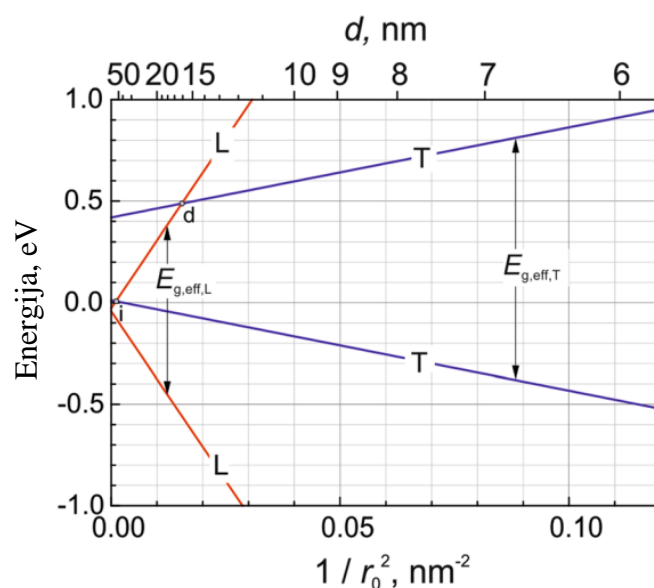
Nors pats Bi kaip medžiaga yra pusmetalas, bet, esant labai mažiems dariniams (iki 40 nm), mažos jo krūvininkų efektinės masės lemia ankstyvius kvantinio išlaikymo efektus – Bi nanodalelių virsmą iš pusmetalio į puslaidininkį [73-76]. Esant grynam Bi, jo elektronų ir skylių slėniai Brijueno zonoje išsidėsto T ir L simetrijų taškuose ir atitinka elipsoidiniam energijų paviršiui. Čia elipsoidinio slėnio elektrono (skylės) pagrindinė būseną sferiniam taškui gali būti apytiksliai aprašoma:

$$W = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\bar{m}r_0^2} \quad (1.5.1)$$

Čia r_0 yra kvantinio taško spindulys, \bar{m} – vidutinė atvirkštinė efektinė elektrono masė. Formulė (x) suapvalina pagrindinės būsenos energiją daugiau nei 25% tikslumu. Ji supaprastina Bi QD efektinių draustinių energijų tarpų skaičiavimą:

$$E_{g,\text{eff}} = E_g + W_e + W_h, \quad (1.5.2)$$

Čia E_g – draustinių energijų tarpas, W_e ir W_h – atitinkamai elektronų ir skylių kvantavimo energijos, apskaičiuotos pagal (3.5.1) formulę. Apskaičiuotos T ir L energijų tarpai pavaizduoti 10 pav.



10 pav. Bi kvantinio taško efektinio draustinio energijos tarpo priklausomybė nuo jo dydžio (diametro d) [23].

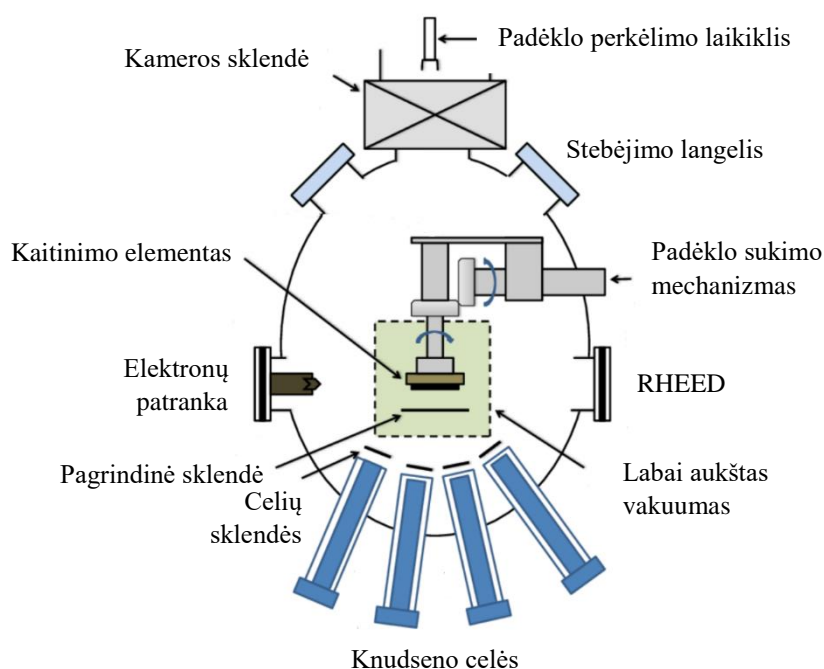
Elektronų tuneliniai šuoliai labai svarbūs dirbtinai sukuriamuose barjeruose. Tokią sistemą galima nagrinėti kaip grupę kvantinių duobių, atskirtų siaurais potencialo barjeriais. Formuojant parabolines formos kvantines duobes, galima efektyviai keisti duobės plotį ir valdyti krūvininkų judėjimą, tuo pačiu sukelti ar sustiprinti įvairius kvantinius procesus [77]. Šiuo atveju labai svarbu, kad AlAs barjerai būtų pakankamai ploni tam, kad generuojami krūvininkai galėtų tuneliuoti tarp jų ir patekti į GaAsBi QW su Bi QD.

Visa tai yra labai svarbu auginant šio darbo bandinius. Akivaizdu, kad naudojant AlAs sluoksnius, kaip itin plonus tunelinius barjerus, galima išspręsti kylančius technologinius iššūkius – Bi migraciją RTA metu, Bi kvantinių taškų formavimą (taipogi galimybę parinkti jų dydį) ir pakankamai taisyklingą kvantinę struktūrą.

2. Tyrimo metodai

2.1. Molekulinių pluoštelių epitaksija

Molekulinių pluoštelių epitaksija (angl. *Molecular Beam Epitaxy*, toliau MBE) - kristalinių sluoksnių auginimo technologija, kada jungdamiesi tarpusavyje vienas ar keli molekuliniai ar atominiai pluošteliai ant įkaitinto kristalinio padėklo formuoja plonus sluoksnius [78]. Epitaksija yra plačiai naudojama puslaidininkių pramonėje, gaminant įvairius mikroelektronikos prietaisus, optoelektronines, fotoelektronines ir magnetines detales. MBE sistemos principinė schema pavaizduota 11 paveikslėlyje.



11 pav. Molekulinių pluoštelių epitaksijos įrangos principinė schema [79].

Svarbiausias MBE aspektas – auginimo sparta, kuri paprastai siekia vieno monosluoksnio per sekundę greitį. Tai reikalauja žymiai aukštesnio vakuumo ($\sim 10^{-12}$ Torr nekaitinant celių, $\sim 10^{-7}$ – 10^{-8} Torr auginimo metu, aušinant skystu azotu). Ultraaukštas vakuumas leidžia užauginti itin aukštos kristalinės kokybės sluoksnius, išvengiant defektų.

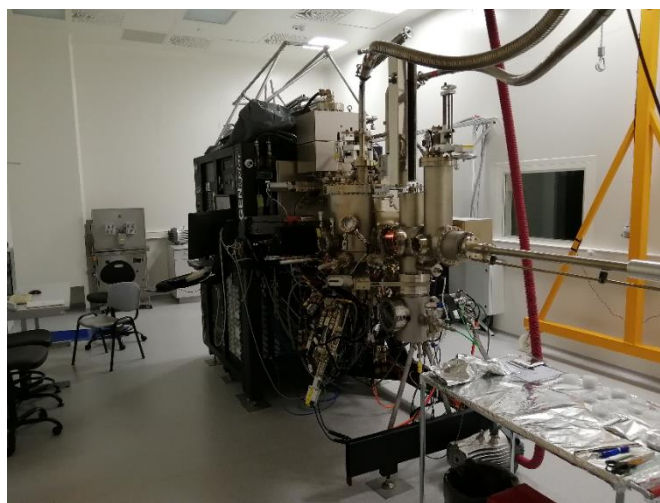
MBE kristalinių struktūrų auginimas yra atliekamas ant kaitinamo ir sukamo kristalinio padėklo, taip siekiama užtikrinti padengiamo sluoksnio tolygumą ir homogeniškumą ($\pm 1\%$). Vakuumas aparaturoje yra palaikomas keleto siurblių sistema: rotacinis siurblys,

turbomolekulinis siurblys (greitai ir efektyviai pasiekti aukštesnį vakuumą kameroje) ir joninis siurblys bei kriosiuurblys (labai aukštam ir bendram sistemos vakuomo lygiui palaikyti).

Labai grynų medžiagų šaltiniai (GN-7N5 klasės) yra talpinami į atskiras Knudseno celes, kurios užtikrina pakankamai mažą garinamos medžiagos pluoštelio sklaidą. Celėse medžiagos (pvz. Ga, Al, Bi, In) yra kaitinamos iki temperatūrų, kuriose jos išsilydžiusios intensyviai garuoja arba sublimuoja. Skirtingų šaltinių srautų kombinacijos konkrečiu laiko momentu yra reguliuojamos sklendėmis, srautų dydis – keičiant celės temperatūrą (tik As celė turi reguliuojamą sklendę srautui keisti). Atidarius pagrindinę ir celės (arba dviejų ir daugiau, jei siekiama sukurti priemaišinių sluoksnį) sklendes, epitaksinis sluoksnis formuojasi dėl nusodintų atomų ar molekulių sąveikos su padėklu. Išgarintos medžiagos atomai nusėda ant padėklo, sudarydami tarpusavio jungtis. Molekulinių pluoštelių molekulės/atomai nereaguoja vieni su kitais iki kol jie pasiekia auginimo padėklą [80].

Didelės energijos atspindėtų elektronų difrakcija (difraktometras, angl. RHEED) yra naudojama *in situ* stebėti sluoksnio struktūrą viso proceso metu. Naudojama didelės energijos (~10kV) elektronų patranka, iš kurios mažu kampu ($< 3^\circ$) lekiantis elektronų pluoštas juda bandinio paviršiumi. Atspindėjusio pluošto vaizdas yra moduluojamas fosforiniame ekrane ir įrašomas kompiuteryje. Stebima RHEED signalo intensyvumo osciliacija leidžia sekti paviršiaus morfologiją, turėti informacijos apie augimo kinetiką, išmatuoti monosluoksnio užauginimo trukmę ir taip nustatyti auginimo greitį.

Visi šio darbo bandiniai auginami naudojantis Veeco GENxplor molekulių pluoštelių epitaksijos (MBE) sistema su papildoma apkrovimo kamera (angl. *load-lock*) (žr. 12 pav.). Ji skirta aukštos kokybės A3-B5 junginių epitaksiniam auginimui ant GaAs padėklų esant labai aukštam auginimo parametrų valdymo tikslumui.



12 pav. Veeco GENxplor molekulių pluoštelių epitaksijos sistema.

