

Vilniaus universitetas  
Fizikos fakultetas  
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas

Lukas Jočionis

**ELIPSOMETRINIS BISMIDŲ OPTINĖS ANIZOTROPIJOS TYRIMAS**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Optoelektronikos medžiagų ir technologijų  
studijų programa

Studentas

Lukas Jočionis

Darbo vadovas

dr. Vytas Karpus

Instituto atstovas

prof. dr. Vincas Tamošiūnas

Vilnius 2020

# TURINYS

ĮVADAS.....	2
TEORINĖ DALIS.....	4
1. Šviesos poliarizacija.....	4
1.1. s ir p poliarizacija .....	4
1.2. Stokso parametrai .....	5
1.3. Mueller'io matricos .....	8
1.4. Jones'o matricos.....	11
2. Šviesos sklidimas izotropinėmis ir anizotropinėmis terpėmis .....	13
2.1. Medžiagų optinių savybių parametrai .....	13
2.2. Anizotropinės medžiagos ir dielektrinis tenzorius .....	15
2.3. Lūžio rodiklių elipsoidas.....	18
3. Spontaninis atomų susitvarkymas III-V puslaidininkiniuose junginiuose .....	21
3.1. „Ryšių ilgio“ modelis .....	23
3.2. Paviršiaus rekonstrukcijos modelis .....	24
3.3. Susitvarkymas dėl dimerų sukuriamo subpaviršinio įtempimo.....	24
3.4. Laiptelinis terasų rekonstrukcijos modelis .....	25
3.5. Spontaninio atominio susitvarkymo pasekmės .....	26
4. Galio arsenidai-bismidai.....	28
EKSPERIMENTINĖ DALIS.....	31
5. Metodika .....	31
5.1. Kintamo kampo spektroskopinė elipsometrija .....	31
5.2. Apibendrintoji ir Mueller'io matricų elipsometrija.....	33
5.3. Mueller'io-Jones'o poliarizacinių matricų analitinė inversija.....	34
5.4. RC2 elipsometras .....	36
6. Bandiniai .....	37
6.1. Struktūriniai tyrimai .....	38
6.2. Fotoluminescencijos tyrimai .....	40
7. Elipsometriniai matavimai ir jų analizė.....	42
7.1. Elipsometrija pralaidumo geometrijoje .....	42
7.2. Elipsometrija atspindžio geometrijoje.....	47
PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS .....	52
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	53
SANTRAUKA .....	56
SUMMARY .....	57

## IVADAS

Vienas iš pagrindinių mokslinių tyrimų tikslų – kurti technologijas, leidžiančias pagerinti žmonių gyvenimo kokybę, bei patobulinti jau egzistuojančių technologijų efektyvumą. Naujos medžiagos yra viena iš esminių priemonių siekiant įgyvendinti šiuos tikslus.

Pastaruoju metu daug dėmesio susilaukianti puslaidininkinė medžiaga galio arsenido bismidas (GaAsBi) turi plačias praktinio taikymo galimybes [1]. Mokslininkus ji domina dėl kelių jos ypatumų: keičiant bismuto koncentraciją lydinyje galima valdyti draustinių energijų tarpo energiją ypač plačioje srityje (~60-90 meV/%Bi), ženkliai padidinti sukinio orbitinio suskilimo energiją, kas leidžia sumažinti Ožė rekombinacijos spartą [1]. Taip pat bismidai pasižymi silpna draustinių energijų tarpo priklausomybe nuo temperatūros. Šiuo metu jau pademonstruoti GaAsBi pagrindu pagaminti šviestukai veikiantys artimojoje infraraudonoje spektro srityje, saulės elementai, terahercinės spinduliuotės detektoriai, spintroniniai prietaisai [2]. Viena iš daugiausiai susidomėjimo keliančių galimybių – 1,55  $\mu\text{m}$  bangos ilgio lazerio sukūrimas taikymui telekomunikacijų srityje. Tačiau norint pagaminti tokį lazerį, reikia pasiekti ~10 % bismuto koncentraciją lydinyje, o tai padaryti yra nelengva dėl sudėtingų šios medžiagos epitaksinio auginimo ypatumų [3]. Bismutas yra sunkiausias neradioaktyvus V grupės elementas, todėl jo įterpimas į GaAs gardelę yra kompliktuotas ir sukelia lokalius įtempimus. Parinkus netinkamas augimo sąlygas bismutas išstumiamas iš kristalo ir paviršiuje sudaro lašus bei kitus defektus, gadinančius epitaksinio sluoksnio kokybę [4].

Nors atominio susitvarkymo reiškinys įprastiniuose III-V puslaidininkiniuose junginiuose žinomas jau seniai, GaAsBi sluoksniuose jis atskleistas tik 2011 m. [2]. Šis efektas yra svarbus, nes daro įtaką medžiagos optinėms ir elektrinėms savybėms. Atliekant fotomoduliuoto pralaidumo matavimus FTMC Optoelektronikos skyriaus Puslaidininkinių optikos laboratorijoje pastebėta moduliacinių pralaidumo spektrų priklausomybė nuo žadinančios spinduliuotės poliarizacijos. Tikėtina, kad stebėtą poliarizacinę anizotropiją lemia spontaninis atominis bismidų susitvarkymas, keičiantis jų taškinę simetrijos grupę. Detalesniems optinės anizotropijos tyrimams buvo pasitelkta spektroskopinė elipsometrija.

Šiame darbe optinės GaAsBi anizotropijos tyrimui naudojami Mueller'io matricių, apibendrintosios bei įprastosios elipsometrijos metodai. Šie matavimai yra pirmieji iš planuojamos darbų serijos, siekiant nustatyti GaAsBi bei kitų bismidų kompleksinės dielektrinės funkcijos tenzorių atsižvelgiant į atominio susitvarkymo sąlygojamą anizotropiją.

**Darbo tikslas:**

Nustatyti atominio susitvarkymo įtaką bismidų optinėms savybėms naudojantis spektroskopinės elipsometrijos metodais.

**Darbo užduotys:**

1. Įsisavinti Mueller'io matricų, apibendrintosios bei kintamo kampo spektroskopinės elipsometrijos metodikas. Atlikti literatūros analizę apie CuPt<sub>B</sub> tipo atominio susitvarkymo įtaką įprastinių III-V puslaidininkių optinėms savybėms.
2. Panaudojant Mueller'io matricų elipsometrijos metodiką įvertinti lūžio rodiklio bei ekstinkcijos koeficiento priklausomybę nuo poliarizacinės būsenos epitaksinuose GaAsBi sluoksniuose, atsirandančią dėl savaiminio atomų susitvarkymo.
3. Atliekant elipsometrinio atsako analizę sumodeliuoti GaAsBi bandinių kompleksinę dielektrinę funkciją, atsižvelgiant į anizotropinius efektus žemiau GaAs sugerties krašto.

Pateikiamas darbo aprašymas susideda iš dviejų didesnių dalių.

Pirmoji dalis (§ 1 – § 4) yra kompiliacinio pobūdžio. Joje pateikiami svarbūs teoriniai optikos dalykai – bangų sklidimas aplinkose, poliarizacinės būsenos aprašymo ypatumai, svarbūs elipsometrijoje (§ 1 – § 2), – ir spontaninio atominio CuPt-tipo susitvarkymo ypatumai standartiniuose puslaidininkiniuose III-V junginiuose (§ 3) ir pristatomi bendri bismidų fizikiniai ypatumai (§ 4).

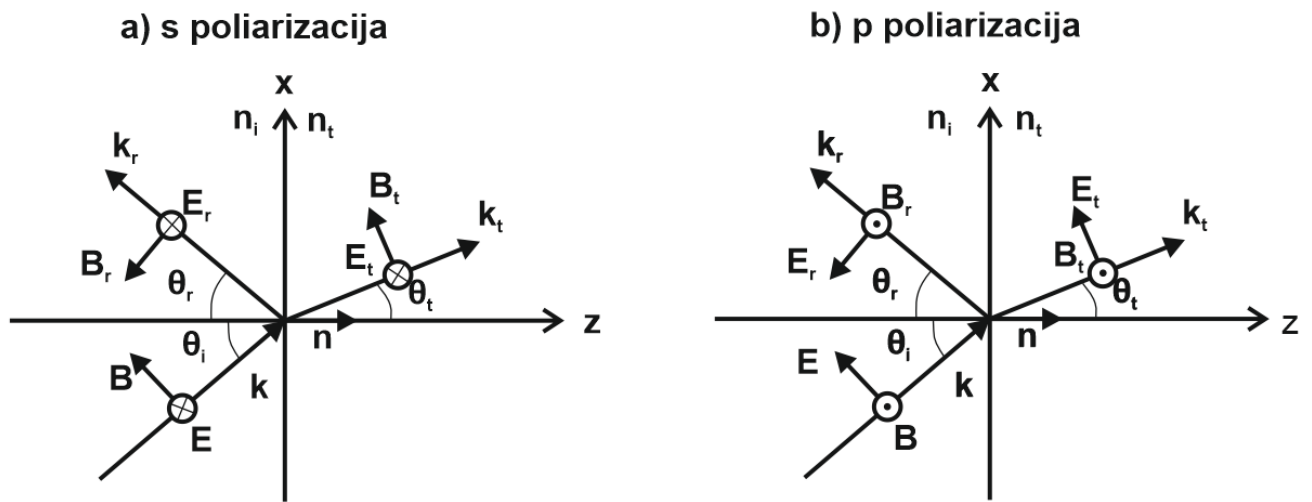
Antroji dalis – originali. Čia aprašoma atliktų matavimų metodika, bandiniai ir pateikiami tyrimų rezultatai.

## TEORINĖ DALIS

### 1. Šviesos poliarizacija

#### 1.1. s ir p poliarizacija

Nuo paviršiaus atsispindėjusi arba jį praėjusi šviesa gali poliarizuotis. Priklausomai nuo elektrinio lauko virpėjimo krypties, išskiriamos dvi poliarizacijos [5]: skersinė elektrinė (s arba TE poliarizacija), kai magnetinis laukas osciliuoja lygiagrečiai kritimo plokštumai, ir skersinė magnetinė (p arba TM poliarizacija), kai elektrinis laukas virpa lygiagrečiai šviesos kritimo plokštumai (1 pav.).



1 pav. Spindulio lūžis ir atspindys esant skirtingoms poliarizacijoms [5]

Kraštinės sąlygos reikalauja, kad elektrinio ir magnetinio laukų komponentės, lygiagrečios paviršiui, medžiagų sandūroje būtų lygios. Todėl p modai kraštinės sąlygos yra:

$$B + B_t = B_r, \quad (1)$$

$$E \cos \theta_i - E_t \cos \theta_r = E_r \cos \theta_t. \quad (2)$$

Medžiagoje, kurios lūžio rodiklis  $n$ , galioja sąryšis:  $E = \frac{c}{n} B$ , todėl galime perrašyti (1) lygtį:

$$n_i(E + E_t) = n_t E_r. \quad (3)$$

Iš šių lygčių galime rasti amplitudės atspindžio koeficientą p poliarizacijai:

$$r_p = \frac{E_t}{E} = \frac{n_t \cos \theta_i - n_i \cos \theta_t}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t}. \quad (4)$$

Analogiškai išreiškiamas amplitudės pralaidumo koeficientas p poliarizacijai:

$$t_p = \frac{E_r}{E} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t} . \quad (5)$$

Kraštinės sąlygos nagrinėjant s poliarizacijos šviesą:

$$E + E_t = E_r . \quad (6)$$

$$-B \cos \theta_i + B_t \cos \theta_r = -B_r \cos \theta_t . \quad (7)$$

Atspindžio ir pralaidumo koeficientai gaunami taip pat, kaip ir p- poliarizacijos atveju:

$$r_s = \frac{E_t}{E} = \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} , \quad (8)$$

$$t_s = \frac{E_r}{E} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} . \quad (9)$$

Šios išraiškos žinomos kaip Frenelio lygtys. Tačiau šios formulės nėra patogios, nes sunku nustatyti kokių kampų lūžta spindulys medžiagoje. Pasinaudojant Snelijaus dėsnio ir trigonometriniu tapatybe  $\sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1$ , perrašome:

$$r_p = \frac{n_{ti}^2 \cos \theta_i - (n_{ti}^2 - \sin^2 \theta_i)^{\frac{1}{2}}}{n_{ti}^2 \cos \theta_i + (n_{ti}^2 - \sin^2 \theta_i)^{\frac{1}{2}}} \quad r_s = \frac{\cos \theta_i - (n_{ti}^2 - \sin^2 \theta_i)^{\frac{1}{2}}}{\cos \theta_i + (n_{ti}^2 - \sin^2 \theta_i)^{\frac{1}{2}}} , \quad (10)$$

$$t_p = \frac{2n_1 n_2 \cos \theta_i}{n_t^2 \cos \theta_i + n_i (n_t^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i)^{\frac{1}{2}}} \quad t_s = \frac{2 \cos \theta_i}{\cos \theta_i + (n_{ti}^2 - \sin^2 \theta_i)^{\frac{1}{2}}} , \quad (11)$$

čia  $n_{ti} = \frac{n_t}{n_i}$  – santykinis lūžio rodiklis.

## 1.2. Stokso parametrai

Stokso parametrai – tai keturi dydžiai, skirti matematiniam optinių sistemų poliarizacijos aprašymui. Jie apibrėžiami skirtingai poliarizuotos šviesos intensyvumais bei išreiškiami formulėmis:

$$S_0 = I_x + I_y , \quad (12.1)$$

$$S_1 = I_x - I_y , \quad (12.2)$$

$$S_2 = I_{+45^\circ} - I_{-45^\circ} , \quad (12.3)$$

$$S_3 = I_R - I_L. \quad (12.4)$$

Čia  $S_0$  – bendras šviesos intensyvumas,  $S_1$  – skirtumas tarp šviesos poliarizuotos x kryptimi ( $I_x$ ) bei y kryptimi ( $I_y$ ) intensyvumų,  $S_2$  – skirtumas tarp  $+45^\circ$  ( $I_{+45^\circ}$ ) ir  $-45^\circ$  ( $I_{-45^\circ}$ ) kampais poliarizuotos šviesos intensyvumų,  $S_3$  – skirtumas tarp apskritiminės dešininės ( $I_R$ ) ir kairinės poliarizacijos šviesos intensyvumų. Taigi,  $S$ - parametrai aprašo skirtumus tarp įvairių poliarizacijos būsenų. Stokso vektoriai įvairioms poliarizacijoms pavaizduoti 1 lentelėje.

1 lentelė. Šviesos poliarizacijų Stokso vektorių pavyzdžiai

Poliarizacijos tipas	Stokso vektorius
Tiesinė poliarizacija lygiagreti x ašiai	$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
Tiesinė poliarizacija lygiagreti y ašiai	$\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
Tiesinė $45^\circ$ kampu orientuota poliarizacija	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}$
Dešininė apskritiminė poliarizacija	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$
Kairinė apskritiminė poliarizacija	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}$
Eliptinė poliarizacija	$\begin{bmatrix} 1 \\ -\cos 2\Psi \\ \sin 2\Psi \cos \Delta \\ -\sin 2\Psi \sin \Delta \end{bmatrix}$
Nepoliarizuota šviesa	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$

Stokso parametrai taip pat gali būti išreikšiami elektrinio lauko amplitudžių sandaugomis. Pasinaudojus formule:

$$I = I_x + I_y = |E_x|^2 + |E_y|^2 = E_x E_x^* + E_y E_y^* , \quad (13)$$

Stokso vektorius išreiškiamas taip:

$$S = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_x E_x^* + E_y E_y^* \\ E_x E_x^* - E_y E_y^* \\ E_x E_y^* + E_y E_x^* \\ i(E_x E_y^* - E_y E_x^*) \end{bmatrix} . \quad (14)$$

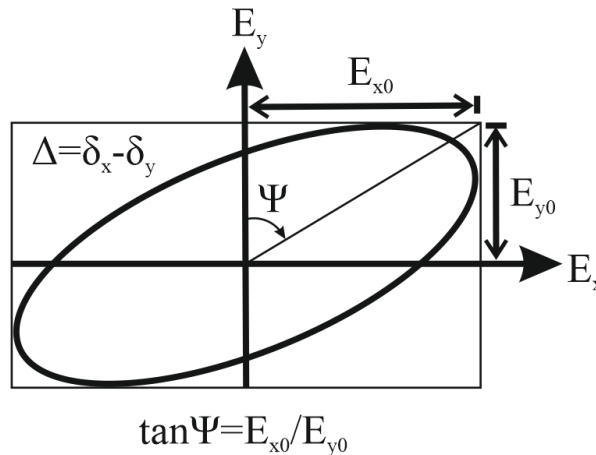
Pasinaudoję kompleksinių skaičių savybėmis, galime perrašyti  $S_2$  ir  $S_3$  išraiškas:

$$S_2 = E_x E_y^* + E_y E_x^* = 2 \operatorname{Re}(E_x E_y^*) = 2 \operatorname{Re}(E_y E_x^*) = 2 E_{x0} E_{y0} \cos \Delta , \quad (15.1)$$

$$S_3 = -2 \operatorname{Im}(E_x E_y^*) = 2 \operatorname{Im}(E_y E_x^*) = -2 E_{x0} E_{y0} \sin \Delta , \quad (15.2)$$

čia  $\Delta = \delta_x - \delta_y$  – fazių skirtumas tarp skirtingų elektrinio lauko komponentių.

Poliarizacija taip pat gali būti atvaizduojama skirtingose koordinačių sistemose. Elipsometrijoje dažniausiai naudojama  $(\psi, \Delta)$  koordinačių sistema (2 pav.).



2 pav. Eliptinės polarizacijos atvaizdavimas  $(\Psi, \Delta)$  koordinačių sistemoje

Iš 2 pav. matyti, kad:

$$E_{x0} = \sin \psi ; E_{y0} = \cos \psi , \quad (16)$$



čia  $E_{x0}^2 + E_{y0}^2 = 1$ . Tuomet įstačius šiuos dydžius į (13-15) lygtis bei pasinaudojus dvigubo kampo formulėmis gauname:

$$S_1 = \sin^2 \psi - \cos^2 \psi = -\cos 2\psi = -N, \quad (17.1)$$

$$S_2 = 2 \sin \psi \cos \psi \cos \Delta = \sin 2\psi \cos \Delta = C, \quad (17.2)$$

$$S_3 = -2 \sin \psi \cos \psi \sin \Delta = -\sin 2\psi \sin \Delta = -S, \quad (17.3)$$

čia  $N, C, S$  elipsometrijoje naudojami žymėjimai. Šioje koordinatinių sistemoje  $S_0 = 1$ , todėl Stokso vektorius vadinamas normuotu.