2.2. Peršviečiamoji elektronų mikroskopija

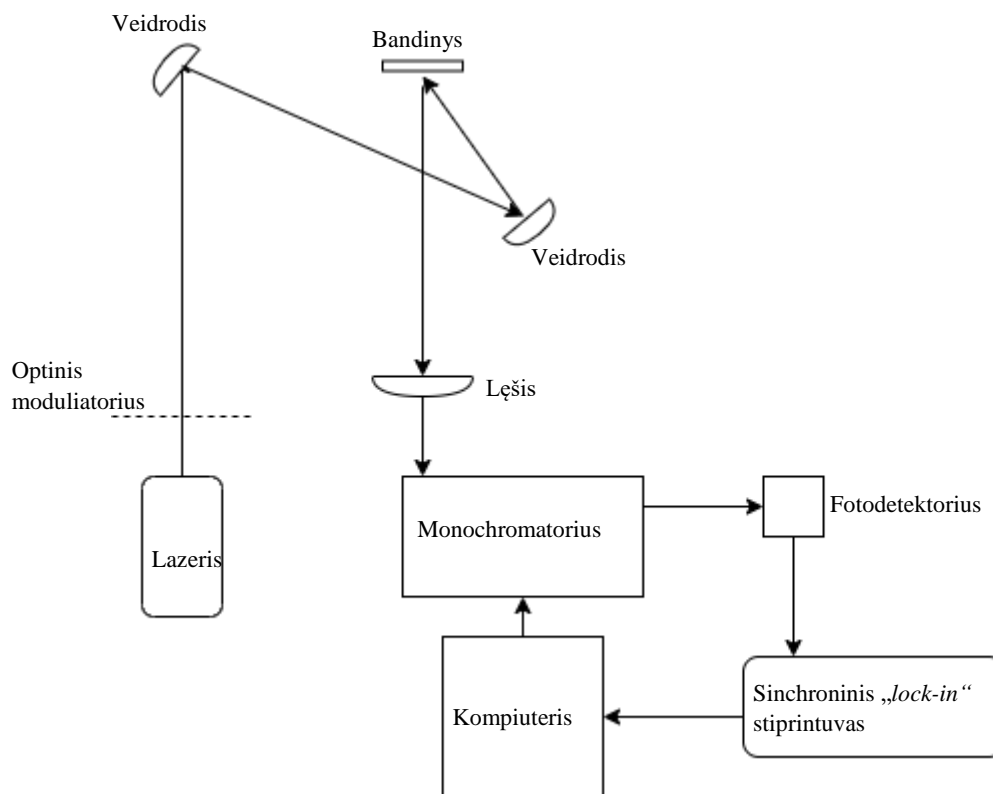
Aukštos skiriamos gebos elektronų pralaidumo mikroskopija (angl. *High Resolution Transmission Electron Microscope*, HR-TEM) – pati populiariausia ir geriausia iš visų mikroskopijos rūšių, turinti aukščiausią skiriamąją gebą. Čia labai svarbus teorinės žinios, gebėjimas gerai modeliuoti kompiuteriu bei brangi šiuolaikinė įranga. Pagrindinis tikslas yra bandinio ir jo kuriamo vaizdo informacijos tiesiškumas ir optimizavimas, atvaizduoti aukštą erdvinį dažnį bandinyje.

Bandiniai HR-TEM ruošiami ir formuojami FEI Helios Nanolab 650 aparatu, kuris juos apdoroja Ga jonų pluoštu (angl. *Focused Ion Beam Etching*, FIBE), esančiu su sukomplektuotu SEM. Šis pluoštas išėsdina vientiso bandinio dalį ir suformuojamas itin plonas struktūros skerspjūvio sluoksnis (lamelė). Paruoštos lamelės buvo kelių mikrometrų pločio ir 30 – 50 nm storio, kad elektronų pluoštas galėtų ją peršviesti.

HR-TEM labai svarbus metodas, siekiant nagrinėti atomų išsidėstymą, defektų identifikavimui, tarpatominių ryšių ir paviršių sandūrų analizei, atsakyti į darinių technologijos klausimus. Naudotas FEI *Tecna* G2 F20 X-TWIN TEM su STEM moduliu, kuriame instaliuotas rentgeno spindulių skleidimo pagal energijas spektroskopiniu (angl. *X-ray energy dispersive spectroscopy*, XEDS) detektoriumi, skirtu matuoti šviesaus ir tamsaus lauko modose. Atraminai bandiniai – GaAsBi PQW GaAs matricoje – buvo tiriami mikroskopijos laboratorijoje HR-TEM, siekiant išsiaiškinti, ar po atkaitinimo 700-750°C temperatūroje arseno atmosferoje 60 s – 100 s MBE reaktoriuje susiformavo dviejų tipų kvantinės struktūros – Bi kvantiniai taškai GaAs(Bi) kvantinėje duobėje.

2.3. Fotoluminescencijos matavimai

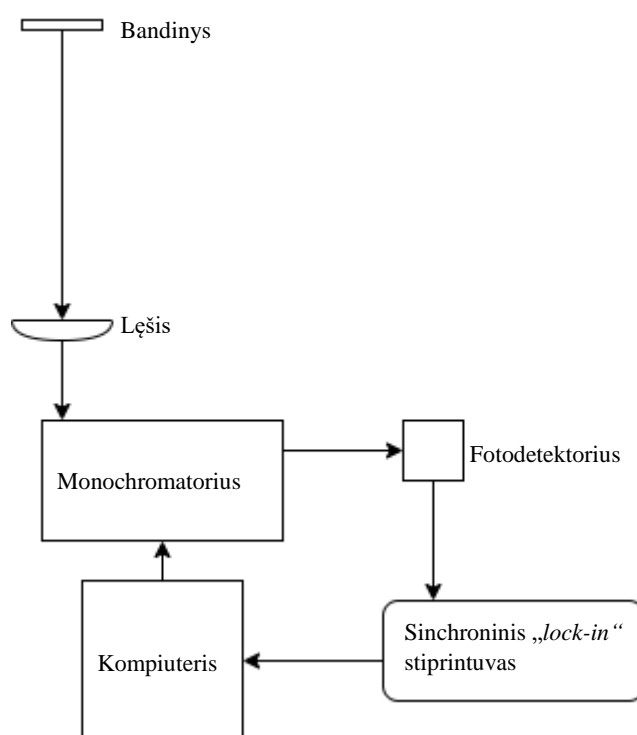
Fotoluminescencija yra viena pagrindinių krūvininkų vyksmų dinamikos tyrimų metodikų. Jos veikimo principas – rekombinuojant krūvininkams yra spinduliuojamas šviesos kvantas. Kai krūvininkai yra žadinami šviesa, jiems grįžtant į pradinę būseną išspinduliuojamas šviesos kvantas (fotoluminescencija). Nagrinėjant monokristalų optines savybes fotoluminescencijos spektruose stebimos būsenos, kurių energijos yra mažesnės nei draustinės energijos tarpas. Sužadintas elektronas valentinėje juostoje palieka tuščią vietą, kurioje susidaro teigiamo krūvio perteklius (skylė). Tarp jų atsiranda elektrinis (Kulono) laukas. Norint rasti elektrono būsenas, reikia žinoti šios sąveikos energiją. Elektrono ir skylės kvazidalelė vadinama eksitonu. Fotoluminescencijos matavimo diagrama pavaizduota 13 pav.



13 pav. Fotoluminescencijos matavimo schema.

2.4. Elektro-optiniai matavimai

Kad puslaidininkis būtų šviesos skleidėjas, jo struktūra turi būti palanki greitai elektronų rekombinacijai į skyles. Paleidžiant srovę per puslaidininkį, vyks tiesioginis srovės energijos pavertimas šviesa, t.y., įvyks elektroliuminescencija. Tai viena iš liuminescencijos rūšių, ypatinga tuo, kad sužadintos būsenos generuojamos elektriškai. Liuminescencija vyksta tarp juostų, kai elektronas peršoka iš valentinės juostos į laidumo juostą, išspinduliuodamas fotoną. Elektriniai kontaktai sukuriama labai atsargiai prilituojant In pastą ant bandinio viršaus bei jo substrato. Elektroliuminescencijos matavimo diagrama pavaizduota 14 pav.

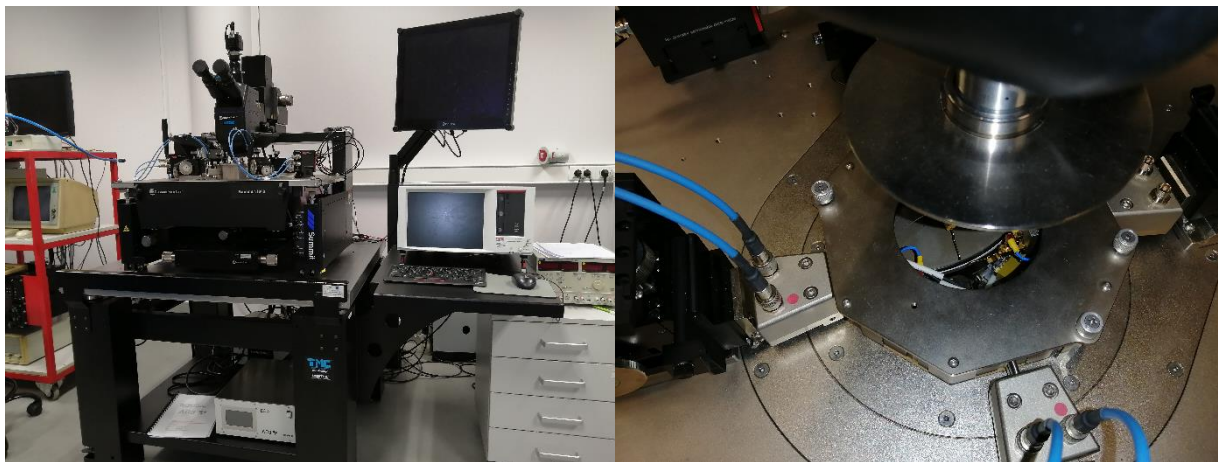


14 pav. Elektroliuminescencijos matavimo schema.

Naudojamas diodinis lazeris, 532 nm bangos ilgio spinduliuotė su 19 kHz pasikartojimo dažniu ir išėjimo galia iki 10 mW. Spindulys praėjęs pro moduliatorių fokusuojamas į bandinį. Liuminescencinis atsakas lęšiu fokusuojamas į monochromatorių Andor SR-500, dispergavęs spindulys registruojamas fotodetektoriuje SR-ASM-0047, kurio registravimo sritis: 800–1900 nm. Užregistruotas signalas stiprinamas synchroniniu *lock-in* stiprintuvu (angl. *DSP Lock-In amplifier SR830*).

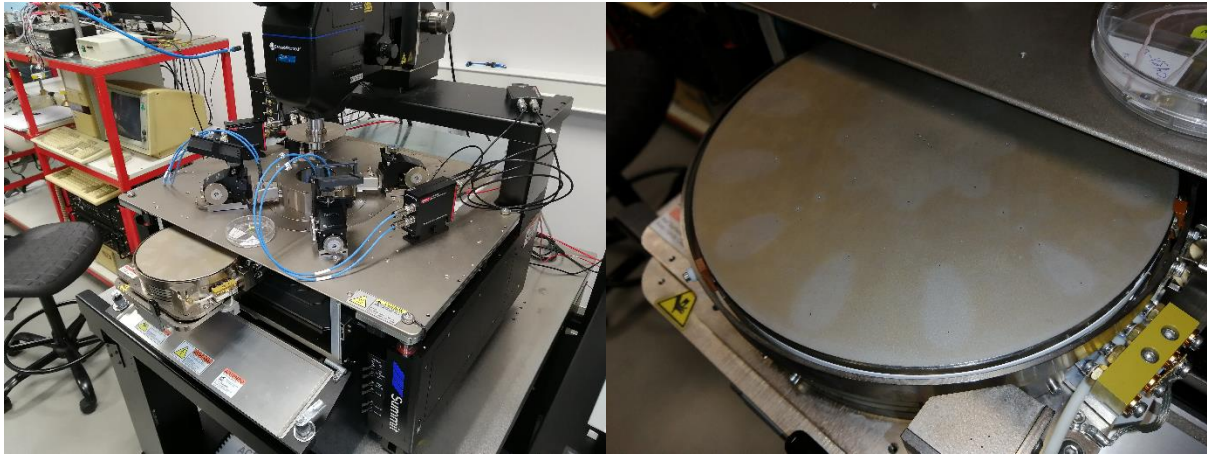
2.5. Voltamperinių charakteristikų matavimai

Elektriniai matavimai atliekami kambario temperatūroje elektrinių parametrų analizatoriumi (Keithly 4200-SCS Parameter Analyzer), esančiu zondinėje stotelėje (Summit Probe Station 11000B-AP) (žr. 15 pav.). Jo komplektaciją sudaro 4 zondai, substratų laikiklis/stovas, mikroskopas, vakuuminis siurblys, mikroskopo stebėjimo ekranas (vaizdo artinimas - 1,5 mm × 15mm, papildomas apšvietimas) bei kompiuteris su programa, atliekančia el. srovės priklausomybę nuo įtampos (I-V) matavimus. I-V matavimo sistema turi triašius laidus bei triašius adapterius tarp zondo antgalių ir parametrų analizatoriaus tam, kad būtų sumažinti triukšmai.



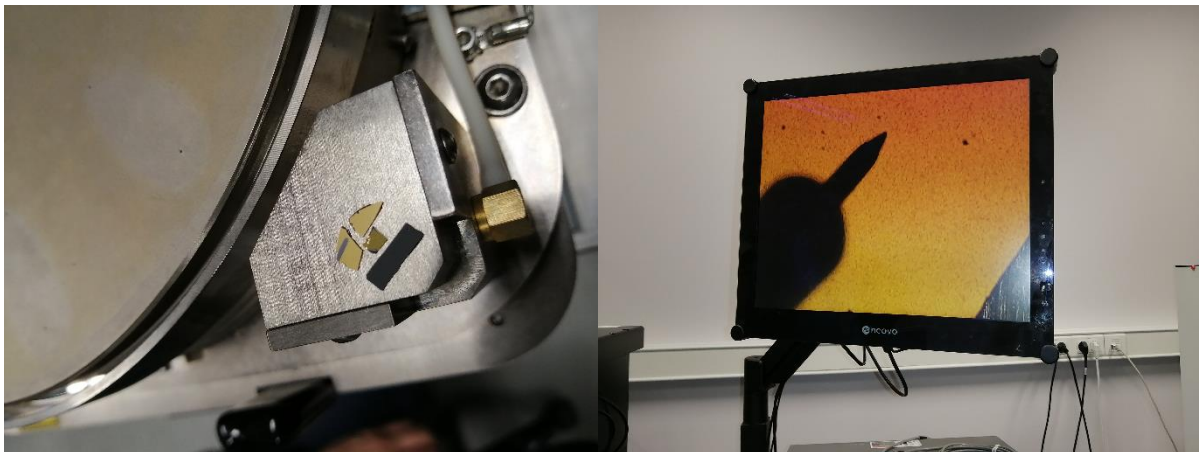
15 pav. Keithly SCS-4200 zondas I-V matavimams (kairėje). Zondų koordinatės ir aukštis mechaniškai reguliuojami jautriomis rankenėlėmis (dešinėje).

Iš pradžių atidaromas stalčius/padėklas su specialiomis mažo diametro skylutėmis (žr. 16 pav.). Bandiniai yra padedami ant substratų laikiklio vietos, kurioje yra skylutės. Kitos likusios skylutės uždengiamos papildomai. Tada bandiniai su visu stalčiumi nustumiami po mikroskopu ir zondais. Įjungiamas vakuuminis siurblys, kuris pro skylutes traukia orą ir taip patikimai prispaudžia bandinius prie pagrindo.



16 pav. Keithley SCS-4200 zondo substratų stalčius/padėklas, skirtas bandiniams padėti ir vėliau matuoti. Matomos skylutės siurblio pagalba skirtos prispausti bandinius prie pagrindo.

Sukalibruojamos norimo matuoti bandinio koordinatės, sufokusuojamas vaizdas ir nuleidžiamas vienas iš zondų ant bandinio (žr. 17 pav.). Zonde paduodama neigiama el. srovė, o pagrindas įelektrinamas teigiamai. Standartiniu atveju zondas turi liesti bandinio n kontaktą (Ni ir Au mišinys (~180 nm) su adheziniu 20 nm Ti sluoksniu). Pagrindą (GND) turi liesti bandinio p kontaktas (Au su 13% Ge mišinys ant bandinio legiruoto Si substrato). Visi matavimai atliekami tamsoje be nepageidaujamų vibracijų. I-V matavimai vykdomi tiek tiesiogine, tiek atbuline eiga (sukeičiant poliškumus). I-V matavimų metu, DC įtampa keičiama nuo -4 V iki 8 V.



17 pav. Bandiniai sudedami taip, kad substratų stalčiaus skylutės būtų uždengtos (kairėje) bei mikroskopo matomas priartintas vaizdas su nuleistu zonu ant bandinio (dešinėje).

Turint I-V matavimus, galima apskaičiuoti idealumo faktorių (angl. *factor of ideality*). Taikomas Šotkio sandūros modelis [81]. Jos metu tekančios srovės priklausomybė nuo išorinės įtampos V aprašoma sąryšiu:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qU}{nkT}\right) - 1 \right], \quad (2.1)$$

čia I_0 – Šotkio diodo soties srovė, nusakanti pastovų elektronų srautą iš metalo į puslaidininkį nesant išorinei įtampai, k – Bolcmano konstanta, q – elektrono krūvis, U – išorinė įtampa, T – absoliuti temperatūra, n – idealumo faktorius. Žinoma, kad soties srovę aprašo Ričardsono lygtis:

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right), \quad (2.2)$$

čia Φ_b – potencialinio barjero aukštis, A^* – Ričardsono konstanta, A – Šotkio sandūros plotas. Sujungus (4.1) ir (4.2) formules, aprašoma išraiška:

$$I = A^*T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qU}{nkT}\right) - 1 \right], \quad (2.3)$$

Siekiant suprasti krūvininkų transporto mechanizmus *pin* dioduose, labai svarbu suprasti n vaidmenį. Jei jo vertė tarp 1 ir 2, tai dominuoja difuzijos rekombinacijos srovė. Jei didesnis nei 2 – tuneliavimo mechanizmas [82]. Idealumo faktoriaus n vertė nustatoma iš lnI-V charakteristikos tiesės krypties koeficiento vertės per sąryšį:

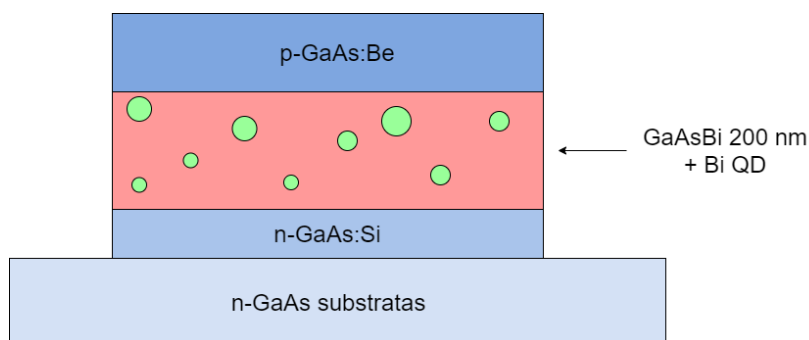
$$n = \frac{q}{kT} \left(\frac{dV}{d(\ln I)} \right) \quad (2.4)$$

3. n-GaAs/GaAsBi/p-GaAs diodo tyrimo rezultatai

3.1. *pin* struktūros gamyba

Vienas iš šio darbo tikslų buvo pagaminti diodinę struktūrą, kuri taip pat atliktų atraminio bandinio vaidmenį ir leistų palyginti fizikinius parametrus su diodo, pagaminto kvantinių darinių, t.y. kvantinių duobių su kvantiniais taškais, aktyviojoje terpėje, pagrindu. Struktūros buvo auginamos naudojant MBE sistemą (*Veeco GENxplor R&D*) su metaliniais Al, Ga, Bi, As 6N-7N5 švarumo klasės šaltiniais Knudseno celėse. Tam, kad būtų išgautas As₂ srautas, As celė turi dvi nepriklausomas termines zonas šaltiniui ir viršutinei jo daliai kaitinti. Darbe buvo užauginta ir iširta visa serija diodinių struktūrų, keičiant GaAsBi sluoksnio storį, Bi kiekį, *n*- ir *p*- sričių legiravimo laipsnį. Atraminis bandinys buvo auginamas ant n-GaAs padėklo. Visų pirma, ant padėklo buvo suformuojamas *n*-tipo Si legiruotas sluoksnis (n-GaAs:Si, apie 100 nm), kurio paskirtis buvo išlyginti sluoksnio paviršių sumažinant šiurkštumą nuo 0,5 nm iki 0,15 nm. Paskui buvo auginamas *i*-GaAsBi aktyvioji terpė. GaAsBi sluoksnio auginimo temperatūra kito nuo 300°C iki 360°C, siekiant įvesti skirtingą bismuto kiekį. Jo storis buvo keičiamas nuo 100 nm iki 200 nm. Toks storio intervalo pasirinkimas buvo siejamas su visiškai įtempto sluoksnio reikalavimu, siekiant kontroliuoti šviestuko veikimo sritį: mažesniu Bi kiekiu pasižymėję GaAsBi sluoksniai buvo storesni iki 200 nm, tuo tarpu Bi kiekiui viršijus 7 % kritinis storis mažėjo, ir *i* sričiai buvo parenkamas apie 100 nm storis. Galiausiai buvo auginamas *p*-tipo Be legiruotas GaAs sluoksnis (p-GaAs:Be 200 nm). *p*- ir *n*- tipo GaAs sluoksniai buvo auginami standartinėje 650°C temperatūroje. Optimizuojant GaAs legiravimo laipsnį buvo surasta, kad tinkamiausia *n*-tipo GaAs sluoksnio koncentracija siekia $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (toks pat buvo ir auginimui naudoto padėklo), tuo tarpu *p*-tipo GaAs sluoksniai pasižymėjo krūvininkų tankiu apie $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Po auginimo proceso visa kvantinė struktūra buvo *in situ* atkaitinama 90 s ÷ 180 s iki 700°C ÷ 730°C temperatūros, kurios metu susiformuodavo Bi kvantiniai taškai.

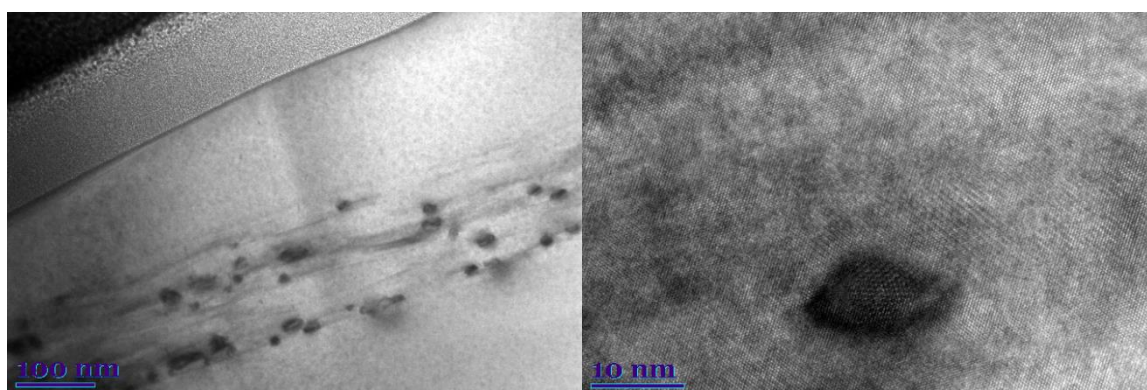
Panagrinėsime tyrimo rezultatus bandinio, kuris buvo užaugintas optimaliose technologinėse sąlygose: visiškai įtemptas 200 nm storio GaAsBi su 5% Bi (vertė gauta iš Rentgeno spindulių difrakcijos svyravimo kreivių ir atvirkštinės gardelės žemėlapiu matavimų, darbe tyrimo rezultatai nepateikti) MBE procesas vyko 360°C temperatūroje, *in situ* kaitinimas reaktoriuje buvo vykdomas 90 s, esant 700°C temperatūrai. Bandinio pavadinimas VGA0225, o jo scheminis brėžinys pavaizduotas 18 paveikslėlyje.