Kiekvienam Stokso vektoriui privalo galioti lygybė:  $S_0^2 \geq S_1^2 + S_2^2 + S_3^2$ . Poliarizacijos laipsnis  $\beta$  gali būti išreiškiamas kaip šios nelygybės dešinės pusės santykis su kairiąja:

$$\beta = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0}. \quad (18)$$

Visiškai poliarizuotos šviesos atveju šis rodiklis lygus vienetui, o nepoliarizuotos – nuliui, bet koks tarpinis variantas atitinka dalinai poliarizuotą šviesą. Tai ir yra vienas pagrindinių Stokso vektoriaus pranašumų: juo galima aprašyti ne tik pilnai poliarizuotą, bet ir dalinai poliarizuotą šviesą. Stokso vektorius yra tiesiogiai susijęs su eksperimentiškai matuojamais intensyvumais, todėl dažnai naudojamas praktikoje [6]. Nors G. Stoke'as sukūrė šį poliarizacijos atvaizdavimo modelį dar XIX a., tačiau matematinis metodas jomis manipuluoti sukurtas tik po pusės amžiaus, ir tai padarė H. Mueller'is. Nuo to laiko jis tapo neatsiejama eksperimentinės optikos dalimi, ypatingai plačiai pritaikant jį elipsometrijoje.

### 1.3. Mueller'io matricos

Mueller'io matrica yra 4x4 dydžio matrica, turinti 16 komponentų bei susiejanti krintančios ir praėjusios šviesos Stokso vektorius, spinduliuotei sąveikaujant su optine terpe. Matematinė Mueller'io matricos išraiška:

$$\begin{bmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{bmatrix} = \hat{M} \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{00} & M_{01} & M_{02} & M_{03} \\ M_{10} & M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{20} & M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{30} & M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix}, \quad (19)$$

čia Stokso parametrai su apostrofais atitinka medžiagą praėjusios spinduliuotės poliarizacijos, o parametrai be apostrofo kritusios spinduliuotės poliarizaciją. Jeigu tiriama nedepoliarizuojanti sistema, Mueller'io matricos komponentės išreiškiamos per pralaidumo (atspindžio) koeficientus:

$$M_{00} = \frac{1}{2} \left( |t_{pp}|^2 + |t_{ss}|^2 + |t_{sp}|^2 + |t_{ps}|^2 \right), \quad (20.1)$$

$$M_{01} = \frac{1}{2} \left( |t_{pp}|^2 - |t_{ss}|^2 - |t_{sp}|^2 + |t_{ps}|^2 \right), \quad (20.2)$$

$$M_{02} = \operatorname{Re}(t_{pp}t_{sp}^* + t_{ss}^*t_{ps}), \quad (20.3)$$

$$M_{03} = \operatorname{Im}(t_{pp}t_{sp}^* + t_{ss}^*t_{ps}), \quad (20.4)$$

$$M_{10} = \frac{1}{2} \left( |t_{pp}|^2 - |t_{ss}|^2 + |t_{sp}|^2 - |t_{ps}|^2 \right), \quad (20.5)$$

$$M_{11} = \frac{1}{2} \left( |t_{pp}|^2 + |t_{ss}|^2 - |t_{sp}|^2 - |t_{ps}|^2 \right), \quad (20.6)$$

$$M_{12} = \operatorname{Re}(t_{pp}t_{sp}^* - t_{ss}^*t_{ps}), \quad (20.7)$$

$$M_{13} = \operatorname{Im}(t_{pp}t_{sp}^* - t_{ss}^*t_{ps}), \quad (20.8)$$

$$M_{20} = \operatorname{Re}(t_{pp}t_{ps}^* + t_{ss}^*t_{sp}), \quad (20.9)$$

$$M_{21} = \operatorname{Im}(t_{pp}t_{ps}^* + t_{ss}^*t_{sp}), \quad (20.10)$$

$$M_{22} = \operatorname{Re}(t_{pp}t_{ss}^* + t_{ps}^*t_{sp}), \quad (20.11)$$

$$M_{23} = \operatorname{Im}(t_{pp}t_{ss}^* - t_{ps}^*t_{sp}), \quad (20.12)$$

$$M_{30} = -\operatorname{Im}(t_{pp}t_{ps}^* + t_{ss}^*t_{sp}), \quad (20.13)$$

$$M_{31} = -\operatorname{Im}(t_{pp}t_{ps}^* - t_{ss}^*t_{sp}), \quad (20.14)$$

$$M_{32} = -\operatorname{Im}(t_{pp}t_{ss}^* + t_{ps}^*t_{sp}), \quad (20.15)$$

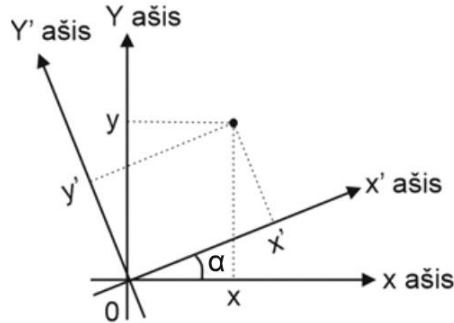
$$M_{33} = \operatorname{Re}(t_{pp}t_{ss}^* - t_{ps}^*t_{sp}). \quad (20.16)$$

Jeigu šviesa sklinda per  $m$  skaičių poliarizuojančių elementų, visos sistemos Mueller'io matricai galioja atskirų optinių elementų matricų sandaugos taisyklė:

$$S' = \widehat{M}_m \cdots \widehat{M}_2 \widehat{M}_1 S.$$

Pasinaudojus anksčiau aprašytais  $N, C, S$  parametrais, Mueller'io matricą izotropiniams bandiniams galime užrašyti pavidalu:

$$M = \begin{bmatrix} 1 & -N & 0 & 0 \\ -N & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C & S \\ 0 & 0 & -S & C \end{bmatrix}. \quad (21)$$



3 pav. Koordinačių transformacijos schema

Elipsometriniuose matavimuose optiniai komponentai dažnai būna orientuoti tam tikru kampu  $x$  ir  $y$  ašių atžvilgiu. Norint supaprastinti skaičiavimus,  $x$  ir  $y$  koordinačių sistema pasukama taip, kad ji sutaptų su optinių komponentų koordinatėmis (3 pav.). Koordinačių pasukimo operacija per Mueller'io matricą išreiškiama taip:

$$R_\alpha = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\alpha & \sin 2\alpha & 0 \\ 0 & -\sin 2\alpha & \cos 2\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (22)$$

čia  $\alpha$  – kampas tarp Dekarto koordinačių sistemų. Teigiamas kampas reiškia pasukimą prieš laikrodžio rodyklę (žiūrint spindulio sklaidimo kryptimi), o neigiamas – priešingai. Norint užrašyti pasukto optinio elemento Mueller'io matricą, naudojama formulė:

$$M_\alpha = R(-\alpha)MR(\alpha), \quad (23)$$

čia  $M_\alpha$  –  $\alpha$  kampu pasukto elemento Mueller'io matrica.

Įvairių optinių elementų Mueller'io matricos pateikiamos 2 lentelėje.

2 lentelė. Optinių komponentų Jones' o ir Mueller' io matricų pavyzdžiai

Optinis elementas	Jones' o matrica	Mueller' io matrica
Horizontalus tiesinis poliarizatorius	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
Vertikalus tiesinis poliarizatorius	$\begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
Tiesinis poliarizatorius orientuotas $+45^\circ$	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
Ketvirčio bangos ilgio plokštelė, greitoji ašis horizontali	$e^{i\pi/4} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$
Apskritiminis dešininis poliarizatorius	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & i \\ -i & 1 \end{bmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

#### 1.4. Jones' o matricos

Kitas metodas, dažnai naudojamas matematiškai aprašant poliarizacijos būseną, – Jones' o matrica. Jo privalumas prieš tai minėtas Mueller' io matricas yra galimybė aprašyti koherentinius spindulius nepametant informacijos apie jų fazę. Tačiau pagrindinis trūkumas – aprašomos tik pilnai poliarizuotos bangos. Jones' o vektorius apibūdinamas elektrinio lauko vektoriais svyruojančiais x ir y kryptimis:

$$\vec{E}(z, t) = \begin{bmatrix} E_{x0} e^{i(\omega t - qz + \delta_x)} \\ E_{y0} e^{i(\omega t - qz + \delta_y)} \end{bmatrix} = e^{i(\omega t - Kz)} \begin{bmatrix} E_{x0} e^{i\delta_x} \\ E_{y0} e^{i\delta_y} \end{bmatrix}. \quad (24)$$

Bendroju atveju eksponentinis narys prieš matricą nerašomas. Kadangi optiniuose matavimuose, įskaitant elipsometriją, mus domina tik santykinis amplitudės arba fazės pokytis, Jones' o vektoriai užrašomi normuoti. Tokiu atveju tiesinės poliarizacijos Jones' o vektoriai išreiškiami taip:

$$E_{tiesin\acute{e},x} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}; E_{tiesin\acute{e},y} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}; E_{+45^\circ} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (25)$$

Apskritiminės poliarizacijos išraiška:

$$E_R = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}; E_L = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}. \quad (26)$$

Kaip ir Mueller'io matricų atveju svarbi operacija – koordinatų pasukimas. Jones'o matricos operatorius atitinkantis šį veiksmą:

$$R_\alpha = \begin{bmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix}. \quad (27)$$

Įvairių optinių komponentų Jones'o matricos pavaizduotos 2 lentelėje.

Visas Jones'o matricas galima transformuoti į Mueller'io matricas, tačiau tokiu atveju prarandama informacija apie fazę tarp skirtingų poliarizacijų. Bet ne visų optinių komponentų Mueller'io matricas galima transformuoti į Jones'o matricas. Pagrindinis reikalavimas – tokie optiniai komponentai privalo nekeisti spinduliuotės poliarizacijos laipsnio, t.y. būti nedepoliarizuojantys. Galiojant tokiai sąlygai Mueller'io matrica vadinama Mueller'io-Jones'o matrica.

Anizotropinio bandinio Jones'o matrica užrašoma tokiu pavidalu:

$$J_{ani} = \begin{bmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{bmatrix}, \quad (28)$$

čia  $r_{pp,ss,ps,sp}$  – kompleksiniai Frenelio atspindžio koeficientai skirtingoms poliarizacijoms. Tokia 2x2 Jones'o kompleksinė matrica gali būti transformuojama į 4x4 realią Mueller'io matricą pasinaudojus šia formule:

$$M = T(J \otimes J^*)T^{-1}, \quad (29)$$

čia  $T = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & -i & i & 0 \end{bmatrix}$ ,  $\otimes$  - Kroneckerio matricų sandauga (angl. Kronecker product). Tik septyni

iš 16 Mueller'io-Jones'o matricos elementų yra nepriklausomi. Kaip ir Mueller'io matricos, šis matematinis metodas yra dažnai taikomas elipsometrijoje ir pasinaudojant juo galima išmatuoti/apskaičiuoti įvairius fizikinius medžiagų parametrus.

## 2. Šviesos sklidimas izotropinėmis ir anizotropinėmis terpėmis

### 2.1. Medžiagų optinių savybių parametrai

Šviesos sklidimo izotropinėje terpe aprašymas pradodamas nuo Maksvelo lygčių:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_{i\text{šor}}, \quad (30.1)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (30.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (30.3)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J}_{\text{laid}} + \vec{J}_{\text{išor}} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (30.4)$$

čia  $\vec{D}$  – elektrinė indukcija,  $\vec{E}$  – elektrinis lauko stipris,  $\vec{B}$  – magnetinė indukcija,  $\vec{H}$  – magnetinio lauko stipris. Optinės medžiagų savybės aprašomos šiomis lygtimis:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_{e,r} \vec{E}, \quad (31)$$

$$\vec{M} = \chi_{m,r} \vec{H}, \quad (32)$$

$$\vec{J}_{\text{laid}} = 4\pi\epsilon_0\sigma_r \vec{E}, \quad (33)$$

čia  $\chi_{e,r}$  ir  $\chi_{m,r}$  yra elektrinės bei magnetinės jutos realios dalys,  $\sigma_r$  – laidumo realioji dalis,  $\vec{M}$  – įmagnetėjimas,  $\vec{P}$  – elektrinė poliarizacija. Vietoje jautrių gali būti naudojami ir kiti dydžiai, pavyzdžiui, dielektrinė ir magnetinė skvarbos:  $\epsilon_r = 1 + \chi_{e,r}$  bei  $\mu_r = 1 + \chi_{m,r}$ . Šie parametrai susieja išorinius laukus su laukais esančiais medžiagoje:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}, \quad (34)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H}. \quad (35)$$

Šiame darbe nagrinėjama puslaidininkinė neferomagnetinė medžiaga, todėl  $\chi_{m,r} = 0$ ,  $\mu_r = 1$ . Taigi, padarę prielaidą, kad nagrinėjamoje sistemoje nėra išorinių krūvių ir srovių, įstatome (31)-(33) išraiškas į Maksvelo lygtis bei perrašome jas:

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0, \quad (36.1)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (36.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (36.3)$$

$$\nabla \times \vec{B} = \frac{\epsilon_r}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma_r}{c^2} \vec{E}. \quad (36.4)$$

(36.4) lygtis įstatoma į (36.2) ir gaunama bangos lygtis elektriniam laukui:

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{\epsilon_r}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma_r}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}. \quad (37)$$

Šios lygties sprendinys yra skersinės plokščiosios bangos, apibūdinančios šviesos sklidimą terpėje, kurios savybes aprašo du dydžiai:  $\epsilon_r$  ir  $\sigma_r$ . Lygties sprendiniai, išreikšti kompleksine harmonine forma:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp[i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)], \quad (38)$$

čia  $\vec{q}$  – kompleksinis banginis vektorius, kuris yra statmenas elektrinio lauko amplitudės vektoriui  $\vec{E}_0$  ir kurio modulis apibrėžiamas formule:

$$q^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \left[ \epsilon_r + i \left( \frac{4\pi\sigma_r}{\omega} \right) \right] = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 N^2. \quad (39)$$

Čia įvedamas dar vienas svarbus medžiagą apibūdinantis dydis – kompleksinis lūžio rodiklis  $N$ :

$$N = n + i\kappa = \left[ \epsilon_r + i \left( \frac{4\pi\sigma_r}{\omega} \right) \right], \quad (40)$$

čia  $n$  – realioji lūžio rodiklio dalis,  $\kappa$  – ekstinkcijos koeficientas arba menamoji lūžio rodiklio dalis. Pasinaudojant šiais medžiagos parametrais, bangos lygties sprendinys (38) gali būti perrašomas:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp\left(-\frac{\omega\kappa z}{c}\right) \exp\left[i\left(\frac{\omega n z}{c} - \omega t\right)\right]. \quad (41)$$

Užrašant šį sprendinį taikoma prielaida, kad banginis vektorius  $\vec{q}$  yra lygiagretus  $z$  ašiai, o elektrinis laukas svyruoja  $x$ - $y$  plokštumoje. Tuomet spinduliuotės intensyvumas išreiškiamas tokia formule:

$$I(z) = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r v_p}{2} E_0^2 \exp\left(-\frac{2\omega\kappa z}{c}\right), \quad (42)$$

čia  $v_p = c/n$ , t.y. fazinis bangos greitis. Iš Buger'io-Lambert'o sugerties dėsnio žinoma, kad

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha z), \quad (43)$$

Todėl

$$\alpha = \frac{2\omega\kappa}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}, \quad (44)$$

čia  $\alpha$  – sugerties koeficientas.

Be kompleksinio lūžio rodiklio, medžiagos makroskopinėms optinėms savybėms apibūdinti dažnai naudojama kompleksinė dielektrinė funkcija  $\varepsilon$ , kuri yra apibrėžiama formule:

$$\varepsilon = N^2 = \varepsilon_r + i \frac{4\pi\sigma_r}{\omega}. \quad (45)$$

Dielektrinės funkcijos reali ir menama dalys yra susietos su realia ir menama kompleksinio lūžio rodiklio dalimis sąryšiais

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_r = n^2 - \kappa^2, \quad (46.1)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{4\pi\sigma_r}{\omega} = 2n\kappa. \quad (46.2)$$

Eksperimentiškai kompleksinis lūžio rodiklis  $N$  kietuosiuose kūnuose gali būti nustatomas pasinaudojant (41)-(43) formulėmis bei matuojant intensyvumo pokytį ir fazių poslinkį tarp atraminės ir bandinį praėjusios spinduliuotės. Tačiau tokiu būdu didžiausia nustatoma sugerties koeficiento vertė siektų  $\alpha \sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ , bandiniams kurių storis  $d \sim 0,1 \text{ cm}$  [7]. Todėl medžiagų optinių savybių nustatymui plačioje spektrinėje srityje dažniausiai pasitelkiama spektroskopinė elipsometrija (žr. 5 poskyrį).

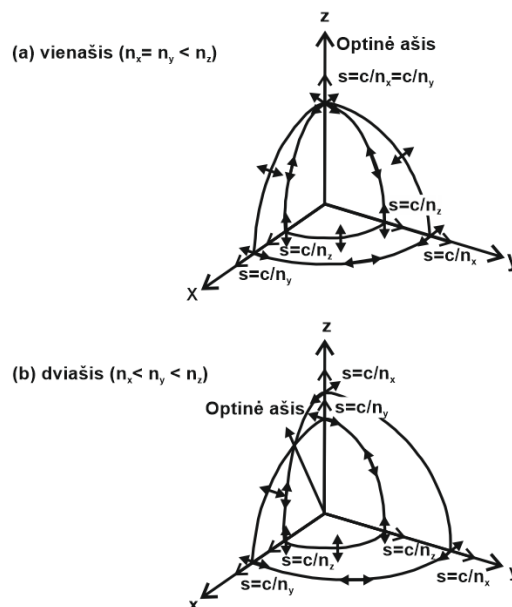
## 2.2. Anizotropinės medžiagos ir dielektrinis tenzorius

Praeitame skyriuje buvo nagrinėjamos izotropinės medžiagos, kurių savybės nepriklauso nuo veikimo krypties. Tačiau egzistuoja daug optiškai anizotropinių medžiagų, kurių dielektrinė funkcija priklauso nuo šviesos sklidimo krypties. Spinduliuotei sklindant tokia terpe gali pasireikšti tokie efektai kaip tiesinis arba apskritiminis dvilūžis ir dichrozimas. Tiesinio dvilūžio efektas pasireiškia tuomet, kai dvi bangos su identiškais banginiais vektoriais  $\vec{q}$ , tačiau su statmenomis viena kitai tiesinėmis poliarizacijomis, sklinda anizotropine terpe. Tuomet jos jaučia skirtingus lūžio rodiklius  $n_1$  ir  $n_2$  ir dėl šios priežasties skiriasi bangų faziniai greičiai  $s_1$  ir  $s_2$ . Apskritiminio dvilūžio atveju efektas identiškas, tik bangos poliarizuotos ne tiesiškai, o apskritimiškai ir lūžio rodikliai skiriasi kairinei ir dešininei poliarizacijoms. Šis reiškinys dažniausiai stebimas medžiagose, kuriose vyrauja spiralinės



mikrostruktūros. Kartu su šiuo efektu gali pasireikšti ir dichroizmas, t.y. skirtumas tarp ekstinkcijos koeficientų  $\kappa_1$  ir  $\kappa_2$ , atitinkančių skirtingų poliarizacijų komponentes.