18 pav. VGA0225 (kontrolinis) bandinys ir jo sandara.

3.2. *pin* struktūros mikroskopiniai tyrimai

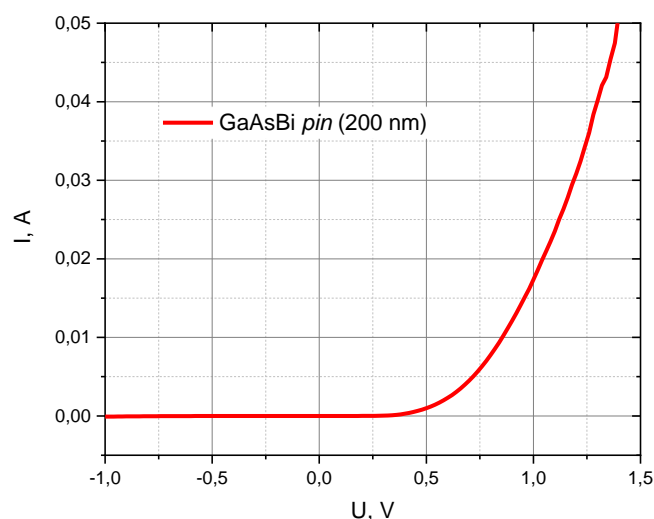
19 paveikslas demonstruoja HR-TEM VGA0225 bandinio nuotrauką, kuriame akivaizdžiai matosi susidarę kvantiniai taškai. Padidintas vaizdas demonstruoja kristalografinių kvantinio taško ir duobės kokybę, nuotraukoje (dešinėje) galima išskirti atskirų atomų kolonas. Pateikto vaizdo kontrastas rodo, kad matricos ir kvantinių taškų sudėtis skiriasi. Šviesaus lauko HR-TEM vaizduose tamsūs elementai paprastai atspindi didesnio spindulio atomus, todėl, remiantis ankstesniais grupės tyrimais labai tikėtina, kad tai Bi kvantiniai taškai. Tai leidžia daryti prielaidą, kad duobių pagrindą sudaro GaAs arba GaAsBi su labai mažu Bi kiekiu junginys, o taškus sudaro Bi atomai. Tvarkinga matricos gardelė rodo, kad dėl bismuto perteklinių atomų difuzijos ir aglomeracijos į taškus, kvantinė struktūra nebuvo išdaryta ar amorfizuota. Matricoje defektų ir dislokacijų nesimato, o kvantinių sluoksnių sąlytyje bismuto klasterių nesimato, stebimos aštrios ribos.



19 pav. HR-TEM GaAsBi *pin* kvantinės struktūros skerspjūvis (kairėje) ir Bi kvantinio taško ir jo aplinkos priartintas vaizdas (dešinėje).

3.3. *pin* diodo voltamperinių charakteristikų matavimai

Diodinės struktūros VGA0225 voltamperiniai matavimai buvo atliekami naudojantis anksčiau minėtu *Keithley SCS-4200* zondų. Matavimo rezultatai pateikti 20 paveiksle.

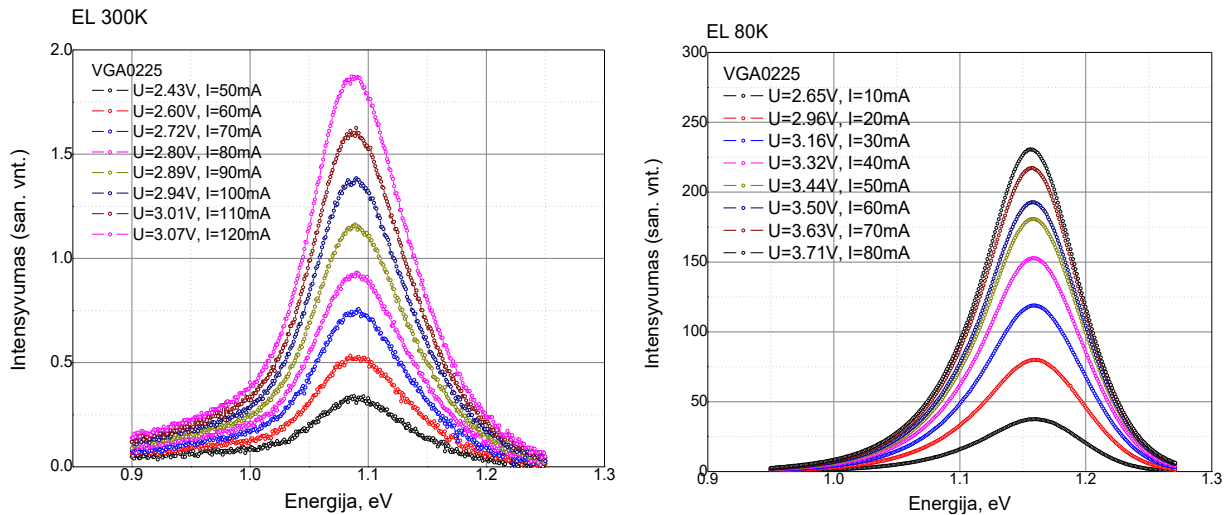


20 pav. VGA0225 kontrolinio bandinio I-V matavimas.

Kaip matome iš matavimo rezultato, atraminės šviestuko struktūros su storu 200 nm GaAsBi sluoksniu, kuriame po kaitinimo reaktoriuje susiformavo kvantiniai Bi taškai voltamperinė charakteristika būdinga tipiniam diodui. Gauti rezultatai patikina, kad šviestuko dizaino atskiros konstrukcinės dalys buvo ganėtinai gerai optimizuotos. Tai leidžia tikėtis, kad šviestukas pasižymės ir elektroluminescencinėmis savybėmis.

3.4. *pin* diodo elektro-optiniai matavimai

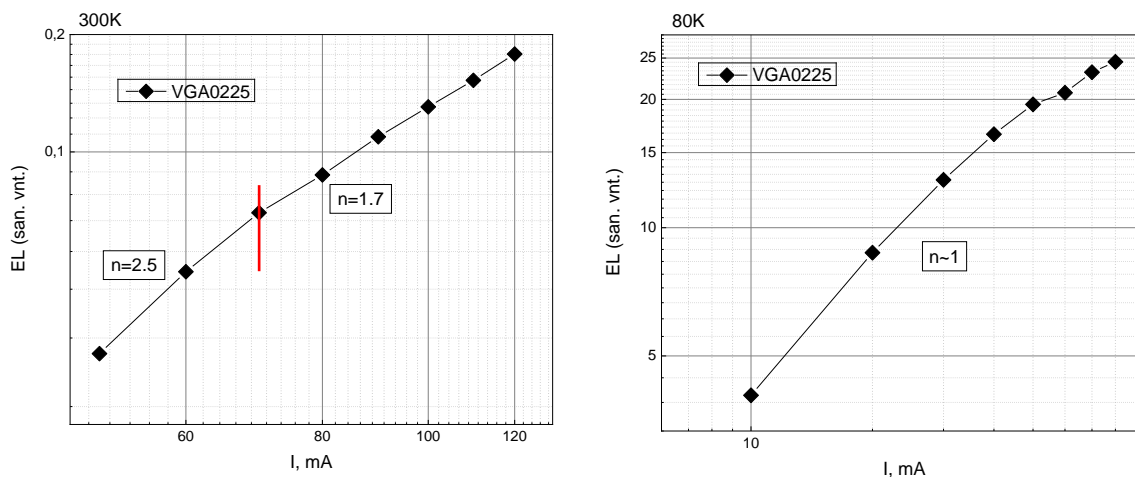
Charakterizuojant šviestukus labai svarbų vaidmenį atlieka elektro-optiniai matavimai. Jie nusako darbinę šviestuko sritį ir kaupinimo parametrus. Matuojant elektroluminescencijos EL spektrą, bandiniu teka elektros srovė. Mūsų darbe spektrai buvo matuojami keičiant srovę nuo 50 mA iki 120 mA, naudojant InGaAs šaldomą fotodetektorių. Elektroluminescencijos matavimai buvo atliekami VGA0225 bandiniui kambario temperatūroje bei atšaldžius skystu azotu (žr. 20 pav.), siekiant iširti dominuojančius rekombinacijos mechanizmus ir jų kitimą skirtingose temperatūrose.



21 pav. Atraminio bandinio (VGA0225) elektroluminescencijos RT (300 K) (kairėje) ir skysto azoto temperatūroje (80 K) (dešinėje) spektrai, išmatuoti didinant srovę, atitinkamai, nuo 50 mA iki 120 mA bei 10 – 80 mA.

Iš 21 paveiksle (kairėje) pateiktų spektrų matyti, kad, atliekant matavimus kambario temperatūroje didinant per bandinį tekančią srovę, EL intensyvumas padidėja apie 7 kartus. Svarbu ir tai, kad, didėjant srovės stipriui, spektro maksimumų bangos ilgiai išlieka nepasikeitę (apie 1,088 eV, kas atitinka 1140 nm arba). Tai rodo kad šviestukas yra stabilus, t.y. struktūroje nevyksta kaitimo procesai. Atšaldžius bandinį iki skysto azoto temperatūros (apie 80 K), išmatuota EL pateikta 21 paveiksle (dešinėje). Lyginant su elektroluminescencijos spektrais, užregistruotais kambario temperatūroje, spektrų smailių maksimumo padėtis pasislinko per ~ 70 nm į UV pusę. Didinant srovę, jų bangos ilgių vertės vėlgi išlieka labai panašios (apie 1070 nm arba 1,156 eV). Emisijos intensyvumai, esant skirtingiems srovės stipriams, padidėjo apie 10 kartų. Galima būtų samprotauti, kad GaAsBi aktyviojoje terpėje Bi kvantiniai taškai formuoja aplink save krūvininkų pagavimo centrus ir atlieka svarbų vaidmenį jų spindulinėje rekombinacijoje.

Tai rodo, kad VGA0225 bandinys yra veikianti struktūra, kuri spektriškai stabili ir galėtų būti puikiai pritaikoma praktikoje dėl savo geros EL kambario temperatūroje.



22 pav. VGA0225 elektroliuminescencijos priklausomybės nuo srovės RT (300 K) (kairėje) ir skysto azoto temperatūroje (80 K) (dešinėje); pateikta logaritminėje skalėje.

Vyraujančiam rekombinaciniam mechanizmui įvertinti tiek kambario temperatūroje, tiek 80 K temperatūroje apskaičiuojamas polinkio kampas logaritminėje EL maksimumų priklausomybėje nuo srovės (žr. 22 pav.). Kambario temperatūroje bandiniui vertė kinta nuo 2,5 (75 mA) ir 1,7 (nuo 75 mA). Vertės artimos 2 rodo, kad aktyviojoje terpėje vyrauja defektų arba lokalizuotų lygmenų rekombinaciniai šuoliai. Bandinį atšaldžius iki 80 K, polinkio kampas pakinta ir yra artimas 1 visame intervale, kad leidžia teigti, kad GaAsBi su Bi nanodariniiais vyrauja juosta-juosta (angl. *Band-to-Band*) krūvininkų šuoliai. Dominuojančio nuostolių atsako susijusio su Ožė mechanizmu nestebėjome.

4. Diodų su GaAsBi ir Bi kvantiniais nanodariniiais tyrimo rezultatai

4.1. Bandinių gamyba

Šiame skyriuje pristatomas naujos koncepcijos patikrinimas, apjungiant anksčiau grupėje atliktų tyrimų rezultatus, t.y. parabolinės formos kvantinėje duobėje įvedamas AlAs tunelinis barjeras bismuto difuzijai stabdyti. Reaktoriuje pakaitinus užaugintą struktūrą tikimės sudaryti dvigubo kvantavimo efektą: GaAs(Bi) duobė su joje esančiais Bi kvantiniais taškais. Tokia dvigubo kvantavimo struktūra leistų padidinti emisijos intensyvumą dėl parabolinių duobės profilių ir pasistūmėti į tolimesnes bangas dėl susidariusių kvantinių Bi taškų duobėje. Pasiteisinus koncepcijai, *pin* struktūrose būtų galima storą GaAsBi sluoksnį pakeisti viena ar keliomis GaAsBi kvantinėmis duobėmis su Bi QDs. Privalumai – mažesnis defektų tankis ir intensyvesnės optinės savybės, *pin* struktūros būtų stabilesnės ir mažiau jautrios kaitimui.

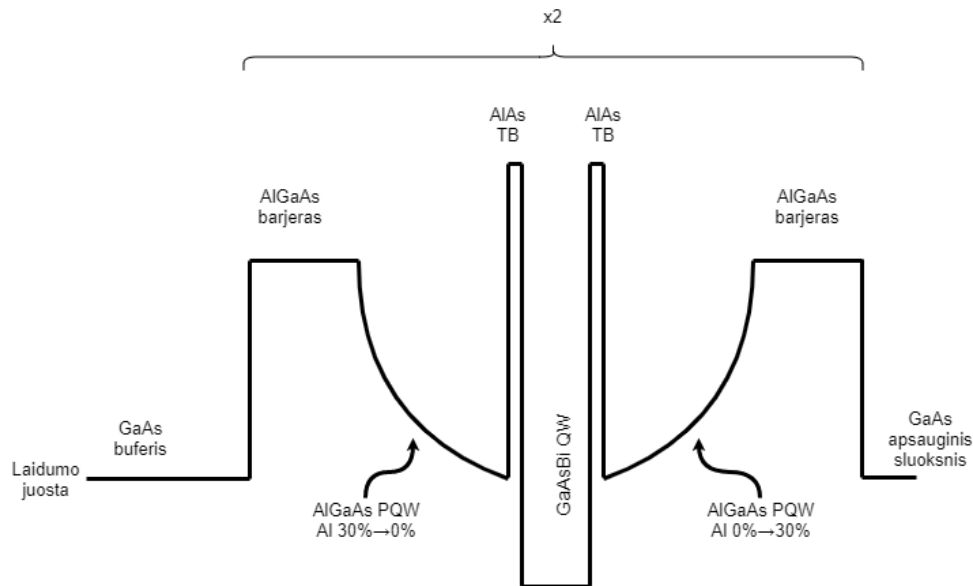
Tikrinant idėjos galimybę ir optimizuojant technologinius režimus parabolinės GaAsBi kvantinės duobės (toliau PQW) buvo auginamos ant pusiau izoliuojančio GaAs padėklo, orientuoto (100) kristalinėje plokštumoje. Viena PQW talpinančią struktūrą optiniams tyrimams sudaro:

1. Buferinis sluoksnis – GaAs paviršiaus šiurkštumo sumažinimui, storis 100 nm - 150 nm;
2. Barjeras (angl. *spacer*) – AlGaAs, Al = 30%, 200 nm;
3. Paraboilinės formos barjeras – AlGaAs, kur Al parboliškai kinta 30%→0%;
4. Tunelinis barjeras (TB), veikiantis kaip Bi stabdantis sluoksnis – AlAs, 1nm;
5. Aktyvioji terpė – GaAsBi, Bi = 8~10%, 8 nm - 10nm;
6. Tunelinis barjeras (TB) – AlAs, 1nm;
7. Paraboilinės formos barjeras – AlGaAs, Al = 0%→30%;
8. Barjeras (angl. *spacer*) – AlGaAs, Al = 30%, 200nm;

Prieš pradėdant auginimo procesus, visi GaAs padėklai yra atkaitinami iki 700°C maksimaliame As₂ sraute 30 min. Taip pašalinamas oksidas ir organinė tarša nuo paviršių. Šis procesas gali būti stebimas didelės energijos elektronų difrakcijos (RHEED) sistema intensyvėjant signalui. Tada temperatūra sumažinama iki 650°C ir pradėdama auginti buferinis GaAs sluoksnis, siekiant formuoti itin lygų (šiurkštumas ne didesnis nei 0,15 nm, vienas atominis sluoksnis) paviršių būsimai PQW struktūrai. Remiantis ankstesniais grupės bismidų tyrimais, GaAsBi PQW struktūros formuojamos apie 375°C - 425°C temperatūroje naudojant

AlGaAs barjerus, kuriuose Al kiekis parboliškai kinta. Jis mažėja (nuo 30% iki 0%) artėjant prie GaAsBi, paskui didėja (nuo 0% iki 30%) tolstant. Dažnai po terminio GaAsBi bandinių atkaitinimo matomas Bi kiekio sluoksniuose sumažėjimas dėl jo difuzijos, todėl GaAsBi sluoksnis auginamas tarp itin plonų tunelinių barjerų, kurie neleidžia Bi atomams migruoti į kitus sluoksnius [23]. Tai veikia kaip blokuojantis barjeras. Be to, išlaikomas didesnis Bi kiekis aktyviojoje terpėje. Ga/As srautų santykis palaikomas tarp 0,9 – 0,96.

Užbaigus auginti kvantines struktūras, bandiniai atkaitinami *in situ* iki 730°C temperatūros per 90-100 s As₂ sraute stebint RHEED atspindžių pokytį, kurie nusako paviršinių atomų rekonstrukcijas. Šio proceso metu skatinama intensyvi perteklinio Bi atomų difuzija, siekiant segregacijos būdu kvantinėje duobėje sudaryti Bi kvantinius taškus. Galiausiai bandiniai yra apdengiami 10 nm GaAs apsauginiu sluoksniu 600°C temperatūroje, leidžiančiu apsaugoti struktūros aliuminį turinčius sluoksnius nuo oksidacijos (žr. 23 pav.).



23 pav. Parabolinės GaAsBi QW struktūros energetiniai lygmenys laidumo juostoje.

Tyrimui ir technologijos optimizavimui darbe buvo auginami 9 skirtingi PQW bandiniai: VGA0656, VGA0655, VGA0654, VGA0650, VGA0647, VGA0646, VGA0645, VGA0638, VGA0635. Pastarajame bandinyje buvo auginama tik viena PQW vietoje dviejų, siekiant išaiškinti duobių skaičiaus įtaką PL smailės intensyvumui.

Iš jų du bandiniai, VGA0647 ir VGA0656, buvo skirti diodinių *pin* struktūrų elektrinių savybių tyrimui. Struktūros buvo auginamos ant laidaus *n*-tipo GaAs (100) monokristalinio padėklo. Prie padėklo esantis buferinis GaAs legiruojamas Si. Kvantinės struktūros viršutinis AlGaAs sluoksnis legiruojamas Be. VGA0647 AlGaAs, skirtingai VGA0656, yra ne 30%, bet 55% Al. Elektronų spindulio garinimo (angl. *E-Beam Deposition*) technologijos pagalba *p*-

tipui Ni ir Au lydinio kontaktas (~180 nm) su 20 nm adheziniu Ti sluoksniu buvo suformuojamas ant kvantinės struktūros, o *n*-tipo Au – Ge (Ge = 13%) kontaktas – iš padėklo pusės.

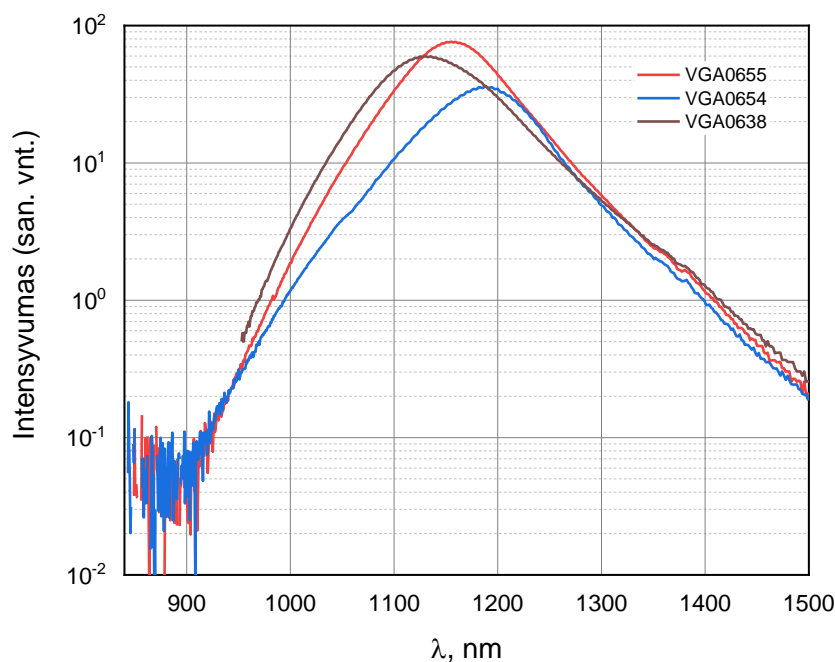
Visų bandinių auginimo parametrai pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. PQW bandinių auginimo parametrai.

Bandinys	As/Ga	Bi/Ga	AlAs storis, nm	<i>pin</i>	PQW kiekis	Auginimo T, °C	Atkaitinimo T, °C
VGA0656	0,958	0,597	0,9	Si, Be	2	350	700
VGA0655	0,958	0,597	0,9	-	2	400	730
VGA0654	0,943	0,670	1	-	2	400	730
VGA0650	0,960	0,670	1	-	2	400	730
VGA0647	0,966	0,831	1	Si, Be	2	350	700
VGA0646	0,915	0,831	1	-	2	400	730
VGA0645	0,902	0,632	1	-	2	375	730
VGA0638	0,881	0,802	1	-	2	400	730
VGA0635	0,929	0,705	1	-	1	420	750

4.2. Optinių savybių tyrimas

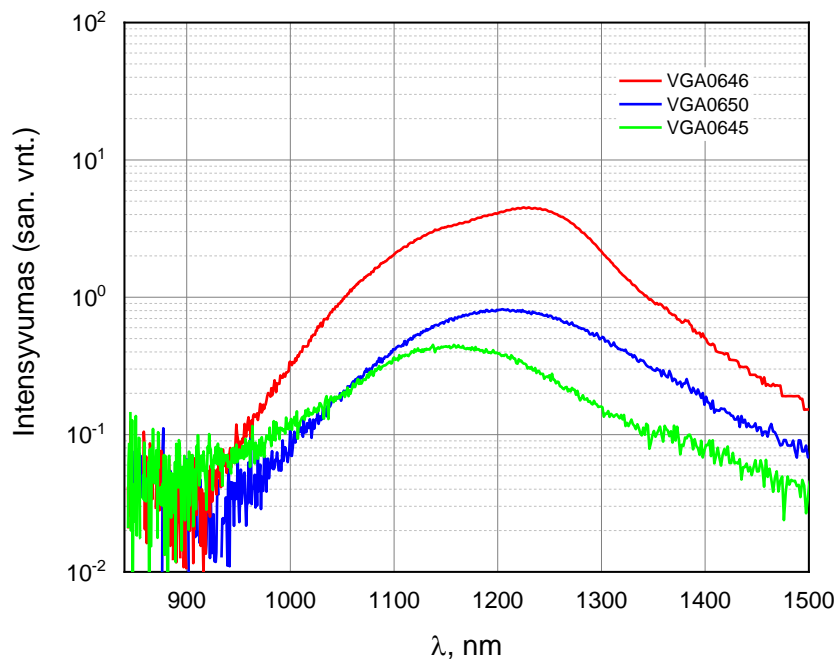
Visi užauginti ir *in situ* atkaitinti bandiniai buvo optiškai charakterizuojami matuojant fotoluminescencijos spektrus kambario temperatūroje. PL buvo matuojamas, naudojant 532 nm žadinimo bangos ilgio ir 190 mW išėjimo galios diodu kaupinamą kietakūnį lazerį bei InGaAs termoelektriškai šaldomą fotodetektorių.