Kompleksiniai lūžio rodikliai anizotropinėse terpėse gali būti išreikšiami rinkiniais  $(N_x, N_y, N_z)$ , atitinkančiais optines konstantas x, y ir z kryptimis. Čia  $N_x = n_x - ik_x, N_y = n_y - ik_y, N_z = n_z - ik_z$ . Koordinačių sistemos ašys pasirenkamos taip, kad  $n_x < n_y < n_z$ . Taikant šiuos žymėjimus, anizotropinės medžiagos gali būti išskiriamos į du tipus: vienašes ( $n_x = n_y \neq n_z$ ) ir dviašes ( $n_x \neq n_y \neq n_z$ ). 4 pav. vaizduojama kaip šviesa sklinda vienaše (a) ir dviaše (b) anizotropine terpe. Svarbu atkreipti dėmesį, kad anizotropinėse medžiagose šviesos sklidimo greitis priklauso nuo elektrinio lauko osciliacijų krypties arba kitaip tariant nuo šviesos poliarizacijos. Pavyzdžiui, šviesai sklindant x kryptimi, banga, poliarizuota lygiagrečiai y kryptčiai, sklis greičiu  $s = c/n_y$ , o z poliarizacijos bangos sklidimo greitis  $s = c/n_z$ . Tai jau anksčiau minėtas dvilūžio reiškinys. 4 pav. (a) vienašėje medžiagoje šviesai sklindant z kryptimi jos sklidimo greitis nepriklauso nuo elektrinio lauko osciliacijos krypties, todėl z ašis yra vadinama optine ašimi. Spindulys, kurio poliarizacija yra statmena optinei ašiai vadinamas paprastuoju (angl. ordinary), o jeigu poliarizacija lygiagreti optinei ašiai – nepaprastuoju (angl. extraordinary). Tuo tarpu dviašiuose kristaluose egzistuoja dvi optinės ašys, kurios bendru atveju nesutampa su kristalografinėmis kryptimis.



4 pav. Šviesos sklidimas (a) vienaše ir (b) dviaše terpe. Paveiksle  $c$  atitinka šviesos greitį vakuume, o  $s$  – šviesos greitį anizotropinėje medžiagoje

Skaliarinė dielektrinė funkcija, izotropiniuose kūnuose aprašoma (55) lygtimi, anizotropinėse aplinkose virsta antrojo rango tenzoriumi:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \bar{\varepsilon}_r \vec{E}, \quad (47)$$

$$D_i = \varepsilon_0 \varepsilon_{rij} E_j, \quad (48)$$

$$\bar{\varepsilon}_r = \varepsilon_{rij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{r11} & \varepsilon_{r12} & \varepsilon_{r13} \\ \varepsilon_{r21} & \varepsilon_{r22} & \varepsilon_{r23} \\ \varepsilon_{r31} & \varepsilon_{r32} & \varepsilon_{r33} \end{pmatrix}. \quad (49)$$

Terpės, kuri nesugeria spinduliuotės, dielektrinis tenzorius yra simetrinis, t.y.  $\varepsilon_{rij} = \varepsilon_{rji}$ , todėl įmanoma parinkti tokią koordinačių sistemą, kad ši matrica būtų diagonali, o koordinačių ašys (xyz) atitiktų dielektrinio tenzorius pagrindines ašis. Ortorombiniuose arba aukštesnės simetrijos klasės kristaluose pagrindinės dielektrinio tenzorius ašys sutampa su kristalo simetrijos ašimis, todėl žinant tokio kristalo orientaciją, žinoma ir dielektrinių ašių orientacija. Kita vertus, triklininės simetrijos kristaluose dielektrinio tenzorius ašys nesutampa su kristalo simetrijos ašimi, todėl net ir žinant kristalo orientaciją, dielektrinio tenzorius orientacija nėra žinoma. Todėl norint jį aprašyti, būtina žinoti šešis dydžius  $\varepsilon_{rij}$ , ( $i, j = 1, 2, 3$ ) bei koordinačių sistemos orientaciją. Platesnė informacija apie nepriklausomų parametų skaičių, kuris yra reikalingas norint aprašyti dielektrinį tenzorių skirtingų simetrijos klasių kristaluose, pateikiamas 3- ioje lentelėje.

3 lentelė. Kristalų simetrijos klasės ir nuo jų priklausančios savybės

Simetrijos klasės ir taškinės grupės	Para- metrų skaičius	Lūžio rodiklio elipsoido forma ir orientacija	Kristalo tipas, pagrindinių ašių orientacija	Dielektrinis tenzorius
Triklininė ( $1, \bar{1}$ )	6	Elipsoidas, pagrindinių ašių kryptys nežinomos	Dviašis, optinės ašies orientacija nežinoma	$\varepsilon_x$ 0   0 0 $\varepsilon_y$ 0 0   0 $\varepsilon_z$
Monoklininė ( $2, m, 2/m$ )	4	Elipsoidas, viena ašis $\parallel y$ , kitos $\perp y$ , bet kryptys nežinomos	Dviašis, optinė ašis $\parallel$ arba $\perp y$	

Ortorombinė ( $2mm, 222, mmm$ )	3	Elipsoidas, pagrindinės ašys sutampa su $x, y, z$	Dviašis, optinė ašis $\parallel$ $xy, xz$ arba $yz$	$\varepsilon_x$ 0 0 0 $\varepsilon_y$ 0 0 0 $\varepsilon_z$
Trigoninė ( $3, \bar{3}, 3m, 32, \bar{3}m$ )	2	Sferoidas, unikali ašis $\parallel z$	Vienašis, optinė ašis $\parallel$ $z$	$\varepsilon_x$ 0 0 0 $\varepsilon_x$ 0 0 0 $\varepsilon_z$
Tetragoninė ( $4, \bar{4}, 4/m, 4mm, \bar{4}2m, 422, 4/mmm$ )	2	Sferoidas, unikali ašis $\parallel z$	Vienašis, optinė ašis $\parallel$ $z$	
Heksagoninė ( $6, \bar{6}, 6/m, 6m2, 622, 6mm, 6/mmm$ )	2	Sferoidas, unikali ašis $\parallel z$	Vienašis, optinė ašis $\parallel$ $z$	
Kubinė ( $23, m\bar{3}, \bar{4}3m, 432, m\bar{3}m$ )	1	Sfera	Izotropinis	$\varepsilon$ 0 0 0 $\varepsilon$ 0 0 0 $\varepsilon$

### 2.3. Lūžio rodiklių elipsoidas

Šviesos sklidimui anizotropine terpe aprašyti dažnai yra naudojamas lūžio rodiklio elipsoidas. Iš elektromagnetinės teorijos žinoma, kad elektrinio lauko energijas tankis išreiškiamas formule

$$U_E = \frac{1}{2} \vec{E} \vec{D}. \quad (50)$$

Pasinaudojant lygtimi  $\vec{E} = \vec{D}/(\varepsilon_0 \varepsilon_r)$  perrašome:

$$U_E = \frac{1}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r} \vec{D} \vec{D} = \frac{1}{2\varepsilon_0} \left( \frac{D_x^2}{\varepsilon_x} + \frac{D_y^2}{\varepsilon_y} + \frac{D_z^2}{\varepsilon_z} \right). \quad (51)$$

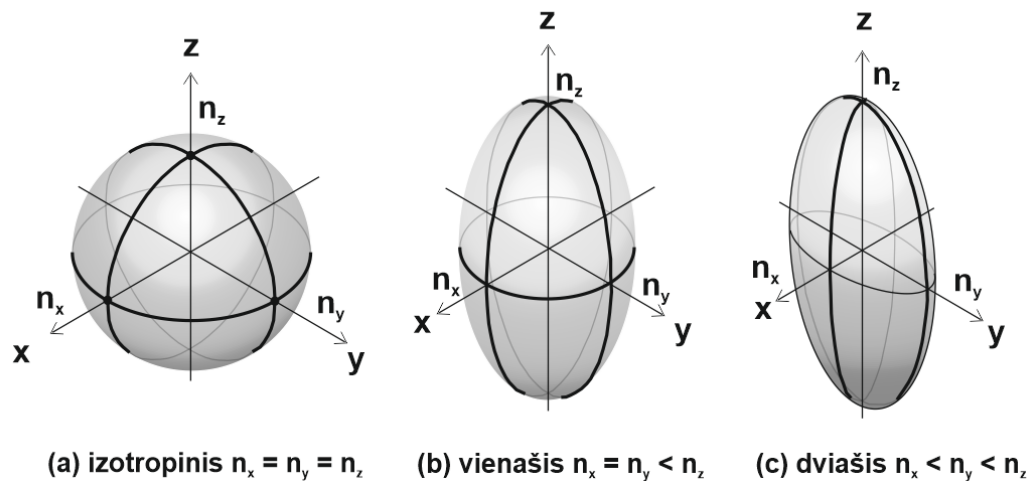
Pažymėjus  $x = D_x/\sqrt{2\varepsilon_0 U_E}$ ,  $y = D_y/\sqrt{2\varepsilon_0 U_E}$ ,  $z = D_z/\sqrt{2\varepsilon_0 U_E}$  išvedama trimačio elipsoido lygtis  $xyz$  koordinatėse

$$\frac{x^2}{\varepsilon_x} + \frac{y^2}{\varepsilon_y} + \frac{z^2}{\varepsilon_z} = 1. \quad (52)$$

Šio elipsoido pusašiai atitinka dielektrines funkcijas  $xyz$  kryptimis, kurios vadinamos pagrindinėmis ašimis. Šis elipsoidas taip pat yra vadinamas lūžio rodiklio elipsoidu ir yra naudojamas sistemiškam

šviesos sklidimo anizotropine terpe aprašymui. Dydžiai  $\varepsilon_x$ ,  $\varepsilon_y$ ,  $\varepsilon_z$  ir  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$  atitinkamai vadinami pagrindinėmis dielektrinėmis konstantomis ir pagrindiniais lūžio rodikliais.

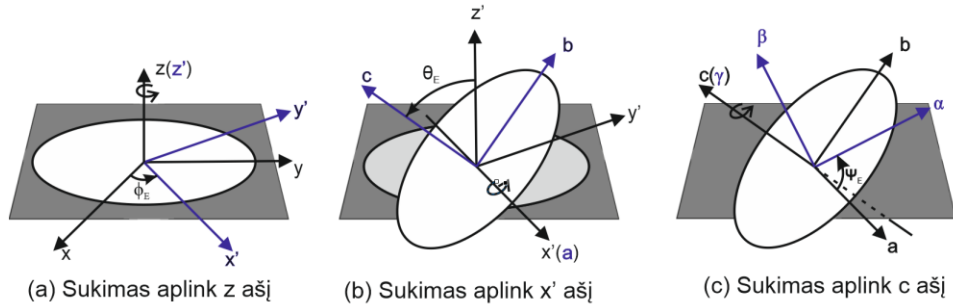
5 pav. vaizduojami izotropinių, vienašių ir dviašių anizotropinių medžiagų lūžio rodiklio elipsoidai. Kadangi izotropinių medžiagų lūžio rodikliai nepriklauso nuo spinduliuotės krypties, tokios medžiagos lūžio rodiklio elipsoidas yra tiesiog sfera. Vienašių anizotropinių medžiagų lūžio rodiklio elipsoidas kartu yra ir sferoidas, nes du jo pusašiai yra identiški. Todėl šio elipsoido skersinis pjūvis  $xy$  plokštumoje yra apskritimas. O dviašių anizotropinių medžiagų visi elipsoido pusašiai yra skirtingi.



5 pav. Lūžio rodiklio elipsoidai: (a) izotropinėje medžiagoje, (b) vienašėje anizotropinėje medžiagoje, (c) dviašėje anizotropinėje medžiagoje

Iki šiol aptarti atvejai apsiribojo sąlygomis, kai pagrindinės elipsoido optinės ašys sutampa su kristalofizikinės  $xyz$  koordinačių sistemos ašimis. Tačiau pasitaiko atvejų, kai sutapatinti šių ašių nėra galimybės, todėl norint rasti pagrindines optines konstantas reikia atlikti matematinę koordinačių transformaciją. Taigi, tam, kad koordinačių sistema būtų pakeičiama iš  $(x, y, z)$  (koordinačių ašys nesutampa su elipsoido orientacija) į  $(\alpha, \beta, \gamma)$  (koordinačių ašys atitinkančios elipsoido orientaciją), naudojamos trys Euler'io kampais  $(\Phi_E, \theta_E, \psi_E)$ .  $\Phi_E$  kampas atitinka  $xy$  plokštumos pasukimą aplink  $z$  ašį, koordinatės transformuojamos iš  $(x, y, z)$  į  $(x', y', z')$  sistemą 6 pav. (a).  $\theta_E$  kampas keičia koordinačių sistemą iš  $(x', y', z')$  į  $(a, b, c)$ , pasukant sistemą aplink  $x'$  ašį 6 pav. (b). Ir trečiasis pasukimas vyksta aplink  $c$  ašį – koordinačių sistema pakeičiama iš  $(a, b, c)$  į  $(\alpha, \beta, \gamma)$  6 pav. (c). Matematiškai koordinačių pasukimo operatorius  $A$  išreiškiamas matricų sandauga:

$$A = \begin{bmatrix} \cos \psi_E & \sin \psi_E & 0 \\ -\sin \psi_E & \cos \psi_E & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta_E & \sin \theta_E \\ 0 & -\sin \theta_E & \cos \theta_E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \Phi_E & \sin \Phi_E & 0 \\ -\sin \Phi_E & \cos \Phi_E & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (53)$$

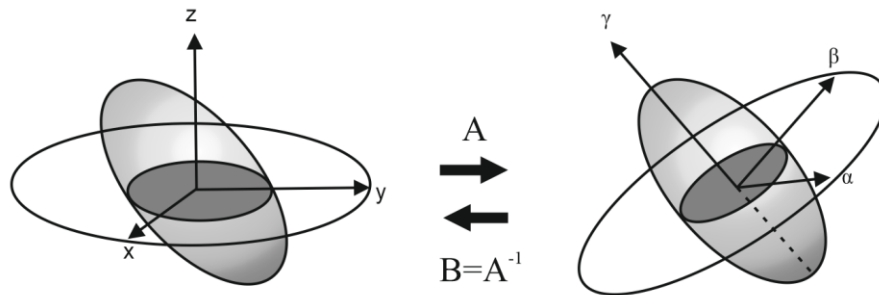


6 pav. Koordinačių sistemos keitimas naudojant Euler'io kampus

Tačiau elipsometrijoje matavimai yra apibrėžti  $(x, y, z)$  sistemoje. Tad modeliuojant atsaką naudojamos  $(\alpha, \beta, \gamma)$  koordinatės, kurios naudojant Euler'io kampus transformuojamos į  $(x, y, z)$  (7 pav.) ir tuomet tarpusavyje lyginami eksperimentiniai ir modeliavimo rezultatai. Todėl reikalinga atvirkštinė matrica prieš tai minėtam operatoriui,  $B = A^{-1}$ . Kadangi tenzorius  $Q$  pasukimas naudojantis operatoriumi  $M$  išreiškiamas formule  $MQM^{-1}$ , dielektrinis tenzorius pasirinktinai orientuotoje  $(x, y, z)$  koordinačių sistemoje išreiškiamas:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} = B \begin{pmatrix} \varepsilon_\alpha & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_\beta & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_\gamma \end{pmatrix} B^{-1}, \quad (54)$$

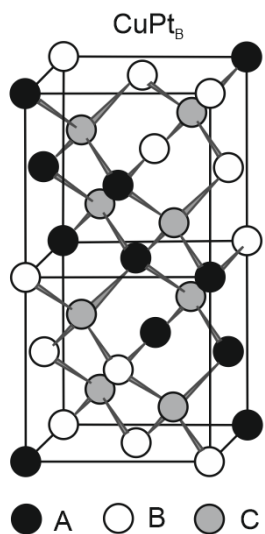
čia  $\varepsilon_\alpha, \varepsilon_\beta, \varepsilon_\gamma$  pagrindinės dielektrinės konstantos  $(\alpha, \beta, \gamma)$  sistemoje. Jeigu visi Euler'io kampai būtų lygūs nuliui, tuomet  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_\alpha, \varepsilon_{yy} = \varepsilon_\beta, \varepsilon_{zz} = \varepsilon_\gamma$ .



7 pav. Transformacija tarp  $(x, y, z)$  ir  $(\alpha, \beta, \gamma)$  koordinačių sistemų

### 3. Spontanis atomų susitvarkymas III-V puslaidininkiniuose junginiuose

Spontanis atominis susitvarkymas puslaidininkiniuose junginiuose buvo atskleistas epitaksiškai tam tikromis sąlygomis auginant trinarius III-V grupės elementų junginius [8]. Vienas iš dažniausiai aptinkamų atominio susitvarkymo rūšių trinaruose  $A_{1-x}B_xC$  arba  $AB_{1-x}C_x$  puslaidininkių junginiuose –  $CuPt_B$  tipo susitvarkymas. Išskirtinė šio susitvarkymo savybė – A ir B (B ir C) grupės elementų išsidėstymas praturtintomis plokštumomis, atitinkančioms  $[\bar{1}11]$  (vadinama  $B_+$ ) arba  $[1\bar{1}1]$  ( $B_-$ ) kryptis (8 pav.).