24 pav. Bandinių VGA0655, VGA0654, VGA0638, augintų naudojant skirtingus As/Ga ir Bi/Ga srautus 0,89 iki 0,96 ir 0,6 iki 0,8, atitinkamai, PL spektrai.

Visų pirma buvo atliekama optimalių auginimo sąlygų MBE reaktoriuje paieška. Fotoluminescencijos spektruose registruotuose matuojant kvantinius darinius Bi QDs-GaAsBi matomos skirtingos tendencijos. Buvo pastebėta, kad net trys (VGA0655, VGA0654, VGA0638) iš devinių bandinių pasižymi labai intensyvia emisija, tinkama efektyviai šviestukų aktyviajai terpei (žr. 24 pav.). Visuose trijuose spektruose stebima viena dominuojanti asimetrinė smailė, jos pusplotis rodo, kad susidarius Bi-QDs po kaitinimo reaktoriuje, jų diametras svyruoja nežymiai. VGA0655 ir VGA0654 bandiniams auginti naudoti As/Ga ir Bi/Ga srautų santykiai kinta plačiose ribose nuo 0,89 iki 0,96 ir 0,6 iki 0,8, atitinkamai. Rezultatai rodo, kad mažėjant arseno kiekiui ir didėjant bismuto kiekiui, į GaAs gardelę įsikomponuoja daugiau Bi. Dėka to, Bi atomai sluoksnyje gali sėkmingiau konkuruoti su As atomais, siekiant sudaryti ryšius su Ga. Bandinio VGA0638 PL kreivė patvirtina jau anksčiau

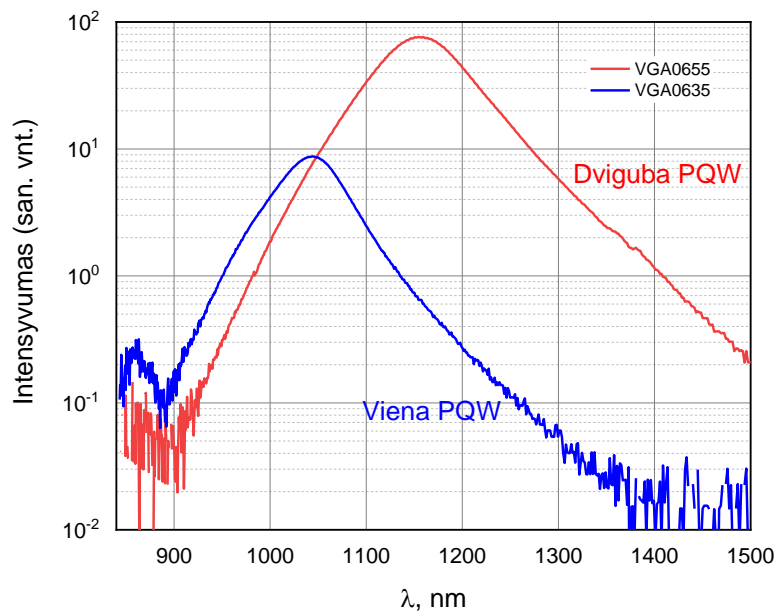
žinomą teiginį, kad bismidams būdingas optimalių auginimo sąlygų langas, kuriame mažėjant As įeina daugiau Bi. Tačiau abipus optimalaus režimo, net ir mažinant arseno srautą bei didinant bismuto, Bi daugiau neįeina į gardelę, netgi buvo stebėtas Bi kiekio mažėjimas. Akivaizdu, kad mūsų sistemoje As/Ga-0,89 yra per mažas kad bismuto išikomponuotų daugiau. Šiuo atveju As yra tas elementas, kuris riboja auginimo greitį. Tai rodo, kad tik mažas dalis Bi atomų sudarė ryšius su Ga. Bet reikia pažymėti, kad PL smailė yra intensyvi ir nulemta tvarkingos struktūros. Tai vienas iš optimalių auginimo sąlygų reikalavimų. Palyginimui, VGA0655 ir VGA0654 bandinių PL rezultatai rodo kad auginimo sąlygos tenkino optimalius tiek As/Ga tiek ir Ga/Bi santykius, tai patvirtina didelės emisijos intensyvumo vertės. Gauti optinių matavimų rezultatai patvirtina, kad atrastas optimalus gamybinių parametrų diapazonas (langas) As ir Bi srautų santykiams su Ga.



25 pav. Bandinių VGA0645, VGA0646, VGA0650, augintų MBE tiekiant skirtingus Bi srautus, bet panašų As srautą PL spektrai.

Optimizavus As/Ga santykį buvo siekiama įvertinti tiekiamo Bi srauto įtaką emisijos energijai. Bandiniai buvo auginami pasirenkant panašų arseno kiekį ir didinant Bi srautą. Esant didesniai Bi srautui stebime, kad VGA0645, VGA0646, VGA0650 bandinių intensyvumas pasislinkęs labiau į infraraudonųjų bangų pusę (žr. 25 pav.). Tai rodo, kad Bi kiekis bandiniuose buvo didesnis. Iš kitos pusės, struktūros kokybė yra šiek tiek prastesnė, nes smailių intensyvumas mažesnis. Žinant, kad bismidai yra netvarkingos medžiagos, rezultatais stebėtis

neriekia. Tokia tendencija, kad Bi kiekiui didėjant mažėja emisijos intensyvumas buvo stebėta ir ankstesniuose mūsų darbuose. Lyginant VGA0646 su VGA0645 bandinių spektrus, matome, kad auginant su ženkliai didesniu Bi srautu (atitinkamai 0,831 ir 0,632) ir, esant tokiam pat arseno srautui, Bi atomai sėkmingiau įsikorporuoja į gardelę, o intensyvumas apytiksliai 10 kartų padidėja. Vis dėl to, VGA0646 stebima asimetriška intensyvumo smailė leidžia daryti prielaidą, kad duobėse yra dviejų diametrų Bi-QDs (charakteringos emisijos ties 1150 nm ir 1250 nm), o vyrauja tolimesnės IR dariniai, ko ir buvo sekama.



26 pav. Bandinių VGA0635 su viena PQW ir VGA0655 su dviem PQW PL spektrai.

Duobių skaičiaus įtaka buvo tiriama auginant 1 ir 2 duobes. Bandinys VGA0635 turintis savyje tik vieną PQW auginamas su dideliu As/Ga srautų santykiu ($As/Ga = 0,929$), pasižymėjo pakankamai bismidams intensyviu PL, spektre matomas gana intensyvus refleksas ties 1000 nm – 1100 nm bangų ilgių ruožu. Asimetrinis PL smailės profilis rodo, kad vėlgi tikėtini du QDs diametrų dydžiai. Lyginant VGA0635 su bandiniu VGA0655, turinčiu 2xPQW, jo intensyvumas yra apie 10 kartų mažesnis, o PL maksimumas pasislinkęs į mažesnių bangų spektro sritį (žr. 26 pav.). Tai paaiškinama tuo, kad nors ir Bi ($Bi/Ga = 0,705$), ir As buvo tiekta daugiau ($As/Ga = 0,929$), remiantis literatūros apžvalgoje pateikta teorija, As nukonkuravo Bi ir sėkmingai įėjo į GaAs gardelę.

Apibendrinta optinių savybių analizė pateikiama 3 lentelėje.

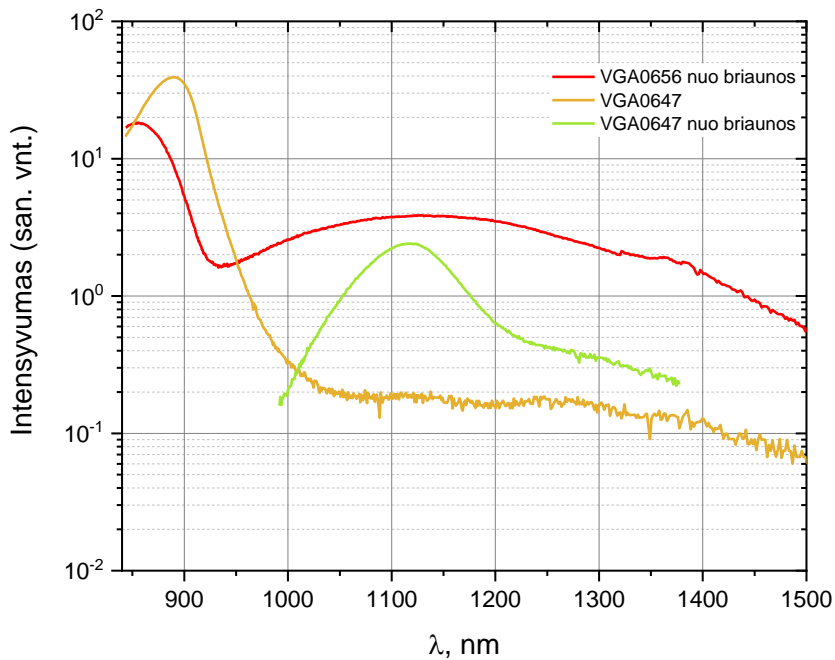
3 lentelė. GaAsBi bandinių optinių savybių analizė.

Bandinys	Epitaksinių pluoštų srautai	Optinės PL savybės	
	As/(Ga)/Bi/(Ga)	Ekstremumas, nm	Vertė, san. vnt.
VGA0656 p-i-n	0,958/0,597	1132 (855)	4 (18,26)
VGA0655	0,958/0,597	1156	76,32
VGA0654	0,943/0,670	1189	36
VGA0650	0,960/0,670	1205	0,82
VGA0647 p-i-n	0,966/0,831	1117 (889)	2,41 (39,22)
VGA0646	0,915/0,831	1225	4,51
VGA0645	0,902/0,632	1137	0,45
VGA0638	0,881/0,802	1130	59,9
VGA0635	0,929/0,705	1045	8,72

Iš optinių savybių tyrimo, matoma, kad paraboliniai barjerai bei tuneliniai/Bi blokuojantys barjerai atlieka savo funkciją. TB blokuoja Bi migraciją ir padeda suformuoti Bi kvantinius taškus, o intensyvumo išaugimas rodo, kad PQW sugeneruoja daugiau krūvininkų, kurie gali rekombinuoti tuose taškuose. Bi kiekis priklauso nuo to, kokie As/Ga ir Bi/Ga srautų santykiai yra naudojami, nes jie tarpusavyje surišti, t.y. padidinus Bi/Ga srautų santykį, o As/Ga srautą laikant pastovią, nebūtinai Bi kiekis sluoksnyje didės. Reikia atkreipti dėmesį į tai, kad didinant Bi kiekį, emisijos intensyvumas iš PQW šiek tiek mažėja, bet vis tiek yra daugiau nei 5 kartus didesnis nei naudojant AlAs barjerus ar standartinius stačiakampius AlGaAs barjerus. Didinant kvantinių duobių skaičių, intensyvumas išauga beveik dešimt kartus (žr. VGA0635 ir VGA0655, kur, esant vienai duobei, intensyvumas lygus ~9, o esant 2 duobėms – 76, t.y. padidėja apie 10 kartų). Tai rodo potencialą gaminti PQW GaAsBi su Bi kvantiniais taškais emitterius, lazerinius diodus ir šviestukus veikiančius kambario temperatūroje artimojoje infraraudonųjų spindulių srityje.

***pin* diodų PL tyrimas**

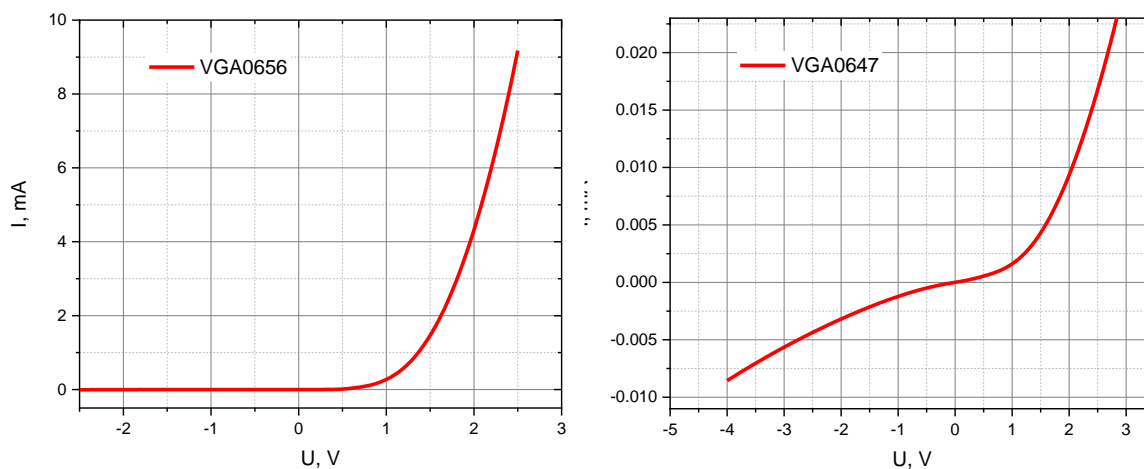
VGA0647 ir VGA0656 diodinių *pin* struktūrų emisija artimosios infraraudonosios srities ruože yra silpnai matoma arba beveik nematoma dėl to, kad PQW sritis yra šimtų nm gylyje po dengiamuoju *p* tipo GaAs sluoksniu. GaAsBi žadinamos yra labai silpnai. 26 paveiksle matome du pagrindinius intensyvius refleksus, pirmasis ties 850 nm yra priskiriamas GaAs dengiamajam sluoksniui bei padėklui, tuo tarpu antrasis 1050-1250 nm bangos ilgių ruože yra nulemtas bismidinių kvantinių struktūrų. Tiksliai PQW su Bi-QDs emisijos nustatymui bandomi buvo skeliami, ir emisija buvo matuojami nuo briaunos. Iš 27 paveikslo matome, kad abiejų struktūrų PQW terpės emisija yra apie 1100-1200 nm.



27 pav. Diodinių *pin* PQW struktūrų PL spektrai.

4.3. *pin* diodų voltamperinių charakteristikų matavimai

VGA0656 ir VGA0647 *pin* struktūrų I-V matavimai buvo atliekami, naudojantis ankščiau minėtu *Keithley SCS-4200* zondų. Rezultatai pateikti 28 paveiksle.



28 pav. VGA0656 (kairėje) ir VGA0647 (dešinėje) I-V matavimo kreivės.

Tam, kad būtų aiškesni šių dviejų diodų skirtumai, jų auginimo ir fizikiniai parametrai pateikiami 4-oje lentelėje.

4 lentelė. Diodinių *pin* struktūrų technologiniai parametrai

Bandinys	As/Ga	Bi/Ga	AlAs TB storis	Al% <i>n</i> ir <i>p</i> srityje
VGA0656	0,958	0,597	0,9 nm	30%
VGA0647	0,966	0,831	1 nm	55%

Iš 28 pav. matoma, kad VBGA0656 įjungimo įtampa siekia apie 0,5 V. Taip pat srovė, esant neigiamoms įtampoms (pajungta priešpriešine kryptimi), yra labai maža, kas reiškia, kad bandinyje yra labai nedidelis nuotėkis, o pats bandinys yra pakankamai aukštos kokybės. Kitavertus galima pastebėti, kad VBGA0647 charakteristika yra ženkliai prastesnė. Elektros srovei tekant priešinga *pin* diodui kryptimi, ji didėja, didėjant neigiamai įtampai. Tai rodo, kad egzistuoja nepageidaujamas srovės nuotėkis. Vadinasi, Al kiekiui barjeruose didėjant, diodinė charakteristika darosi prastesnė. Taigi, tyrimai parodė, kad bandinio VGA0647 dizainas su 55 % Al *n* ir *p* srityse nėra optimalus ir netinkamas šviestukų gamybai.

5. Išvados

1. n-GaAs/GaAsBi/p-GaAs šviestuko tyrimo rezultatai atskleidė, kad kaitinimo (700°C 180 s) metu Bi segreguoja ir sudaro kvantinius taškus nuskurdindamas bismutu aktyviają šviestuko terpę.
2. Kambario temperatūros n-GaAs/GaAsBi/p-GaAs šviestuko elektro-optiniai matavimai pademonstravo tipines diodui voltamperines charakteristikas ir elektroluminescencines savybes 1100 nm - 1200 nm ruože. EL maksimumo stabilumas didėjant įveikinimo srovei demonstruoja tokio šviestuko dizaino tinkamumą.
3. Šiame darbe buvo pasiūlyta ir patikrinta nauja koncepcija bismidų kvantinių darinių pagrindu IR emiterių gamybai. Optimaliomis technologinėmis sąlygomis formuojamos parabolinės formos QW su AlAs TB, lyginant su storu 200 nm GaAsBi šviestuku, leidžia sugeneruoti ženkliai daugiau krūvininkų ir apie 10 kartų padidinti spindulinės rekombinacijos efektyvumą.
4. AlAs ploni tuneliniai barjerai, ribojantys GaAsBi kvantinę duobę, blokuoja Bi atomus, neleiddami migruoti į kitus sluoksnius ir veikia kaip barjeras. *In situ* atkaitinimo MBE reaktoriuje metu, esant 700°C - 730°C temperatūrai ir tiekiamam maksimaliam arseno srautui (10^{-5} Torr) į bandinį, susiformuoja Bi kvantiniai taškai, kurie pasižymi intensyvia PL 1050 nm - 1250 nm bangos ilgių ruože.
5. Elektro-optinių savybių tyrimas parodė, kad bismidų pagrindu suformuotos *pin* su 30 % Al *p*- ir *n*- struktūros srityse pasižymi standartinėmis voltamperinėmis diodo charakteristikomis ir gali būti taikomos NIR plačiajuosčių šviestukų, veikiančių kambario temperatūroje, gamybai. *pin* su 55 % Al *p*- ir *n*- struktūros srityse, demonstruoja prastas voltamperines charakteristikas, todėl taikymams nėra tinkamos.

6. Literatūra

1. Matveev, B.A., et al., *Mid-infrared (3-5 μm) LEDs as sources for gas and liquid sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1997. **39**(1-3): p. 339-343.
2. Remennyi, M.A., et al., *Low voltage epitaxially down bonded mid-IR diode optopairs for gas sensing in the 3.3–4.3 μm spectral range*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003. **91**(1): p. 256-261.
3. McCabe, S. and B. MacCraith, *Novel mid-infrared LED as a source for optical fibre gas sensing*. Electronics Letters, 1993. **29**(19): p. 1719-1721.
4. Zory, P.S., Jr., *Quantum well lasers*. 1993, Boston, Mass.: Academic Press.
5. Silver, M., E. O'reilly, and A. Adams, *Determination of the wavelength dependence of Auger recombination in long-wavelength quantum-well semiconductor lasers using hydrostatic pressure*. IEEE journal of quantum electronics, 1997. **33**(9): p. 1557-1566.
6. Adams, A.R., et al., *The temperature dependence of the efficiency and threshold current of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ lasers related to intervalence band absorption*. Japanese Journal of Applied Physics, 1980. **19**(10): p. L621.
7. Krabbe, S.W., V.V. Angeles, and R.S. Mohan, *Bismuth (III) bromide in organic synthesis. A catalytic method for the allylation of tetrahydrofuran and tetrahydropyran ethers*. Tetrahedron Letters, 2010. **51**(43): p. 5643-5645.
8. Mascarenhas, A., et al., *Overcoming limitations in semiconductor alloy design*. Superlattices and microstructures, 2001. **29**(6): p. 395-404.
9. Wang, L., et al., *Novel dilute bismide, epitaxy, physical properties and device application*. Crystals, 2017. **7**(3): p. 63.
10. Tixier, S., et al., *Molecular beam epitaxy growth of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$* . Applied physics letters, 2003. **82**(14): p. 2245-2247.
11. Batool, Z., et al., *The electronic band structure of $\text{GaBiAs}/\text{GaAs}$ layers: Influence of strain and band anti-crossing*. Journal of Applied Physics, 2012. **111**(11): p. 113108.
12. Kini, R., et al., *Electron hall mobility in GaAsBi* . journal of applied physics, 2009. **106**(4): p. 043705.
13. Beaton, D., et al., *Temperature dependence of hole mobility in $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ alloys*. journal of applied physics, 2010. **108**(8): p. 083708.
14. Pillai, M., et al., *Growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ heterostructures using Bi as a surfactant*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and

- Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 2000. **18**(3): p. 1232-1236.
15. Fuyuki, T., et al., *Long-wavelength emission in photo-pumped GaAs_{1-x}Bi_x laser with low temperature dependence of lasing wavelength*. Applied Physics Letters, 2013. **103**(20): p. 202105.
 16. Marko, I.P., et al., *Optical gain in GaAsBi/GaAs quantum well diode lasers*. Scientific reports, 2016. **6**: p. 28863.
 17. Alberi, K., et al., *Valence band anticrossing in Ga Bi_xAs_{1-x}*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(5): p. 051909.
 18. Wu, X., et al., *1.142 μm GaAsBi/GaAs quantum well lasers grown by molecular beam epitaxy*. ACS Photonics, 2017. **4**(6): p. 1322-1326.
 19. Thomas, T., et al., *Requirements for a GaAsBi 1 eV sub-cell in a GaAs-based multi-junction solar cell*. Semiconductor Science and Technology, 2015. **30**(9): p. 094010.
 20. Arlauskas, A., et al., *GaAsBi photoconductive terahertz detector sensitivity at long excitation wavelengths*. Applied Physics Express, 2012. **5**(2): p. 022601.
 21. Mazzucato, S., et al., *Electron spin dynamics and g-factor in GaAsBi*. Applied Physics Letters, 2013. **102**(25): p. 252107.
 22. Pūkienė, S., et al., *Enhancement of photoluminescence of GaAsBi quantum wells by parabolic design of AlGaAs barriers*. Nanotechnology, 2019. **30**(45): p. 455001.
 23. Butkutė, R., et al., *Bismuth quantum dots in annealed GaAsBi/AlAs quantum wells*. Nanoscale research letters, 2017. **12**(1): p. 1-7.
 24. Seeger, K., *Semiconductor physics*. 2013: Springer Science & Business Media.
 25. Shockley, W. and W. Read Jr, *Statistics of the recombinations of holes and electrons*. Physical review, 1952. **87**(5): p. 835.
 26. Hall, R.N., *Electron-hole recombination in germanium*. Physical review, 1952. **87**(2): p. 387.
 27. Auger, P., *Secondary β-rays produced in a gas by X-rays*. Comptes Rendus Acad. Sci. Paris, 1923. **177**: p. 169.
 28. Bimberg, D., M. Grundmann, and N.N. Ledentsov, *Quantum dot heterostructures*. 1999: John Wiley & Sons.
 29. Gavryushin, V., *Basics for semiconductor optics and spectroscopy*. 1996, Semiconductor Physics Department: Vilnius University.
 30. Ludewig, P., et al., *Electrical injection Ga (AsBi)/(AlGa) As single quantum well laser*. Applied Physics Letters, 2013. **102**(24): p. 242115.