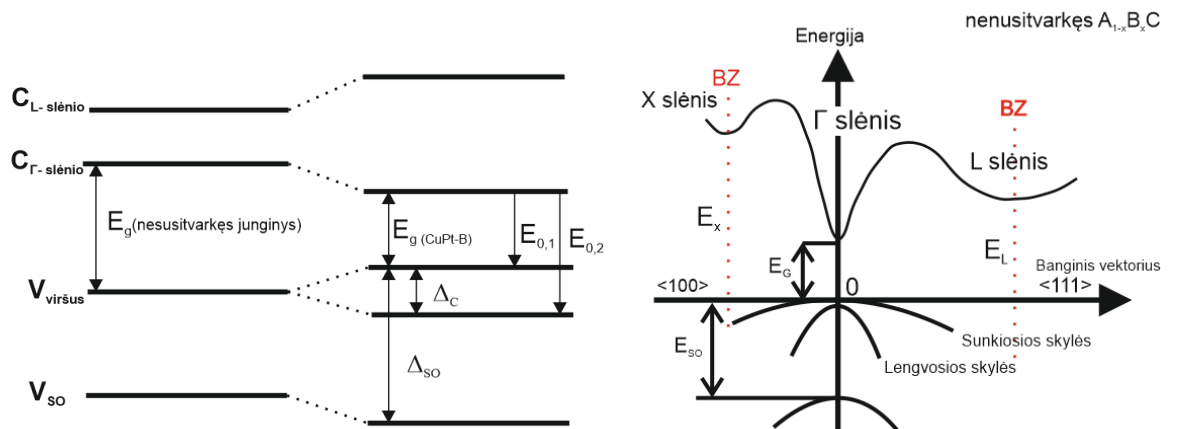


8 pav.  $CuPt_B$  tipo susitvarkymas  $A_{1-x}B_xC$  III-V grupės junginyje [8]

$CuPt_B$  tipo susitvarkymas atrastas XX a. 9 dešimtmetyje, kuomet tiriant  $Ga_{0,5}In_{0,5}P$  junginius pastebėta, kad šios medžiagos pagrindu pagaminto lazerinio diodo emisijos energija kambario temperatūroje sumažėjo iki 1,85 eV, vietoj įprastinės 1,91-1,92 eV vertės [9, 10]. Šis efektas tuomet įvardintas kaip draustinių energijų tarpo anomalija. Iki tol buvo manoma, kad III-V grupės puslaidininkinių junginių atomai atsitiktinai išsidėsto paviršiaus centruotose kubinėse (fcc) subgardelėse ir tokios medžiagos draustinių energijų tarpas priklauso tik nuo junginio sąstato ( $x$ ) [8]. Atlikus išsamesnius tyrimus paaiškėjo, kad  $Ga_{0,5}In_{0,5}P$  struktūra sudaryta iš supergardelės susidedančios iš In ir Ga praturtintų plokštumų atitinkančių  $[\bar{1}11]$  arba  $[1\bar{1}1]$  kryptis [11]. Įvestas svarbus parametras – susitvarkymo laipsnis  $\eta$ , nuo kurio priklauso junginio savybės [11, 12]. Susitvarkymo laipsnis apskaičiuojamas kaip V (arba III) grupės elementų koncentracijų skirtumas tarp gretimų plokštumų  $CuPt_B$  supergardelėje [13]. Vienas iš pirmųjų darbų, pademonstravusių susitvarkymo laipsnio įtaką draustinių energijos juostų tarpui, buvo Suzuki 1988 m. straipsnis [12]. Skirtingomis sąlygomis MOCVD

metodu užaugintų dviejų  $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}$  bandinių fotoluminescencijos energijos vertės skyrėsi 54 meV. Nors fotoluminescencijos energijos ne visada galima tapatinti su draustinių energijų tarpu, kiti matavimai parodė, kad  $E_g$  pokytis yra nulemtas ne junginių koncentracijos, fazių atsiskyrimo ar rekombinacijos, o  $\text{CuPt}_B$  tipo išsidėstymo [12].

Tiek teoriniai, tiek eksperimentiniai skaičiavimai rodo atvirkštinę priklausomybę tarp draustinių energijų tarpo ir tvarkos parametro [8]. 9 pav. iliustruoja  $\text{CuPt}_B$  išsidėstymo poveikį draustinių energijų tarpui.



9 pav. Juostinė diagrama ir energijos lygmenų schema nesusitvarkiusiame bei susitvarkiusiame  $\text{CuPt}_B$  tipo tvarka junginyje [8]

Dešinėje pusėje pateikta nesusitvarkiusio junginio juostinė diagrama. Įvykus  $\text{CuPt}_B$  tipo susitvarkymui,  $[\bar{1}11]$  kryptimi atsiranda dvigubo periodiškumo kristalinis laukas ir gardelės konstanta šia kryptimi padvigubėja. Tai lemia, kad Brillouin'o zonos L taškas yra redukuojamas į  $\Gamma$  tašką. Dėl laidumo juostose esančių elektronų tarpusavio stūmos  $C_{\Gamma}$ -slėnio yra pastumiama žemyn, o  $C_L$ -slėnio aukštyn. Dėl tos pačios gardelės konstantos padvigubėjimo priežasties,  $\text{CuPt}_B$  tipo susitvarkymas  $\Delta_c$  dydžio energijos tarpu išskiria valentinės juostos viršaus lengvųjų ir sunkiųjų skylių išsigimimą. Kitaip šis reiškinys dar vadinamas kristalinio lauko suskilimu. Taip pat išauga ir sukinio orbitinio suskilimo energija. Šie efektai ir lemia draustinių energijų tarpo mažėjimą įvykus  $\text{CuPt}_B$  tipo susitvarkymui.

Kitas efektas, sąlygojamas lengvųjų ir sunkiųjų skylių juostų atsiskyrimo, yra optinė anizotropija. 9 pav.  $E_{0,1}$  ir  $E_{0,2}$  raidėmis energijos lygmenų schemeje pažymėti optiniai šuoliai tampa selektyvūs poliarizacijai. Kadangi  $\text{CuPt}_B$  susitvarkiusiuose III-V grupės trinariuose junginiuose taškinė kubinė simetrija keičiasi į trigoninę  $C_{3v}$ , junginys tampa optiškai vienašiu [14]. Ir tai lemia anizotropijos

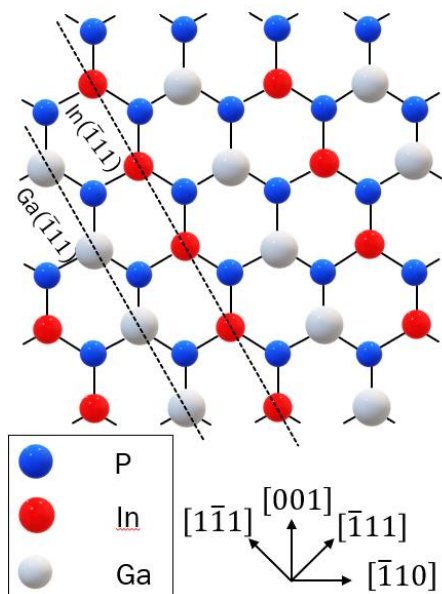
atsiradimą III-V grupės trinariuose susitvarkiusiuose junginiuose. Dielektrinio tenzoriaus nepaprastoji ašis nukreipta lygiagrečiai susitvarkymo  $[1\bar{1}1]$  kryptims, kuri paviršiaus normalės atžilgiu palinkusi kampas  $\theta = \arccos(1/\sqrt{3}) \sim 54,7^\circ$  [13, 14].

CuPt susitvarkymas buvo stebėtas beveik visuose trinariuose III-V grupių junginiuose, kai skiriasi medžiagą sudarančių atomų matmenys [8]. Tačiau šis efektas nebūdingas AlGaAs junginiams, nes Al ir Ga atomai yra beveik identiško dydžio. Tai reiškia, kad atomų matmenų skirtumai yra svarbus faktorius savaiminiam atomų išsidėstymui [15]. Taip pat tai, kad atomams išsidėstant CuPt tipo tvarka stebimas susitvarkymas lygiagrečius tik dvejoms kryptims indikuoja, kad susitvarkymą lemia padėklo paviršius ant kurio auginamas epitaksinis sluoksnis. Jeigu šį efektą lemtų tik auginamų sluoksnių atomų tarpusavio sąveika, susitvarkymas būtų matomas visomis 4 kryptimis, atitinkančiomis  $\{111\}$  plokštumas, su vienodomis tikimybėmis. Dar vienas svarbus aspektas – CuPt<sub>B</sub> tipo susitvarkymas stebėtas tik junginiuose užaugintuose ant (001) paviršiaus (arba artimo jam) orientuoto kristalinio padėklo. Net ir vienodomis sąlygomis auginant bandinius, ant (111) ir (110) plokštuma orientuotų padėklų užaugintuose sluoksniuose atominio susitvarkymo nebuvo [16]. Taigi, galima daryti išvadą, kad CuPt susitvarkymas yra priklausomas nuo atomų matmenų skirtumo ir padėklo paviršiaus, ant kurio jie yra auginami. Toliau trumpai pristatomas atominio CuPt susitvarkymo modelis.

### 3.1. „Ryšių ilgio“ modelis

Yra žinoma, kad trinariuose III-V junginiuose, pavyzdžiui, GaInAs, ryšių ilgiai, kampai tarp Ga ir As bei tarp In bei As išlieka labai artimi jų vertėms binariuose junginiuose [17]. Dėl šios priežasties pasiūlyta teorija, kad III grupės elementai susigrupuoja (001) paviršiuje taip, kad sumažintų įtempimus atsirandančius dėl skirtingų atomų dydžių ir skirtingų ryšių ilgių [15]. Norman'as ir Suzuki iškėlė idėją, kad III grupės atomai išsidėsto (001) paviršiuje taip, kad būtų minimizuojama įtempimo energija, atsirandanti dėl skirtingų atomų dydžių ir ryšių ilgių [8]. Tuomet trečios grupės elementai sudaro ryšius su penktos grupės elementais išsidėsčiusiais (001) paviršiuje bei toliau augdami suformuoja III grupės elementų grandinę  $[\bar{1}11]$  kryptimi. Teoriniai skaičiavimai parodė, kad būtent toks išsidėstymas užima mažiausią energiją būseną bei sumažina žemiau esančių V grupės elementų įtempimą  $[001]$  ir  $[\bar{1}11]$  kryptimis (10 pav.) [18]. Tačiau ši teorija netiko paaiškinti susitvarkymui trinariuose junginiuose, kuriuos sudaro vienas trečios ir du penktos grupės elementai, pavyzdžiui GaAsSb. Taikant ją šiuose junginiuose turėjo būti stebimas tik CuPt<sub>A</sub> tipo susitvarkymas, tačiau buvo aptiktas tik CuPt<sub>B</sub> tipas.





10 pav. Atomų išsidėstymo  $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{P}$  sluoksnyje schema, vaizduojanti susitvarkymą  $(1\bar{1}0)$  plokštumoje [19]

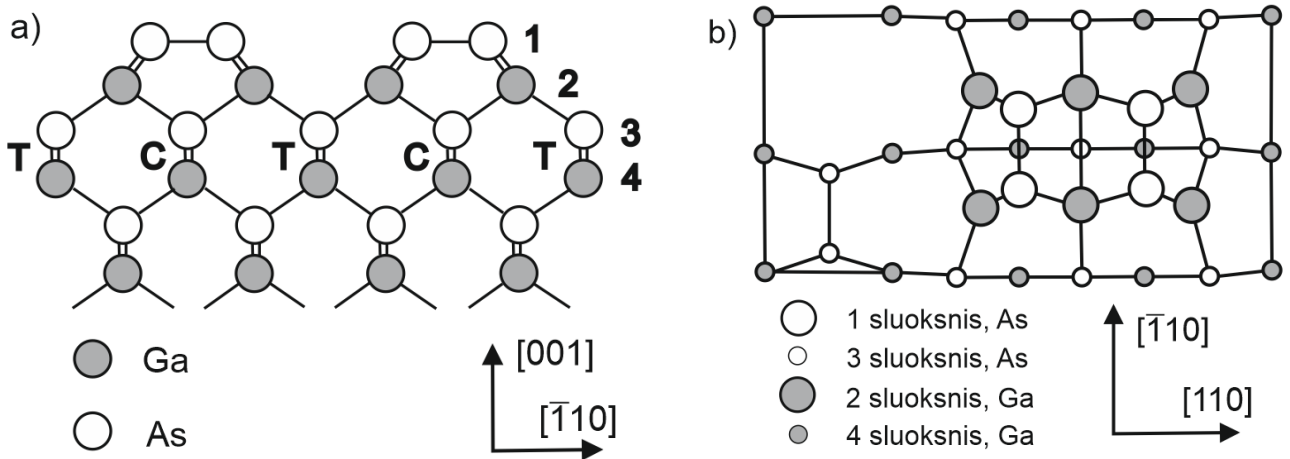
### 3.2. Paviršiaus rekonstrukcijos modelis

Paviršiaus rekonstrukcijos modelis plačiai taikomas aiškinant  $\text{CuPt}_B$  tipo atominį susitvarkymą, auginant sluoksnius epitaksiniu būdu. Ryšių ilgio teorija rėmėsi prielaida, kad padėklo paviršius yra nerekonstruotas ir V grupės elementais užsibaigiantis (001) III-V junginio paviršius sudarytas iš atomų turinčių po du laisvuosius ryšius (angl. dangling bonds), orientuotus pagal  $[\bar{1}10]$  kryptį. Tačiau toks paviršius gali sumažinti savo energiją persitvarkydamas taip, kad du V grupės elementai tarpusavyje sudarytų ryšius ir taptų dimerais, taip paviršiuje palikdami tik vieną laisvąjį ryšį. Analogiška dimerizacija galima ir III grupės elementais užsibaigiančiu paviršiumi, tik dimerų ryšiai šiuo atveju orientuojasi pagal  $[110]$  kryptį. Priklausomai nuo puslaidininkinio junginio, paviršiaus orientacijos, paviršiaus temperatūros, paviršių sudarančių V/III grupių elementų santykio galimi skirtingi atomų išsidėstymai, kurie atitinka įvairius paviršiaus rekonstrukcijos modelius.

### 3.3. Susitvarkymas dėl dimerų sukuriama subpaviršinio įtempimo

1987 m. Murgatroyd iškėlė idėją, kad  $\text{CuPt}_B$  išsidėstymas yra sąlygojamas būtent paviršiaus rekonstrukcijos ir dėl dimerizacijos atsirandančių subpaviršinių įtempimų [20]. Remiantis  $\text{CuPt}$  susitvarkymo  $\text{SiGe}$  lydinuose, Norman'as ir Mahajan'as šią teoriją pritaikė III-V junginiams [8]. Pirmiausia daroma prielaida, kad sluoksnis auginamas ant V grupės elementu praturtinto paviršiaus, ir

kad šie atomai rekonstruojasi taip, kad sumažintų paviršinę energiją ir sudarytų dimerus. Paviršiaus dimerizacija tuomet sukuria sub-paviršinius įtempimus 11 pav. pažymėtus T ir C raidėmis, atitinkančiu suspaudimą ir ištempimą trečiame ir ketvirtame sluoksniuose [21]. Šiame modelyje egzistuoja susitarimas pirmąjį paviršinių sluoksnių žymėti 1, antrąjį 2 ir t.t.



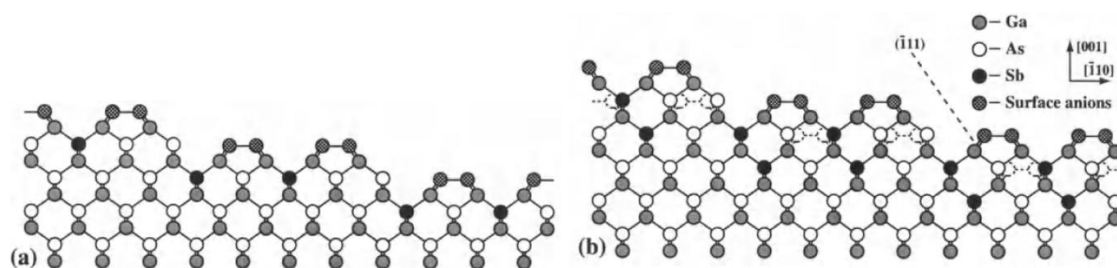
11 pav. Rekonstruoto arsenu užsibaigiančio (001) GaAs projekcijos a) iš šono b) iš viršaus [8]

Ant tokio padėklo auginant trinaris III-V junginius didesni atomai bus linkę nusėsti tose kolonose, kuriose trečioje ir ketvirtoje eilėje esantys atomai yra ištempiami (pažymėta T raide), o mažesni atomai nusės tose kolonose, kuriose ketvirtoje eilėje esantys atomai patiria suspaudimą (C raidė). Toks augimo mechanizmas ant rekonstruoto GaAs paviršiaus sukurs lengvesnių ir sunkesnių atomų plokštumas išsidėsčiusias pagal  $[\bar{1}10]$  kryptį, būdingas  $\text{CuPt}_B$  tipo susitvarkymui.

### 3.4. Laiptelinis terasų rekonstrukcijos modelis

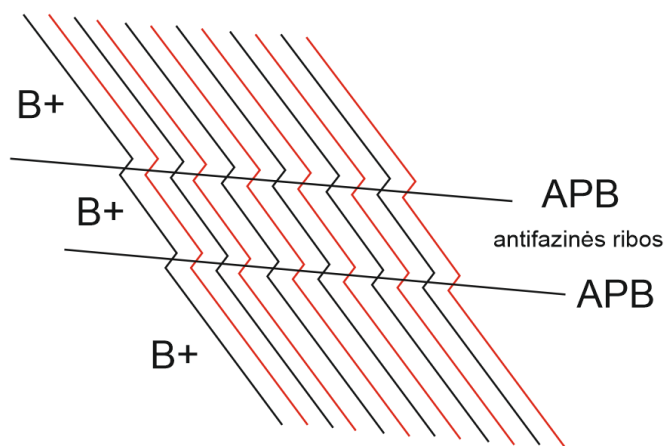
Vėliau Murgatroyd teorija buvo papildyta laiptelių ant rekonstruoto paviršiaus modeliu, paaškinančiu domenų orientuotų tik viena kryptimi atsiradimą. Suzuki sukurtas modelis vadinamas laiptelinio terasų rekonstrukcijos modeliu (STR). 12 pav. vaizduojamas tokio modelio pavyzdys GaAsSb atveju. Norint užauginti junginį, kuriame atomai būtų orientuoti tik  $[\bar{1}10]$  kryptimi reikia naudoti GaAs padėklą šiek tiek nupjautą (angl. offcut) ta pačia kryptimi. Tai lemia tokį išsidėstymą, koks yra pavaizduotas 12 (a) pav. Daroma prielaida, kad kiekvienas penktos grupės elementas šalia turi gretimą V grupės atomą, su kuriuo gali sudaryti dimerą. Ši konfigūracija paremta skaičiavimais, kad toks išsidėstymas lemia mažiausią paviršiaus energiją. Situacija, kai ant paviršiaus nusėda dar vienas monosluoksnis iliustruojama 12 (b) pav. Dėl praeitame paragrafe minėtų priežasčių, mažesni As atomai

nusės į tas kolonas, kuriose paviršius yra suspaustas, o didesni Sb atomai nusės į tarpus tarp dimerų. Kiekviena nusėdusi penktos grupės elementų pora susigrupuoja taip, kad sudarytų dimerą ir tuo pačiu rekonstruoja subpaviršiuje esančius skirtingų dydžių penktos grupės atomus. Naujai nusėdę dimerai yra pasislinkę  $[\bar{1}10]$  kryptimi vienu sluoksniu žemiau buvusių dimerų atžvilgiu. Toks mechanizmas ir lemia  $\text{CuPt}_B$  tipo As ir Sb išsidėstymą  $(\bar{1}11)$  plokštumoje.



12 pav. Laiptelinis terasų rekonstrukcijos modelis GaAsSb puslaidininkyje [22]

Jeigu vienos terasos ilgis nėra pakankamas tam, kad joje tilptų lyginis skaičius V grupės atomų, ne visi jie galės sudaryti dimerus. Tai lems defektų, vadinamų antifazinėmis ribomis (angl. anti-phase boundaries), atsiradimą (13 pav.). Ankstesni modeliai negalėjo paaiškinti šių defektų atsiradimo aplinkybių.

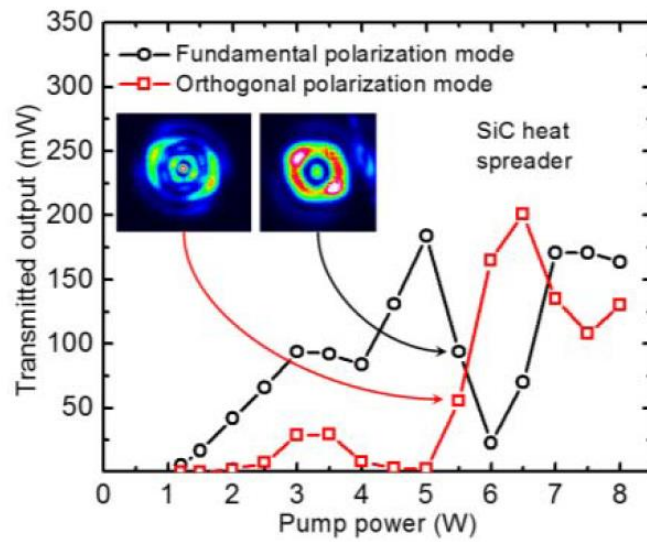


13 pav. Antifazinių ribų defektas [8]

### 3.5. Spontaninio atominio susitvarkymo pasekmės

Spontaninis atominis susitvarkymas keičia elektroninę puslaidininkų sandarą, tuo pačiu daro įtaką jų optoelektroninėms savybėms. 2019 metais Nechay publikavo straipsnį, kuriame aptariama dvejojpo lūžio rodiklio aktyviajame VECSEL (angl. Vertical External Cavity Surface Emitting Laser) struktūros sluoksnyje įtaka lazerio charakteristikai [23]. Šiame darbe buvo tirtas MBE (angl. Molecular

Beam Epitaxy) metodu užaugintas optiškai kaupinamas AlGaInP ir AlGaAs kvantinių šulinių lazeris, veikiantis 740-770 nm srityje. Esant aukštai kaupinimo galiai pastebėta besikeičianti lazerinio spindulio forma, todėl buvo ištirta lazerio spinduliuotės išėjimo galios priklausomybė nuo kaupinimo galios esant dviem skirtingoms poliarizatoriaus orientacijoms (14 pav.). Kaip matyti iš šios priklausomybės, egzistuoja dvi skirtingų poliarizacijų modos, kurių atsiradimo priežastis yra atomininis susitvarkymas AlGaInP dengiančiame sluoksnyje [23].



14 pav. Pro skirtingai orientuotus poliarizacinius filtrus praėjusios lazerinės spinduliuotės išėjimo galios priklausomybė nuo kaupinimo galios [23]

#### 4. Galio arsenidai-bismidai.

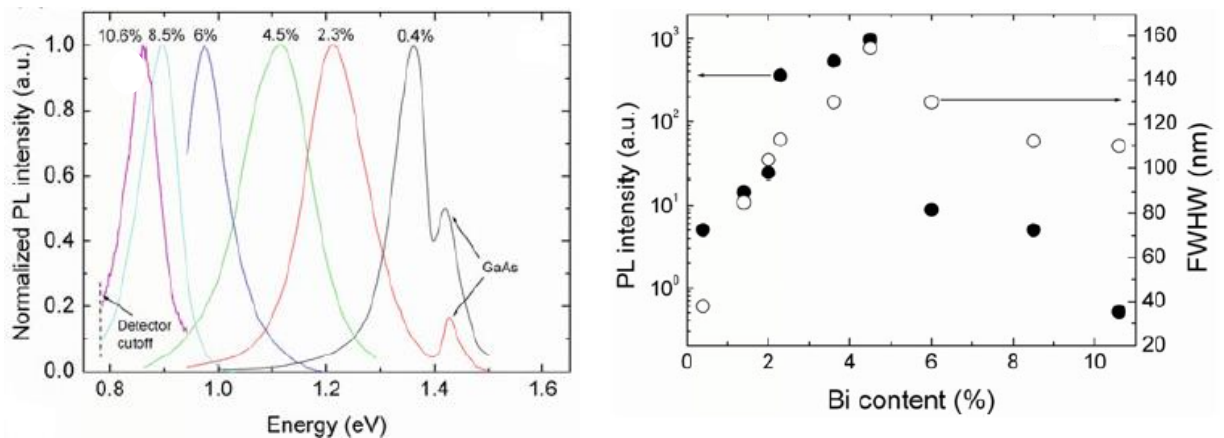
Paskutinį dešimtmetį trinariai III-V junginiai, turintys bismuto, yra platau tyrimų fronto centre dėl perspektyvių savybių artimojoje ir vidurinėje infraraudojoje (IR) spektro dalyje. Bismuto įterpimas į GaAs gardelę ženkliai sumažina draustinių energijų tarpą (įvairiuose straipsniuose pateikiama 60-90 meV/% Bi draustinių energijų tarpo kitimo parametro vertės) [1]. Taip pat didėja ir sukinio orbitos suskilimas, dėl kurio galima pasiekti situaciją, kai draustinių energijų tarpas tampa mažesnis už sukinio orbitinį suskilimą. Tai leidžia sumažinti sugertį, sąlygotą optinių šuolių tarp valentinės juostos lygmenų, bei Auger rekombinacijos spartą [24]. Šie du procesai įvardinami kaip darantys didžiausią įtaką artimojoje ir vidurinėje IR spektro dalyje veikiančių prietaisų efektyvumui. Dėl to naudojant bismidus galima sukurti efektyvesnius bei temperatūriškai stabilesnius šviesos šaltinius. Tačiau tam reikalinga pasiekti ~10% bismuto koncentraciją lydinyje.

Literatūroje bismutas dažnai apibūdinamas kaip kaprizinga medžiaga. Dėl didelių matmenų bismuto atomui pakeisti arseno atomą kristalinėje gardelėje yra energetiškai neparanku – sluoksniai įtempiami [25]. Auginant GaAsBi junginius metalorganiniu nusodinimu iš garų fazės (MOVPE), aukščiausia pasiekiamą bismuto koncentracija lydinyje neviršija 10%. Molekulinių pluoštelių epitaksija (MBE) yra tinkamesnis metodas šių darinių auginimui, kadangi galima realizuoti žemesnes auginimo temperatūras. Rekordinė vertė yra 22%, tačiau didelis defektų kiekis riboja tokio sluoksnio optinės savybes [26].

Priklausomai nuo nustatomo bismuto srauto ir auginimo temperatūros išskiriami trys augimo režimai [27]. Temperatūrai viršijus 400°C bismutas kaupiasi paviršiuje ir nėra įterpiamas į kristalinę gardelę. Kai temperatūra siekia 330-400°C, padidėja paviršiuje adsorbavusio bismuto migracijos kelias, dėl to dalis bismuto įsiterpia į gardelę, o kita dalis deadsorbuojasi. Tokiomis sąlygomis užauginami lygaus paviršiaus ir geros optinės kokybės sluoksniai. Tačiau jeigu bismuto srautas nustatomas per didelis, paviršiumi migruojantys bismuto atomai segreguojasi ir sudaro bismuto lašus paviršiuje bei defektus kristalo tūryje; o tai daro didelę įtaką elektroninėms ir optinėms medžiagos savybėms. Trečias režimas – temperatūros sritis tarp 200-330°C. Šiomis sąlygomis bismuto įsiterpimas į gardelę tiesiškai priklauso nuo bismuto srauto ir nebepriklauso nuo temperatūros. Tokioje temperatūroje pasiekiamą didžiausią bismuto koncentraciją lydiniuose – iki 20%. Problema auginant bismidus šiame režime – sluoksnių atsiskyrimas. Tokioje žemoje temperatūroje augdami sluoksniai, vietoje homogeniško trinario junginio, sudaro binarius klasterius.

Pirmą kartą atominis susitvarkymas GaAsBi lydiniuose buvo stebėtas 2011 metais [2]. CuPt<sub>B</sub> tipo susitvarkymą bismiduose lemia vykstanti (2 x 1) paviršiaus rekonstrukcija, dėl kurios paviršiuje susidaro V grupės atomų dimerai. Šių dimerų orientacija [110] kryptimi gali paaiškinti ir santykinai didelį bismuto atomų tirpumą, lyginant su kitais V grupės elementais. Didėjant bismuto koncentracijai lydinyje mažėja susitvarkymo laipsnis, kol galiausiai atomai nebesidėsto CuPt<sub>B</sub> tipo tvarka. Tai galėtų paaiškinti ir fazių atsiskyrimo reiškinį šiuose junginiuose. GaAsBi ypatingas ir tuo, jog atominis susitvarkymas šiose medžiagose stebimas esant mažoms (iki 10%) bismuto koncentracijoms lydinyje [2]. Kai standartiniuose A<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>C ar AB<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> puslaidininkiuose atominis susitvarkymas yra stebimas esant „suderintiniam“ sąstatui,  $x \approx 50\%$ . Dėl atominio susitvarkymo bismiduose pasireiškiantys elektroninės struktūros efektai iki šiol nėra detalai tirti nei eksperimentiškai, nei teoriškai.

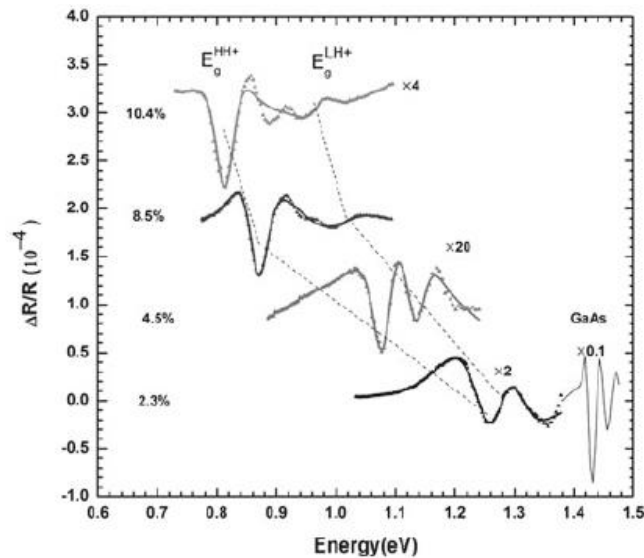
GaAsBi junginių optinės ir elektroninės savybės dažniausiai tiriamos pasitelkiant fotoluminescencijos, fotomoduliuoto atspindžio (pralaidumo), elipsometrijos metodikas [1]. Fotoluminescencijos matavimai atliekami nustatant draustinių energijų tarpo pokyčius. Iš 15 pav. matyti, kad didinant bismuto koncentraciją junginiuose, fotoluminescencijos juosta ženkliai slenkasi į mažesnių energijų pusę [28].



15 pav. Fotoluminescencijos spektrų ir jų parametų priklausomybė nuo bismuto kiekio GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> lydinyje [28]

Tačiau juostų intensyvumas ir plotis pusės aukštyje (FWHM) taip pat priklauso nuo bismuto kiekio. Bismuto koncentracijai didėjant iki ~5%, fotoluminescencijos intensyvumas išauga dvejomis eilėmis, FWHM matoma ta pati tendencija – plotis didėja nuo 40 nm iki 140 nm. Tokia priklausomybė aiškinama tuo, kad didėjantis bismuto kiekis padidino skylių, esančių ties valentinės juostos kraštu, lokalizaciją bei sumažino nespindulinės rekombinacijos centrų skaičių. Toliau augant koncentracijai pradeda dominuoti bismuto sukelti defektai ir intensyvumas mažėja. Esant  $x = 10,4\%$  pasiekama PL energijos vertė

atitinkanti  $1,52 \mu\text{m}$  bangos ilgi, bet fotoluminescencijos intensyvumas tuomet paprastai yra mažas. Iš atliktų fotoatspindžio matavimų išskiriami šuoliai iš laidumo į lengvųjų ir sunkiųjų skylių juostas (žr. 16 pav.). Atlikti fotoatspindžio temperatūrinės priklausomybės matavimai, iš kurių matyti, kad didėjant bismuto kiekiui, draustinių energijų tarpas tampa mažiau jautrus temperatūrai [29]. Tačiau šis klausimas mokslinėje literatūroje vis dar išlieka diskutuotinas, nes yra tyrimų [30], kurie nerodo temperatūrinės energijų tarpo stabilizacijos.



16 pav. Fotomoduliuoto atspindžio spektrai esant skirtingoms bismuto koncentracijoms bandinyje [31]

Atlikti GaAsBi sugerties spektrų matavimai rodo, kad ši medžiaga yra tiesiatarpė, tačiau didėjant bismuto kiekiui medžiagoje didėja ir sugertis žemiau draustinių energijų tarpo [32]. Numanoma priežastis – bismuto sukuriamos lokalizuotos būsenos.

Literatūroje yra žinomi keli darbai, kuriuose pasitelkiant spektroskopinės elipsometrijos metodiką buvo nustatoma  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  kompleksinė dielektrinė funkcija esant skirtingoms bismuto koncentracijoms [24, 33, 34, 35]. Naujausiame iš jų [35] buvo tirti bandiniai, kuriuose bismuto koncentracija kito nuo 1% iki 17%. Tačiau nei viename iš elipsometrinių tyrimų, interpretuojant duomenis, nebuvo atsižvelgiama į galimą bismidų optinę anizotropiją, sąlygotą atominio susitvarkymo.

## EKSPERIMENTINĖ DALIS

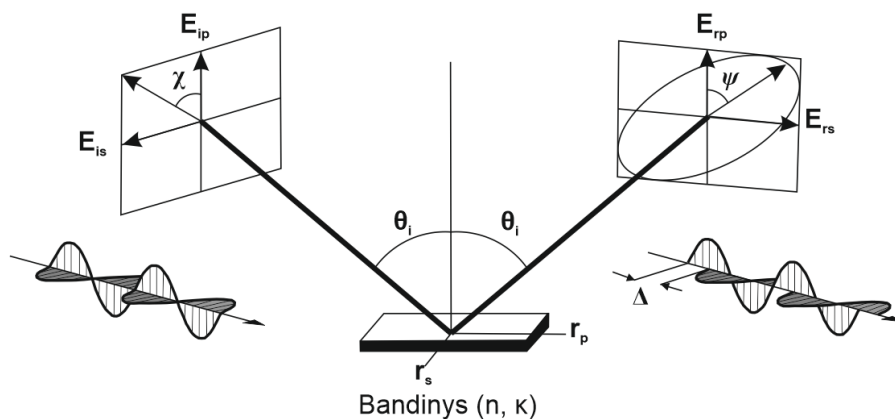
### 5. Metodika

#### 5.1. Kintamo kampo spektroskopinė elipsometrija

Elipsometrija – optinė metodika, plačiai naudojama plonasluoksnių ir įprastinių tūrinių bandinių elektroninės sandaros tyrimams, daugiasluoksnių struktūrų charakterizavimui naudojant šviesos poliarizacijos analizę [36]. Bendroju atveju bandinį apšviečiant tiesinės poliarizacijos spinduliuote ( $\chi = 45^\circ$ ), nuo jo atsispindi elipsinės poliarizacijos spinduliuotė (17 pav.). Elipsometrijoje matuojamos du parametrai:  $\psi$  ir  $\Delta$ , kurie išreiškia p ir s poliarizacijos amplitudžių santykį bei fazių skirtumą. Dydžiai  $\Psi$  ir  $\Delta$  apibrėžiami kompleksiniu atspindžio koeficientu:

$$\rho \equiv \tan \Psi \exp(i\Delta) \equiv \frac{r_p}{r_s} = \left( \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \right) / \left( \frac{E_{rs}}{E_{is}} \right) = \frac{E_{rp}}{E_{rs}}. \quad (55)$$

Paskutinis supaprastinimas galimas tuomet, kai  $E_{ip} = E_{is}$ , t.y. kai bandinys veikiamas tiesinės  $45^\circ$  poliarizacijos spinduliuote. Analogiškos lygtys galioja matavimus atliekant ir pralaidumo geometrijoje. Iš Frenelio lygčių (10) žinome, kad medžiagos atspindžio koeficientai priklauso nuo medžiagos lūžio rodiklio ir ekstinkcijos koeficiento, todėl idealaus bandinio atveju iš  $\Psi$  vertės tiesiogiai galima nustatyti medžiagos lūžio rodiklį, o iš  $\Delta$  – ekstinkcijos koeficientą. Tačiau atliekant realius matavimus reikia įskaityti ir pašalinius efektus: bandinio paviršiaus ir storio netolygumus, atspindžius nuo bandinio galinės sienelės, aparatūros paklaidas ir kt.