31. Qi, J., et al., *Stable structures and electronic properties of the oriented Bi nanowires and nanotubes from first-principle calculations*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(29): p. 10745-10753.
32. Ding, L., et al., *Bismuth alloying properties in GaAs nanowires*. Journal of Solid State Chemistry, 2013. **205**: p. 44-48.
33. Devenson, J., et al., *Structure and optical properties of InGaAsBi with up to 7% bismuth*. Applied Physics Express, 2012. **5**(1): p. 015503.
34. Sweeney, S. and S. Jin, *Bismide-nitride alloys: Promising for efficient light emitting devices in the near-and mid-infrared*. Journal of applied physics, 2013. **113**(4): p. 043110.
35. Tominaga, Y., K. Oe, and M. Yoshimoto, *Low temperature dependence of oscillation wavelength in GaAs_{1-x}Bi_x laser by photo-pumping*. Applied Physics Express, 2010. **3**(6): p. 062201.
36. Lee, J., J. Kim, and M. Razeghi, *Room temperature operation of 8–12 μm InSbBi infrared photodetectors on GaAs substrates*. Applied physics letters, 1998. **73**(5): p. 602-604.
37. Fitouri, H., et al., *Study of GaAsBi MOVPE growth on (1 0 0) GaAs substrate under high Bi flow rate by high resolution X-ray diffraction*. Microelectronic Engineering, 2011. **88**(4): p. 476-479.
38. Kesaria, M., et al., *In (AsN) mid-infrared emission enhanced by rapid thermal annealing*. Infrared Physics & Technology, 2015. **68**: p. 138-142.
39. Reyes, K., et al., *Unified model of droplet epitaxy for compound semiconductor nanostructures: experiments and theory*. Physical Review B, 2013. **87**(16): p. 165406.
40. Wu, M., et al., *Formation and phase transformation of Bi-containing QD-like clusters in annealed GaAsBi*. Nanotechnology, 2014. **25**(20): p. 205605.
41. Shakfa, M., et al., *Thermal quenching of photoluminescence in Ga (AsBi)*. Journal of Applied Physics, 2015. **117**(2): p. 025709.
42. Morgan, J.A. and G.M. Nathanson, *Atom scattering from atomic surfactants: Collisions of argon with a dilute Bi: Ga solution*. The Journal of Chemical Physics, 2001. **114**(5): p. 1958-1961.
43. Fan, D., et al., *Bismuth surfactant mediated growth of InAs quantum dots by molecular beam epitaxy*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2013. **24**(5): p. 1635-1639.

44. Tixier, S., et al., *Surfactant enhanced growth of GaNAs and InGaNAs using bismuth*. Journal of crystal growth, 2003. **251**(1-4): p. 449-454.
45. Yi, G., et al., *Optical properties of InGaAsBi/GaAs strained quantum wells studied by temperature-dependent photoluminescence*. Chinese Physics B, 2013. **22**(3): p. 037802.
46. Sterzer, E., et al., *Investigation of the microstructure of metallic droplets on Ga (AsBi)/GaAs*. Journal of crystal growth, 2014. **408**: p. 71-77.
47. Dominguez, L., et al., *Formation of tetragonal InBi clusters in InAsBi/InAs (100) heterostructures grown by molecular beam epitaxy*. Applied Physics Express, 2013. **6**(11): p. 112601.
48. Lu, X., et al., *Effect of molecular beam epitaxy growth conditions on the Bi content of GaAs $1-x$ Bi x* . Applied Physics Letters, 2008. **92**(19): p. 192110.
49. Pačebutas, V., et al., *Photoluminescence investigation of GaAs $1-x$ Bi x /GaAs heterostructures*. Thin Solid Films, 2012. **520**(20): p. 6415-6418.
50. Bastiman, F., et al., *Non-stoichiometric GaAsBi/GaAs (100) molecular beam epitaxy growth*. Journal of crystal growth, 2012. **338**(1): p. 57-61.
51. Lewis, R., M. Masnadi-Shirazi, and T. Tiedje, *Growth of high Bi concentration GaAs $1-x$ Bi x by molecular beam epitaxy*. Applied Physics Letters, 2012. **101**(8): p. 082112.
52. Ptak, A., et al., *Kinetically limited growth of GaAsBi by molecular-beam epitaxy*. Journal of Crystal Growth, 2012. **338**(1): p. 107-110.
53. Liu, X., et al., *Native point defects in low-temperature-grown GaAs*. Applied Physics Letters, 1995. **67**(2): p. 279-281.
54. Gebauer, J., et al., *Ga vacancies in low-temperature-grown GaAs identified by slow positrons*. Applied physics letters, 1997. **71**(5): p. 638-640.
55. Grant, P.C., et al., *Rapid thermal annealing effect on GaAsBi/GaAs single quantum wells grown by molecular beam epitaxy*. Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 2014. **32**(2): p. 02C119.
56. Oe, K. and H. Okamoto, *New semiconductor alloy GaAs $1-x$ Bi x grown by metal organic vapor phase epitaxy*. Japanese journal of applied physics, 1998. **37**(11A): p. L1283.
57. Yoshida, J., et al., *Temperature dependence of GaAs $1-x$ Bi x band gap studied by photorefectance spectroscopy*. Japanese journal of applied physics, 2003. **42**(2R): p. 371.

58. Mohmad, A., et al., *Effects of rapid thermal annealing on GaAs_{1-x}Bi_x alloys*. Applied Physics Letters, 2012. **101**(1): p. 012106.
59. Mazzucato, S., et al., *Reduction of defect density by rapid thermal annealing in GaAsBi studied by time-resolved photoluminescence*. Semiconductor science and technology, 2013. **28**(2): p. 022001.
60. Butkutė, R., et al., *Thermal annealing effect on the properties of GaBiAs*. physica status solidi c, 2012. **9**(7): p. 1614-1616.
61. Chine, Z., et al., *Photoreflectance and photoluminescence study of annealing effects on GaAsBi layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy*. Semiconductor Science and Technology, 2010. **25**(6): p. 065009.
62. Francoeur, S., et al., *Band gap of GaAs_{1-x}Bi_x, 0 < x < 3.6%*. Applied physics letters, 2003. **82**(22): p. 3874-3876.
63. Lu, X., et al., *Composition dependence of photoluminescence of GaAs_{1-x}Bi_x alloys*. Applied physics letters, 2009. **95**(4): p. 041903.
64. Mohmad, A., et al., *Localization effects and band gap of GaAsBi alloys*. physica status solidi (b), 2014. **251**(6): p. 1276-1281.
65. Pettinari, G., et al., *Bi-induced p-type conductivity in nominally undoped Ga (AsBi)*. Applied Physics Letters, 2012. **100**(9): p. 092109.
66. Kini, R., et al., *Effect of Bi alloying on the hole transport in the dilute bismide alloy GaAs_{1-x}Bi_x*. Physical Review B, 2011. **83**(7): p. 075307.
67. Mohmad, A., et al., *The effect of Bi composition to the optical quality of GaAs_{1-x}Bi_x*. Applied Physics Letters, 2011. **99**(4): p. 042107.
68. Geiser, M., et al., *Room temperature terahertz polariton emitter*. Applied Physics Letters, 2012. **101**(14): p. 141118.
69. Colombelli, R. and J.-M. Manceau, *Perspectives for intersubband polariton lasers*. Physical Review X, 2015. **5**(1): p. 011031.
70. Požėla, I. and Č. Radvilavičius, *Optika ir atomo fizika*. Banginė optika. Kaunas, 2003.
71. Kudrawiec, R., et al., *Carrier localization in GaBiAs probed by photomodulated transmittance and photoluminescence*. Journal of Applied Physics, 2009. **106**(2): p. 023518.
72. Kopaczek, J., et al., *Optical properties of GaAsBi/GaAs quantum wells: Photoreflectance, photoluminescence and time-resolved photoluminescence study*. Semiconductor Science and Technology, 2015. **30**(9): p. 094005.

73. Hoffman, C., et al., *Semimetal-to-semiconductor transition in bismuth thin films*. Physical Review B, 1993. **48**(15): p. 11431.
74. Zhang, Z., et al., *Electronic transport properties of single-crystal bismuth nanowire arrays*. Physical Review B, 2000. **61**(7): p. 4850.
75. Lee, S., et al., *Direct observation of the semimetal-to-semiconductor transition of individual single-crystal bismuth nanowires grown by on-film formation of nanowires*. Nanotechnology, 2010. **21**(40): p. 405701.
76. Wang, Y., et al., *Quantum size effects in the volume plasmon excitation of bismuth nanoparticles investigated by electron energy loss spectroscopy*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(14): p. 143106.
77. Odoh, E.O. and A.S. Njapba, *A Review of Semiconductor Quantum Well Devices*. Advances in Physics Theories and Applications, 2015. **46**: p. 26-32.
78. Rinaldi, F., *Basics of molecular beam epitaxy (MBE)*. Annual Report, 2002: p. 1-8.
79. Puebla Nunez, J.L., *Spin phenomena in semiconductor quantum dots*. 2013, University of Sheffield.
80. Gao, W., Z. Li, and N. Sammes, *An introduction to electronic materials for engineers*. 2011: World Scientific Publishing Company.
81. Wang, K. and M. Ye, *Parameter determination of Schottky-barrier diode model using differential evolution*. Solid-state electronics, 2009. **53**(2): p. 234-240.
82. Yan, D., et al., *Forward tunneling current in GaN-based blue light-emitting diodes*. Applied Physics Letters, 2010. **96**(8): p. 083504.

Summary

Nerijus Jurkūnas

GROWTH AND INVESTIGATION OF Bi-CONTAINING COMPOUND *pin* STRUCTURES

The last decade huge interest in devices, operating in telecommunication wavelengths window (from 1 μm to 1.5 μm) was observed. Traditionally the active area of such components is fabricated using heterostructures of A3-B5 semiconductor compounds. These devices are sensitive to temperature, and stabilization of parameters require external coolers. To obviate disadvantages and fulfill the main requirements for semiconductors technologies - high efficiency and low costs, the performances of components must be improved. This could be achieved replacing usual heterostructures by new more attractive material. Theoretic outlook of bismide compounds attracts attention of scientists working in both material engineering as well research and commercial device application directions.

This study aims to growth technology and complex investigation of multiple quantum well (MQW) structures for LEDs exhibiting luminescent properties in spectral range from 1 μm to 1.5 μm . A new concept of LED design was proofed. Combining two earlier demonstrated by our group ideas [22, 23], *pin* structures with insulating layer containing Bi quantum dots in the wells sandwiched by parabolic quantum barriers were fabricated. The optimization of MQWs was performed by MBE, varying Bi content, QW and barrier thickness, *in-situ* annealing temperature and time. Photoluminescence and voltage-current measurements of MQW structures and LEDs have been carried out to evaluate the optical and electrical properties and served as a feed-back for epitaxy optimum conditions mapping. The complex characterization of samples permitted to reveal the dominating recombination mechanisms in bismides MQWs, and define key parameters influencing to LEDs performances.

The idea of combination of AlAs tunnel barriers, parabolic QW and *in situ* thermal annealing was proved. LED based on Bi-QDs in GaAsBi QWs demonstrated the emission from 1050 nm to 1250 nm.