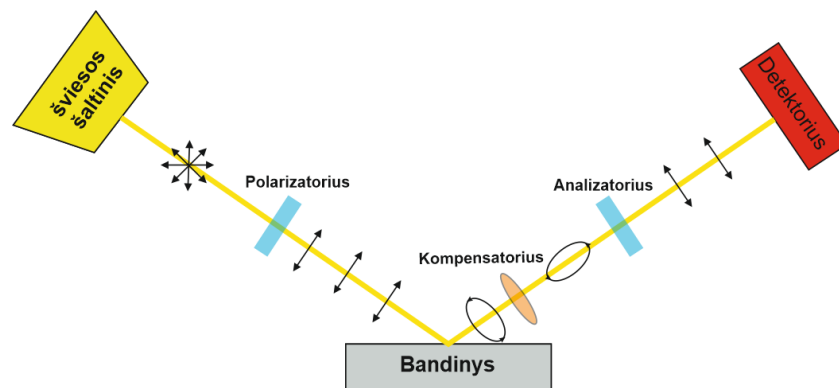
17 pav. Elipsometrijos matavimo principas

Kadangi elipsometrija matuoja dviejų verčių santykį, tai yra ypatingai tiksli metodika, jos rezultatai atsikartoja atliekant daug matavimų ir jai nereikalingas atraminio signalo matavimas [36]. Tikslumas



matuojant žinomų optinių konstantų medžiagų storius siekia atominių sluoksnių dydžius [37]. Kitas šiuolaikinės spektroskopinės elipsometrijos pranašumas – plataus spektro šviesos šaltinis, leidžiantis tirti optinius parametrus nuo ultravioletinės iki artimosios infraraudonosios spektro dalies (200 – 1700 nm). Kartu naudojant CCD detektorių signalui registruoti, matavimai atliekami sekundės dalių intervale ir visoje spektro srityje vienu metu.

18 pav. pavaizduota viena iš spektroskopinės elipsometrijos konfigūracijų – PSCR<sub>A</sub>. Kiekviena raidė atitinka optinį komponentą ir jo eilę spinduliuotės kelyje: P – poliarizatorius, skirtas šviesos šaltinio spinduliuotės poliarizavimui, S – bandinys, C – kompensatorius, naudojamas papildomam fazių skirtumui tarp poliarizacijų įvedimui, o tai leidžia atskirti kairinę apskritiminę poliarizaciją nuo dešininės ir vienu matavimu registruoti visus stokso parametrus  $S_{0-3}$ , A – analizatorius, skirtas atspindėjusios šviesos poliarizacijos konversijai atgal į tiesinę. Apatinis indeksas R nurodo kuris optinis elementas sukamas matavimo metu. Ši konfigūracija leidžia tirti ne vien tik izotropinius bandinius. Tuo pačiu metu atliekami ir apibendrintosios elipsometrijos bei Mueller'io matricių elipsometrijos matavimai, skirti anizotropinių medžiagų charakterizavimui atlikti.



18 pav. Principinė elipsometrijos matavimo schema atspindžio geometrijoje

## 5.2. Apibendrintoji ir Mueller'io matricų elipsometrija

Apibendrintoji elipsometrija dažniausiai pasitelkiama tiriant anizotropines medžiagas. Anizotropinių bandinių Jones'o matrica:

$$t_J = \begin{bmatrix} t_{pp} & t_{sp} \\ t_{ps} & t_{ss} \end{bmatrix}, \quad (56)$$

čia  $t_{xy}$  – Frenelio pralaidumo koeficientai,  $x$  – į bandinį krintančios spinduliuotės poliarizacija,  $y$  – matuojama poliarizacija. Izotropiniams bandiniams  $t_{sp}$  ir  $t_{ps}$  nariai lygūs nuliui [6]. Todėl apibendrintosios elipsometrijos metodikai reikia atlikti matavimus esant trimis poliarizacijų santykiams:

$$\rho_{pp} = \frac{t_{pp}}{t_{ss}} = \tan \Psi_{pp} e^{i\Delta_{pp}}, \quad (57.1)$$

$$\rho_{ps} = \frac{t_{ps}}{t_{pp}} = \tan \Psi_{ps} e^{i\Delta_{ps}}, \quad (57.2)$$

$$\rho_{sp} = \frac{t_{sp}}{t_{ss}} = \tan \Psi_{sp} e^{i\Delta_{sp}}. \quad (57.3)$$

Pasinaudoję šiomis lygtimis galime perrašyti Jones'o matricą:

$$t_J = t_{ss} \begin{bmatrix} \rho_{pp} & \rho_{sp} \\ \rho_{ps}\rho_{pp} & 1 \end{bmatrix}. \quad (58)$$

Taigi, lyginant su standartine elipsometrija, kintamųjų skaičius išauga nuo 2 ( $\Psi$  ir  $\Delta$ ) iki 6 ( $\Psi_{pp}$ ,  $\Psi_{ps}$ ,  $\Psi_{sp}$ ,  $\Delta_{pp}$ ,  $\Delta_{ps}$ ,  $\Delta_{sp}$ ). Jei susiesime matuojamą ir krintantį Jones'o vektorius per Jones'o matricą  $t_J$ , galime užrašyti:

$$E_{tp} = t_{pp}E_{ip} + t_{sp}E_{is}, \quad (59.1)$$

$$E_{ts} = t_{ps}E_{ip} + t_{ss}E_{is}. \quad (59.2)$$

Padalinę šias lygtis viena iš kitos gauname:

$$\frac{E_{tp}}{E_{ts}} = \frac{t_{pp}\chi_i + t_{sp}}{t_{ps}\chi_i + t_{ss}}, \quad (59.3)$$

čia  $\chi_i = \frac{E_{ip}}{E_{is}}$ . Pakeitę Frenelio koeficientus pagal (34) lygtis, gauname:

$$\rho = \frac{\rho_{pp} + \frac{\rho_{sp}}{\chi_i}}{1 + \rho_{pp}\rho_{ps}\chi_i}. \quad (60)$$

Elipsometru galima išmatuoti  $\rho$  esant duotam  $\chi_i$ , todėl matuojami trys dydžiai:  $\rho_1$ , kai  $\chi_i = \chi_1$ ;  $\rho_2$ , kai  $\chi_i = \chi_2$ ;  $\rho_3$ , kai  $\chi_i = \chi_3$  ir tuomet sprendžiama trijų lygčių sistema su trimis nežinomaisiais iš kurios ir randame  $\rho_{pp}$ ,  $\rho_{ps}$  ir  $\rho_{sp}$ . Jei bandinys izotropinis, visi trys matavimų rezultatai bus identiški. Šis metodas tinkamas tik tuomet, kai tiriami nedepoliarizuojantys (t.y. nekeičiantys poliarizacijos laipsnio) bandiniai. Sudėtingesnių bandinių analizei naudojama Mueller'io matricių elipsometrija. Jos privalumas – tikslesni matavimai bei galimybė tirti bandinius keičiančius šviesos poliarizacijos laipsnį. Matavimai atliekami apšviečiant bandinį skirtingos poliarizacijos šviesa bei matuojant jį praėjusios spinduliuotės Stokso vektorių. Žinant kritusį Stokso vektorių galima nustatyti bandinio Mueller'io matricę. Sąsaja su anizotropinio bandinio Jones'o matrica išreiškiama (20) formulėmis [6].

### 5.3. Mueller'io-Jones'o poliarizacinių matricių analitinė inversija

Svarbu ne tik eksperimentiškai nustatyti Muellerio matricas, tačiau ir iš jų nustatyti tiriamų medžiagų optinius parametrus. Tam naudojamas Arteagos sukurtas analitinės inversijos metodas [38]. Kai medžiagai yra būdinga tik amplitudės anizotropija, šis uždavinys yra trivialus, tačiau, kai kartu egzistuoja ir amplitudės ir fazės anizotropija, situacija tampa sudėtingesnė.

Išmatuota Mueller'io matrica yra paverčiama į Jones'o matricę polinėje formoje (dėl skaičiavimų patogumo):

$$J = \begin{bmatrix} j_{00} & j_{01} \\ j_{10} & j_{11} \end{bmatrix} = e^{i\theta_{00}} \begin{pmatrix} r_{00} & r_{01}e^{i(\theta_{01}-\theta_{00})} \\ r_{10}e^{i(\theta_{10}-\theta_{00})} & r_{11}e^{i(\theta_{11}-\theta_{00})} \end{pmatrix}. \quad (61)$$

Lygtys šiems parametrams suskaičiuoti:

$$r_{00} = [(m_{00} + m_{01} + m_{10} + m_{11})/2]^{1/2}, \quad (62.1)$$

$$r_{01} = [(m_{00} - m_{01} + m_{10} - m_{11})/2]^{1/2}, \quad (62.2)$$

$$r_{10} = [(m_{00} + m_{01} - m_{10} - m_{11})/2]^{1/2}, \quad (62.3)$$

$$r_{11} = [(m_{00} - m_{01} - m_{10} + m_{11})/2]^{1/2}, \quad (62.4)$$

$$e^{i(\theta_{01}-\theta_{00})} = \frac{m_{02} + m_{12} - i(m_{03} + m_{13})}{[(m_{00} + m_{10})^2 - (m_{01} + m_{11})^2]^{1/2}}, \quad (62.5)$$

$$e^{i(\Theta_{10}-\Theta_{00})} = \frac{m_{20} + m_{21} + i(m_{30} + m_{31})}{[(m_{00} + m_{01})^2 - (m_{10} + m_{11})^2]^{1/2}}, \quad (62.6)$$

$$e^{i(\Theta_{11}-\Theta_{00})} = \frac{m_{22} + m_{33} + i(m_{32} + m_{23})}{[(m_{00} + m_{11})^2 - (m_{10} + m_{01})^2]^{1/2}}. \quad (62.7)$$

Optiniai medžiagų parametrai Jones'o matricoje aprašomos tokia forma:

$$J = e^{-i\chi/2} \begin{pmatrix} \cos \frac{T}{2} - \frac{iL}{T} \sin \frac{T}{2} & \frac{(C - iL')}{T} \sin \frac{T}{2} \\ -\frac{(C + iL')}{T} \sin \frac{T}{2} & \cos \frac{T}{2} + \frac{iL}{T} \sin \frac{T}{2} \end{pmatrix}, \quad (63)$$

čia  $T = \sqrt{L^2 + L'^2 + C^2}$ ,  $\chi = 2(\eta - ik)$ ,  $L = LB - iLD$ ,  $L' = LB' - iLD'$  ir  $C = CB - iCD$ . Taip galima nustatyti šiuos optinius efektus:  $LD$  – tiesinį dichroizmą,  $LB$  – tiesinį dvilūžį,  $LD'$  – tiesinį dichroizmą  $45^\circ$  kampū,  $LB'$  – tiesinį dvilūžį  $45^\circ$  kampū,  $CD$  – apskritiminį dichroizmą,  $CB$  – apskritiminį dvilūžį. Visi šie dydžiai gali būti apskaičiuojami iš gautos Jones'o matricos pasinaudojant formulėmis:

$$LB = \Re[i\Omega(r_{00} - r_{11}e^{i(\Theta_{11}-\Theta_{00})})], \quad (64.1)$$

$$LB' = \Re[i\Omega(r_{01}e^{i(\Theta_{01}-\Theta_{00})} + r_{10}e^{i(\Theta_{10}-\Theta_{00})})], \quad (64.2)$$

$$CB = \Re[\Omega(r_{01}e^{i(\Theta_{01}-\Theta_{00})} - r_{10}e^{i(\Theta_{10}-\Theta_{00})})], \quad (64.3)$$

$$LD = -\Im[i\Omega(r_{00} - r_{11}e^{i(\Theta_{11}-\Theta_{00})})], \quad (64.4)$$

$$LD' = -\Im[i\Omega(r_{01}e^{i(\Theta_{01}-\Theta_{00})} + r_{10}e^{i(\Theta_{10}-\Theta_{00})})], \quad (64.5)$$

$$CD = -\Im[\Omega(r_{01}e^{i(\Theta_{01}-\Theta_{00})} - r_{10}e^{i(\Theta_{10}-\Theta_{00})})], \quad (64.6)$$

čia  $\Omega = TK/[2 \sin(T/2)]$ ,  $T = 2 \cos^{-1} [K(r_{00} - r_{11}e^{i(\Theta_{11}-\Theta_{00})})/2]$ ,  $K = [r_{00}r_{11}e^{i(\Theta_{11}-\Theta_{00})} - r_{01}r_{10}e^{i(\Theta_{01}-\Theta_{00})}e^{i(\Theta_{10}-\Theta_{00})}]^{-1/2}$ , o  $\Re$  ir  $\Im$  žymi atitinkamai, realiąją ir menamą kompleksinio skaičiaus dalis.

Šis metodas tiesiogiai gali būti taikomas tik nedepoliarizuojančioms Mueller'io matricoms, todėl svarbu nustatyti poliarizacijos faktorių  $\beta$ :

$$\beta = \frac{\sqrt{(\sum_{ij} m_{ij}^2) - m_{00}^2}}{\sqrt{3}m_{00}}. \quad (65)$$

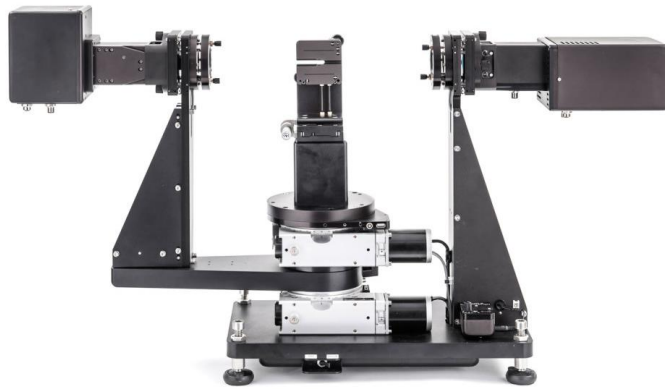
Kai  $\beta = 1$ , šviesa visiškai poliarizuota, kai  $\beta = 0$  – nepoliarizuota. Jeigu  $\beta \neq 1$ , reikia atlikti matricos dekompoziciją, tam, kad iš depoliarizuojančios matricos būtų gaunamas nedepoliarizuojantis jos atitikmuo.

#### 5.4. RC2 elipsometras

Šiame darbe elipsometriniai atspindžio ir pralaidumo matavimai buvo atlikti RC2 (J.A. Woolam Co., Inc.) elipsometru su dvigubu besisukančiu kompensatoriumi (19 pav.). Šios konfigūracijos privalumas – galimybė tiesiogiai matuoti visus Mueller'io matricos komponentus bei bandinio depoliarizacijos laipsnį. Elipsometro naudojamas šviesos šaltinis – deuterio arkinio išlydžio lempa, emituojanti 193 – 1690 nm srityje. Toks platus emisijos spektras yra didelis prietaiso pranašumas, kadangi galima tirti reiškinius tiek ultravioletinėje, tiek artimoje infraraudonųjų dažnių srityje. Signalui detektuoti naudojami Si ir InGaAs CCD detektoriai. Eksperimento metu spinduliuotės kritimo kampas į bandinį gali būti keičiamas nuo  $0^\circ$  iki  $70^\circ$  (pralaidumo geometrijoje). Bandinys prie padėkliuko pritraukiamas vakuuminio siurbliuku. Elipsometro valdymui naudojamos originalus programinis paketas CompleteEASE (J.A. Woolam Co., Inc.). Jame vidutinė kvadratinė paklaida, MSE, vienas iš pagrindinių dydžių, aprašančių teorinio modelio sutapimą su eksperimentu, išreiškiama formule:

$$MSE_{NCS} = \sqrt{\frac{1}{3n - m} \sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{N_{Ei} - N_{Gi}}{.001} \right)^2 + \left( \frac{C_{Ei} - C_{Gi}}{.001} \right)^2 + \left( \frac{S_{Ei} - S_{Gi}}{.001} \right)^2 \right]}, \quad (66)$$

čia  $n$  – taškų skaičius spektre,  $m$  – aproksimuojamų parametrų skaičius,  $N = \cos 2\Psi$ ,  $C = \sin 2\Psi \cos \Delta$ ,  $S = \sin 2\Psi \sin \Delta$  [39]. Kuriant optinį modelį optinės konstantos keičiamos siekiant pasiekti kuo mažesnę MSE rodiklį.



19 pav. J.A. Woolam RC 2 elipsometras

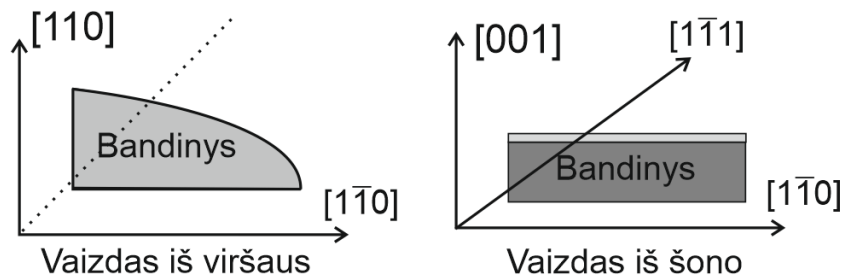
## 6. Bandiniai

Darbe tirti GaAsBi bandiniai su skirtingomis Bi atominėmis santykinėmis koncentracijomis buvo užauginti FTMC Optoelektronikos skyriuje, Optoelektronikos technologijų laboratorijoje, molekuliųjų pluoštelių epitaksijos (MBE) metodu. Darbe detaliau pristatysime rezultatus, gautus keturiems S1–S4 bandiniams, kurių parametrai pateikiami 4 lentelėje. Bandiniai S1 ir S4 buvo išauginti ant standartinio GaAs (001) orientacijos padėklo, o S2 ir S3 – ant, atitinkamai, 2° ir 6° pasvirusių (001) plokštumos atžvilgiu, „nupjautų“ (angl. offcut) padėklų. Padėklai buvo padengti GaAs buferiniu sluoksniu, o ant jo auginami pasirinkto storio epitaksiniai GaAsBi sluoksniai.

4 lentelė. Bandinių fizikiniai parametrai

Bandinio numeris	Padėklas	Storis (nm) (XRD matavimai)	Bi (%)	$E_g$ (eV)
S1	GaAs (001)	840	7,65	0,91
S2	GaAs (001) 2°	186	5,0	1,06
S3	GaAs (001) 6°	180	4,5	1,09
S4	GaAs (001)	485	3,4	1,15

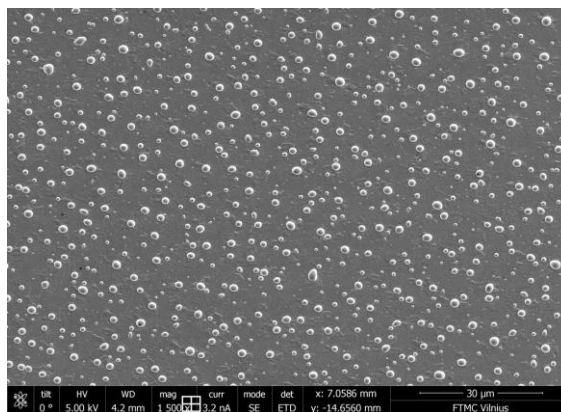
Atominių susitvarkymo tyrimams svarbu žinoti kristalografinių krypčių orientacijas, kurios schematiškai pateikiamos 20 pav.



20 pav. Bandinių kristalografinių ašių orientacijos schema. (Punktyrinė linija rodo šviesos kritimo plokštumos orientaciją elipsometrinių matavimų atspindžio geometrijoje atveju)

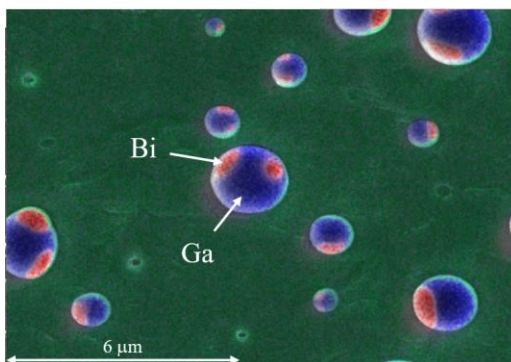
## 6.1. Struktūriniai tyrimai

Greta optinių elipsometrinių tyrimų, Optoelektronikos skyriuje buvo atlikti kompleksiniai bandinių charakterizavimo ir atominės struktūros tyrimai. Bandinio S1 paviršiaus mikrofotografija, gauta skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM), pateikiama 21 pav.

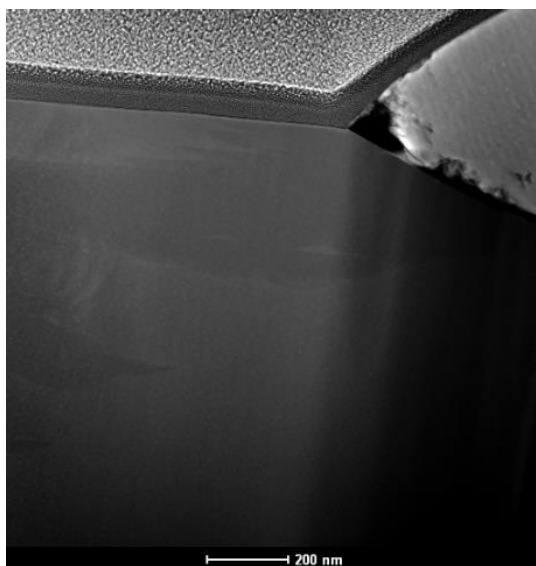


21 pav. GaAsBi paviršiaus SEM mikrofotografija

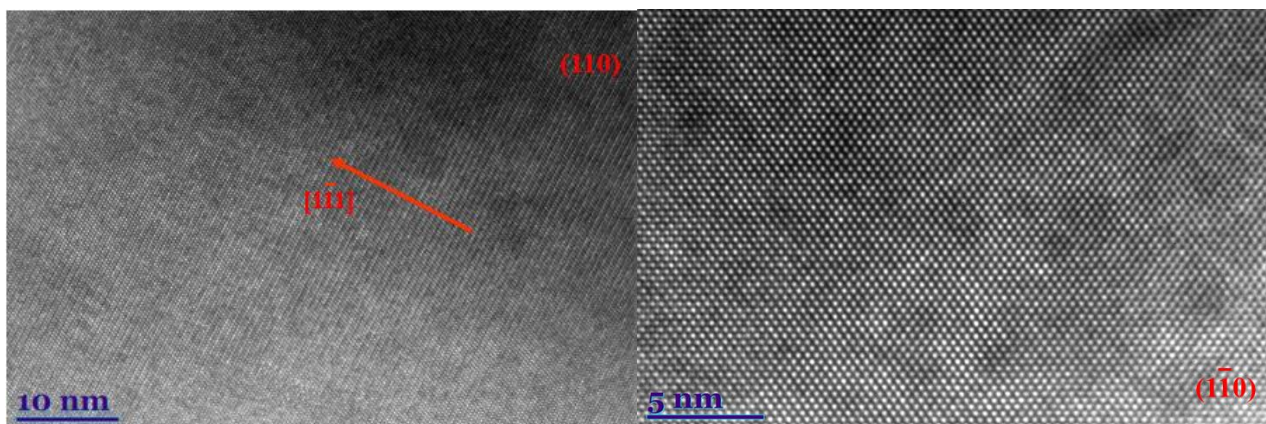
Paviršiuje matomi atsitiktinai išsibarstę lašai, kurių skersmuo svyruoja  $\sim 1\text{-}2\ \mu\text{m}$  intervale. Siekiant išsiaiškinti šių lašų atominę sudėtį, buvo atlikti Rentgeno spindulių energijos dispersiniai (EDX) matavimai. Jie atskleidė, kad paviršiuje susidarantys lašai susideda iš galio ir bismuto (22 pav.). Bandinio peršviečiamosios elektroninės mikroskopijos (STEM) matavimų rezultatai pateikiami 23 pav. Nuotraukoje paviršiuje matomas GaBi lašas. Po lašu matoma tamsesnė zona, kuri gali atitikti sritis, praturtintas bismutu. Tokie GaBi lašai paviršiuje susidaro esant per dideliu Ga kiekiui arba esant As trūkumui augimo metu [4]. Iš aukštos rezoliucijos HRTEM nuotraukų spręsti apie atominį susitvarkymą  $(1\bar{1}1)$  ir  $(\bar{1}11)$  kryptimis yra sudėtinga dėl mažos bismuto koncentracijos, tačiau galime aiškiai matyti tvarkingą kristalinę GaAsBi sluoksnio sandarą (24 pav.), o CuPt-tipo atominis susitvarkymas yra atskleidžiamas atliekant HAADF atvaizdo Fourier transformaciją (žr. [40]).



22 pav. Bismidų paviršiuje susidarantių lašų atominė sudėtis, nustatyta EDX metodu



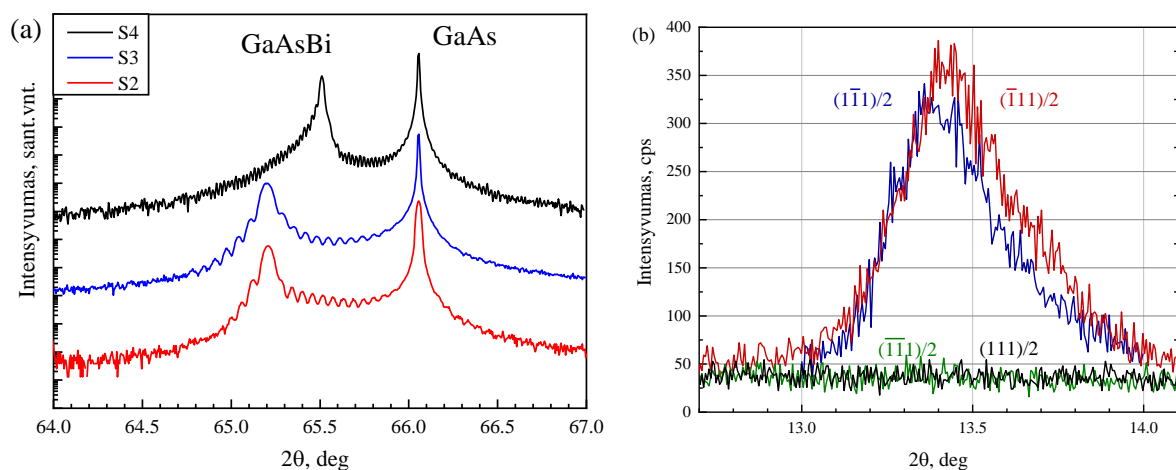
23 pav. GaAsBi skersinio pjūvio STEM mikrografija



24 pav. GaAsBi (110) ir (1 $\bar{1}$ 0) paviršių HRTEM nuotraukos

Atlikti Rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) matavimai patvirtina kristalinę atominę bismidų sluoksnių struktūrą. Reflekso (004) difraktogramos [25(a) pav.] rodo išreikštas bismido smailes ir interferencines oscilacijas, liudijančias aukštą bismidų kristalinės gardelės struktūrinį tobulumą. Difrakiniai  $\frac{1}{2}(1\bar{1}1)$  ir  $\frac{1}{2}(\bar{1}11)$  refleksai [25(b) pav.], kurie yra negalimi cinko blizgučio struktūros kristaluose, akivaizdžiai liudija CuPt B<sub>-</sub> ir B<sub>+</sub> tipo atominį susitvarkymą tirtuose bismidų bandiniuose. Epitaksiniuose bismidų sluoksniuose, išaugintuose ant pasvirusių (nupjautų) GaAs (001) padėklų – S2 ir S3 bandiniuose, – buvo stebimas tik  $\frac{1}{2}(1\bar{1}1)$  XRD refleksas. Šiuose bandiniuose dominavo Bi atomų susitvarkymas (1 $\bar{1}$ 1) plokštumose.





25 pav. XRD difraktogramos: (a) (004) refleksai ir (b) „draustiniai“  $\frac{1}{2}\{111\}$  refleksai

Bismidų bandinių atvirkštinės gardelės skenavimo (RSM) XRD matavimai parodė [40], kad dauguma bandinių (S2–S4) yra pilnai epitaksiškai įtempti dėl ženklaus gardelių konstantų skirtumo tarp GaAsBi ir GaAs padėklo. Bandinys S1 buvo dalinai įtemptas (jo gardelės relaksacijos laipsnis buvo artimas 50 % laipsnių).

## 6.2. Fotoluminescencijos tyrimai

Bandinių poliarizuotos fotoluminescencijos (PL) spektrai buvo išmatuoti kambario ir skysto azoto (80 K) temperatūroje, žadinant liuminescenciją 532 nm lazeriu ir registruojant ją išilgai bandinio paviršiaus normalės ([001] kryptimi) esant  $\mathbf{E} \parallel [1\bar{1}0]$  ir  $\mathbf{E} \parallel [110]$  poliarizacijoms (naudojant Glan-Taylor prizmę).

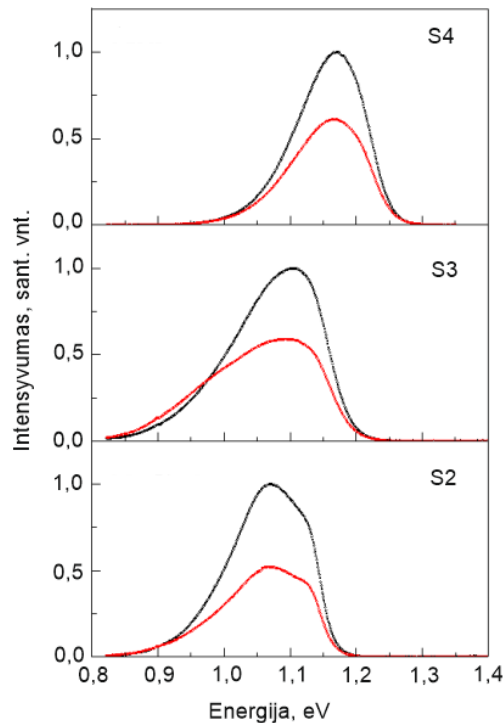
Kadangi atominis CuPt susitvarkymas keičia kubinę cinko blizgučio simetriją į trigoninę, jis sąlygoja valentinės juostos vadinamąjį „kristalinį“ suskilimą  $\Delta_c$ . Esant kristalinio lauko suskilimo  $\Delta_c$  vertei didesnei už terminę energiją  $k_B T$ , fotoluminescencijoje turi dominuoti  $E_{0,1}$  optiniai šuoliai (žr. 9 pav.) į viršutinę suskilusios valentinės juostos šaką. Tokie šuoliai gali vykti tik esant šviesos  $\mathbf{E}$ -vektoriui statmenam atominio susitvarkymo ašiai  $[1\bar{1}1] B_-$  (arba  $[\bar{1}11]$  ašiai  $B_+$ ). Esant  $\mathbf{E} \parallel [110]$  poliarizacijai, elektrinio lauko vektorius yra statmenas susitvarkymo ašiai, o, esant  $\mathbf{E} \parallel [1\bar{1}0]$ , jo projekcija į  $(1\bar{1}1)$  plokštumą yra  $\cos \Theta = 1/\sqrt{3}$  (žr. § 3). Todėl poliarizuotos PL intensyvumų santykis teoriškai turi būti  $R = I_{[110]}/I_{[1\bar{1}0]} = 3$ . Kaip matyti iš 26 pav., kuriame pateikiami poliarizuotos fotoluminescencijos spektrai, eksperimentiškai yra stebima akivaizdi poliarizacinė anizotropija ir bandinių  $R$ -parametras yra

maždaug 1.7 skysto azoto temperatūroje (2.1 – kambario temperatūroje), t.y. artimas teorinei  $R = 3$  vertei.

Aptariant šiuos rezultatus svarbu turėti omenyje, kad teorinė  $R = 3$  vertė yra galima tik suderintos gardelės konstantos epitaksiniuose sluoksniuose. Bismidų gardelės konstanta ženkliai skiriasi nuo GaAs padėklo, ir juose susidaro epitaksiniai įtempimai. Epitaksinis bismido sluoksnio įtempimas taip pat sąlygoja valentinės juostos suskilimą  $\Delta_e$ , kuris, esant  $x = 0.05$  bismuto koncentracijai, yra maždaug  $\Delta_e \approx 45$  meV.

Kadangi epitaksinis įtempimas (nesant atominio susitvarkymo) daro kubinį cinko blizgučio kristalą vienašiu su optine ašimi orientuota išilgai sluoksnio paviršiaus normalės [001], poliarizacinė fotoluminescencijos (matuojamos išilgai [001]) priklausomybė yra galima tik esant kristaliniam, CuPt susitvarkymo sąlygotam, suskilimui, palyginamam ar didesniam už epitaksinį,  $\Delta_c \geq \Delta_e$ .

Tai leidžia daryti išvadą, kad kristalinis, atominio susitvarkymo sąlygotas, suskilimas bismiduose yra 50 meV eilės.

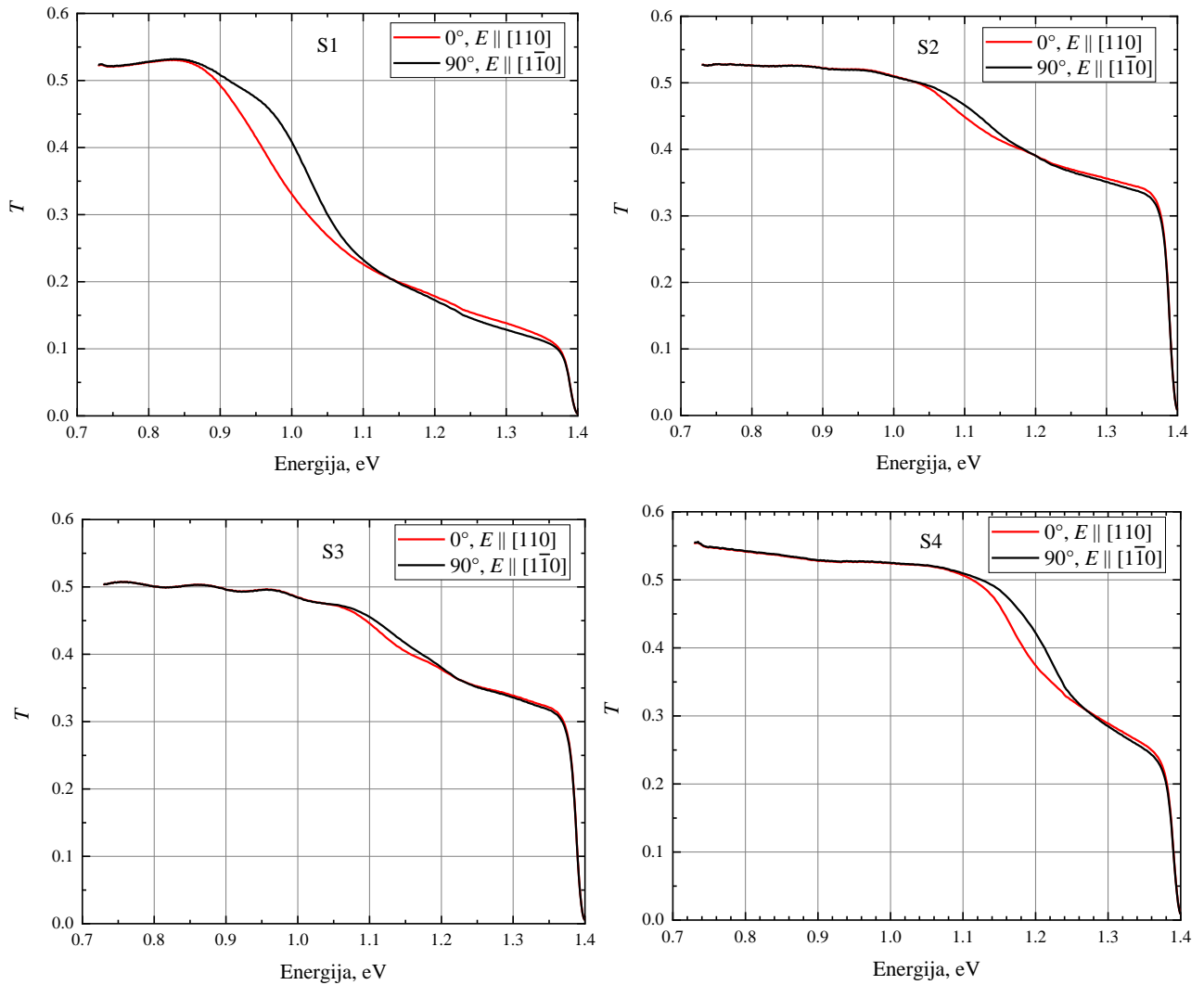


26 pav. Bandinių fotoluminescencijos ( $T = 80$  K) spektrai esant  $[1\bar{1}0]$  (raudona kreivė) ir  $[110]$  (juoda kreivė) poliarizacijoms

## 7. Elipsometriniai matavimai ir jų analizė.

### 7.1. Elipsometrija pralaidumo geometrijoje

Dideles kristalinio, CuPt-tipo atominio susitvarkymo sąlygoto, valentinės juostos suskilimo  $\Delta_c$  vertes bismiduose patvirtina spektroskopinės elipsometrijos matavimai atlikti pralaidumo geometrijoje.



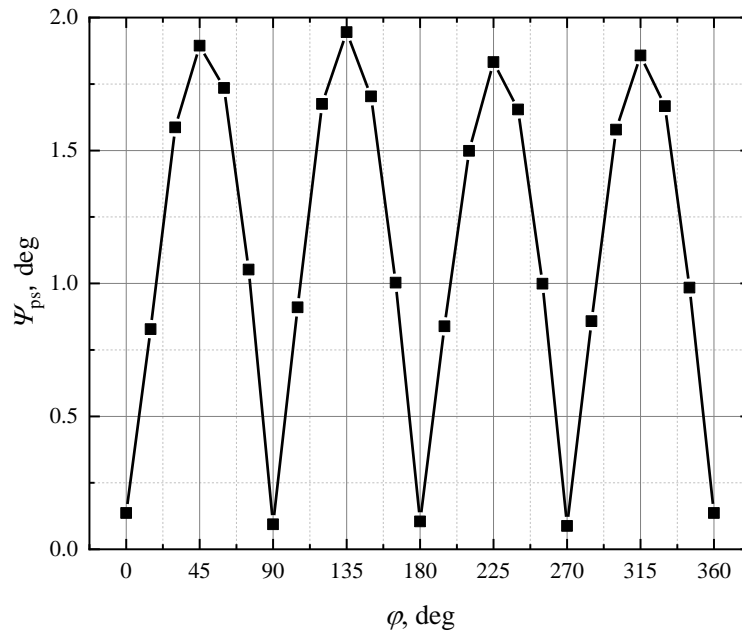
27 pav. Bismidų poliarizuoto pralaidumo spektrai

Bismidų pralaidumo spektrai, esant statmenam šviesos kritimui į bandinius ir esant skirtingoms poliarizacijoms  $E \parallel [110]$  ir  $E \parallel [1\bar{1}0]$ , buvo išmatuoti 0.7–1.4 eV spektrinėje srityje RC2 elipsometru. Rezultatai pateikiami 27 pav. Kaip matyti,  $E \parallel [110]$  poliarizacijos pralaidumas pradeda gęsti esant mažesnėms fotonų energijoms, nei  $E \parallel [1\bar{1}0]$  poliarizacijos pralaidumas. Esant  $E \parallel [110]$ , pralaidumo kritimo spektrinės padėties akivaizdžiai koreliuoja su draustinių energijų tarpais, nustatytais iš fotoluminescencijos tyrimų (4 lentelė). Tai įtikina, kad optinius ypatumus, atitinkančius  $E \parallel [110]$  ir

$E \parallel [1\bar{1}0]$  poliarizacijas, lemia optiniai šuoliai iš suskilusios valentinės juostos, atitinkamai, viršutinės ir apatinės šakų. Suskilimo vertę galima grubiai įvertinti iš optinio tankio,  $\ln(1/T)$ , spektrinių kreivių. Tokie įvertinimai rodo 50 meV eilės suskilimų vertes, koreliuojančias su įvertinimais gautais iš PL spektrų analizės.

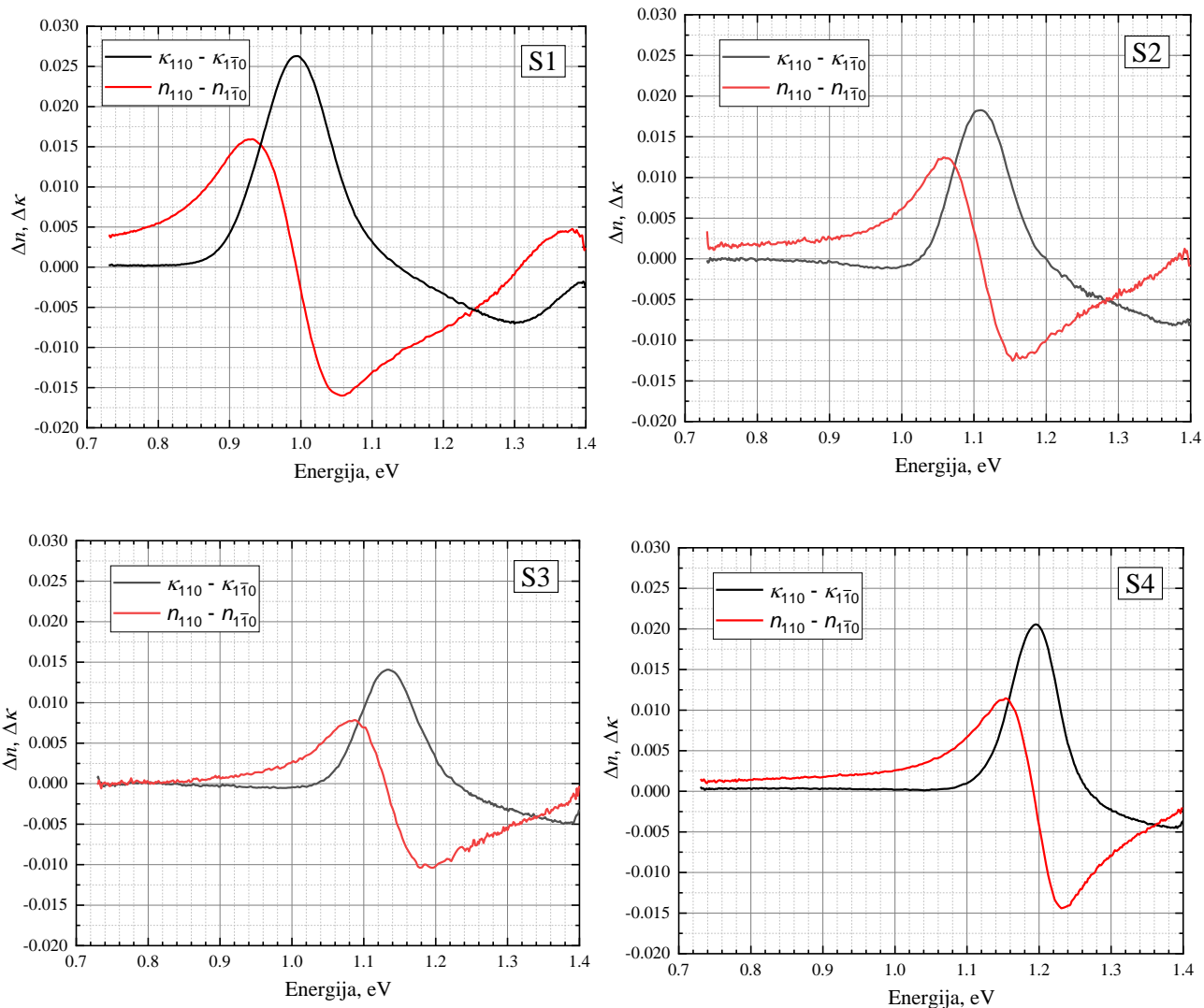
Kristalinio suskilimo įvertinimai bismiduose,  $\sim 50$  meV, koreliuoja ir su jo vertėmis 20–40 meV, stebimomis įprastiniuose puslaidininkiniuose junginiuose,  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  [41]. Tačiau įprastiniuose puslaidininkiniuose junginiuose spontaninis CuPt-tipo atominis susitvarkymas yra stebimas esant suderintinėms,  $x \approx 0.5$ , jų sąstato vertėms. Kadangi kristalinis suskilimas  $\Delta_c$  teoriškai yra proporcingas susitvarkymo parametro kvadratui,  $\Delta_c \sim \eta^2$ , o maksimali galima  $\eta$  vertė yra  $2x$ , bismiduose  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ , kuriuose Bi atominė santykinė koncentracija  $x \approx 0.05$  yra eile mažesnė nei įprastiniuose puslaidininkiniuose lydiniuose, kristalinis suskilimas yra iš tiesų dviem eilėmis didesnis, nes suskilimų vertes turime lyginti prie tų pačių  $x$  ir  $\eta$  verčių.

Valentinės juostos suskilimą bismiduose, kaip minėjome § 6.2, lemia ir CuPt atominio susitvarkymo kristalinis laukas, ir epitaksinis įtempimas. Tai, kad kristalinio lauko indėlis yra dominuojantis, įrodo fotoluminescencijos ir pralaidumo spektrų poliarizacinės priklausomybės. Siekdami papildomų eksperimentinių įrodymų, atlikome azimutinius elipsometrinius bismidų optinio atsako matavimus. Apibendrintosios elipsometrijos matavimai pralaidumo geometrijoje buvo atlikti sukant bandinį aplink jo paviršiaus normalę, esant statmenam spinduliuotės kritimui į bandinio paviršių. Koordinačių keitimo atžvilgiu tai atitinka Euler'io kampo  $\varphi$  keitimą. Tokie matavimai buvo atlikti S1 bandiniui. Bandinys buvo orientuotas taip, kad  $[1\bar{1}0]$  kryptis būtų lygiagreči s poliarizacijos komponentei. Elipsometriniai spektrai buvo registruojami keičiant kampą  $\varphi$  žingsniu  $15^\circ$  kol bandinys buvo pilnai apsuktas aplink savo ašį. Paveiksle 28 pateikiama elipsometrinio anizotropijos parametro  $\Psi_{ps}$  priklausomybė nuo azimutinio kampo. Pateikiamos  $\Psi_{ps}$  vertės atitinka 0.99 eV fotono energiją, kadangi ties šia energija  $\Psi_{ps}$  įgyja didžiausią maksimumo vertę. Kaip matyti iš 28 pav.,  $\Psi_{ps}$  kitimas yra akivaizdžiai periodinis bei simetrinis ir neabejotinai rodo, kad azimutinę pralaidumo priklausomybę lemia CuPt atominio susitvarkymo B. (ar B<sub>+</sub>) ašies  $[1\bar{1}1]$  (ar  $[\bar{1}11]$ ) projekcija į bandinio paviršiaus plokštumą, kuri sutampa su  $[1\bar{1}0]$  kristalografine kryptimi.



28 pav. Elipsometrinio parametro  $\Psi_{ps}$  priklausomybė nuo bandinio orientacijos

Darbe buvo atlikti ir Mueller'io matricos elipsometriniai matavimai (žr. § 5.2) pralaidumo geometrijoje. Bandiniai buvo orientuojami taip, kad p ir s šviesos poliarizacijos  $\mathbf{E}$ -vektoriai būtų lygiagretūs, atitinkamai,  $[1\bar{1}0]$  ir  $[110]$  kryptims. Atlikus matavimus, naudojantis (65) formule, buvo apskaičiuojami matricų poliarizacijos laipsniai  $\beta$ . Gautos  $\beta$  vertės visoje spektrinėje srityje yra artimos vienetui,  $\beta \approx 1$ , kas liudija, kad tiriami bandiniai yra nedepoliarizuojantys ir patikimai galime naudoti analitinį inversijos metodą, aprašytą § 5.3. Atlikę Mueller'io matricos inversiją, randame tiesinių lūžio rodiklių ir ekstinkcijos koeficientų skirtumus tarp jų verčių  $[110]$  ir  $[1\bar{1}0]$  kryptimis. Gauti linijinio dvilūžio ir dichroizmo spektrai pateikiami 29 pav.



29 pav. Lūžio rodiklių ir ekstinkcijos koeficientų skirtumai jų verčių  $[110]$  ir  $[1\bar{1}0]$  kryptimis atžvilgiu

Visų tirtų bandinių tiesinių dvilūžių ir dichroizmų spektrai turi ekstremumus siauroje spektrinėje srityje atitinkančioje optinius šuolius  $E_{0,1}$  ir  $E_{0,2}$  iš suskilusios valentinės juostos viršutinės ir apatinės šakų į laidumo juostą. Tai rodo, kad optinę bismidų anizotropiją lemia CuPt atominio susitvarkymo sąlygotas valentinės juostos suskilimas. Linijinio dichroizmo spektrai didėjant fotono energijai iš pradžių demonstruoja didesnę ekstinkcijos koeficientą  $[110]$ -polarizacijai, nes optiniai šuoliai  $E_{0,2}$  iš apatinės valentinės juostos šakos reikalauja, kad elektrinis vektorius būtų lygiagretus CuPt B-susitvarkymo ašiai, ir todėl  $[110]$ -polarizacijos atveju  $E_{0,2}$  optiniai šuoliai yra draustiniai. Didėjant fotono energijai, optinių šuolių  $E_{0,2}$  kanalas atsidaro  $[1\bar{1}0]$ -polarizacijai. Kadangi  $E_{0,1}$  optiniai šuoliai šiai polarizacijai yra silpni (teoriškai, tris kartus silpnesni nei  $[110]$ -polarizacijai), didėjant fotono energijai linijinis dichroizmas ima mažėti.

Visuose bandiniuose ekstinkcijos koeficientų skirtumui pasiekus maksimalią vertę jis vėliau mažėja bei pakeičia ženklą – sugertis  $[1\bar{1}0]$ -polarizacijai tampa didesnė. Bandinyje S1 su didžiausiu bismuto kiekiu,  $x \sim 0.08$ , galima matyti papildomą ekstinkcijos koeficientų skirtumo maksimumą, kuris gali būti susijęs su optiniais šuoliais iš spin-orbitinės atskilusios valentinės juostos šakos. Tuo tarpu kituose bandiniuose šis ypatumas yra spektrinėje srityje, kuri viršija GaAs padėklo draustinių energijų tarpą, todėl pralaidumo geometrijoje jo registruoti nepavyksta. To būtų galima išvengti nuėsdinant GaAs padėklą, tačiau tikėtina, kad tuomet GaAsBi sluoksnis dėl įtempimų relaksacijos pakeis savo atominę struktūrą.

Lūžio rodiklių ir ekstinkcijos koeficientų skirtumai  $[110]$  ir  $[1\bar{1}0]$  polarizacijoms optinių šuolių  $E_{0,1}$  ir  $E_{0,2}$  srityje įgyja santykinai dideles vertes, tirtuose bandiniuose varijuojančias 0.01–0.025 intervale. Tikėtina, kad absoliutinės skirtuminės vertės priklauso nuo susitvarkymo parametro  $\eta$ , t.y. nuo bismuto koncentracijų skirtumo juo praturtintose ir nuskurdintose kristalografinėse atominėse plokštumose. Tačiau detalesnė analizė reikalauja nepriklausomo eksperimentinio susitvarkymo parametro nustatymo bandinių atominės struktūros tyrimų metodais. Iš principo, tai įmanoma atlikti XRD ar EDX metodais, tačiau praktiškai tai yra sudėtingas ir iki šiol neatliktas uždavinys.

Kaip matyti iš 29 pav., nežymus bismidų dvilūžis yra stebimas ir ilgabangėje spektrinėje srityje, žemiau optinių šuolių  $E_{0,1}$  ir  $E_{0,2}$  srities, kuri lemia žemadažnė kvazistacionari polarizacijos anizotropija, ir kuris anksčiau buvo stebėtas ir įprastiniuose puslaidininkiuose junginiuose GaInP<sub>2</sub> ir AlGaInP<sub>2</sub> [13, 14].

Šiame darbo aprašyme mes pateikiame eksperimentinius spektroskopinės elipsometrijos rezultatus keturiems pasirinktiems S1–S4 bandiniams. Darbe iš tiesų buvo atlikti daugelio bismidų bandinių, maždaug dvidešimties, matavimai. Svarbus darbo rezultatas yra tas, kad polarizacinės pralaidumo, tiesinio dvilūžio ir linijinio dichrozmo priklausomybės (žr. 27 pav. ir 29 pav.) buvo stebėtos visiems bismidų bandiniams. Praktiškai, mums nepavyko surasti GaAsBi bandinio, kuris nedemonstruotų CuPt-tipo atominio susitvarkymo. Bandinių MBE auginimo parametrai nebuvo optimizuojami siekiant indukuoti atominį susitvarkymą bismiduose. Tai leidžia daryti svarbią hipotetinę prielaidą, kad spontaninis atominis CuPt-tipo susitvarkymas epitaksinuose kristaliniuose bismiduose vyksta visuomet. Tai iš esmės skiriasi nuo atominio standartinių III-V puslaidininkių susitvarkymo. Pastarasis reikalauja specifinių MBE auginimo sąlygų ir yra realizuojamas tik tam tikruose auginimo temperatūrų ir atominių pluoštelių srautų santykio intervaluose. Tikėtina šio bismidų ypatumo priežastis yra didelis kovalentinių GaAs ir GaBi ryšių ilgių kontrastas.

## 7.2. Elipsometrija atspindžio geometrijoje

Elipsometriniai matavimai pralaidumo geometrijoje įgalina kokybiškai atskleisti atominį susitvarkymą epitaksiniuose sluoksniuose, tačiau neleidžia nustatyti dielektrinės funkcijos tenzorius komponentių. Pastarasis uždavinys reikalauja spektroskopinių elipsometrinių tyrimų atspindžio geometrijoje. Tai – sudėtingas, gana sunkus uždavinys dėl keleto priežasčių. Visų pirma, uždavinys reikalauja didelio optinių parametų skaičiaus nustatymo. Esant atominiam CuPt-tipo susitvarkymui ir epitaksiniam įtempimui, bismidai yra optiškai dviašės sistemos, kurių dielektrinės funkcijos tenzorius turi tris pagrindines kompleksines komponentes. Todėl iš eksperimentinių elipsometrinių spektrų turime nustatyti šešis optinių parametų spektrus. Bandiniuose, kurie yra auginami ant pasvirusių, „nupjautų“ (001) GaAs padėklų, būtina eksperimentiškai nustatyti ir dviašio elipsoido pagrindinių ašių orientacijas. (Bandinius, augintus ant tikslaus (001) padėklo, sudaro B<sub>+</sub> ir B<sub>-</sub> CuPt-tipo domenai. Tuomet efektinio dviašio elipsoido pagrindines ašis fiksuoja kristalografinės [001], [110] ir [1 $\bar{1}$ 0] kryptys.) Kita dielektrinės funkcijos tenzorius uždavinio sudėtingumo priežastis yra ta, kad elipsometrinis atsakas yra labai jautrus paviršinei bandinio būsenai. (Žinoma, kad elipsometrinį atsaką gali įtakoti kelių angstromų storio paviršiniai sluoksniai.) Kadangi bismidų bandinių paviršius paprastai nėra atomiškai „švarus“ (žr. 21 pav. ir 22 pav.), analizuojant eksperimentinius elipsometrinius spektrus, būtina įskaityti (eliminuoti) paviršinę bandinių būseną.

Todėl anizotropinių optinių sistemų dielektrinės funkcijos tenzorius elipsometrinio nustatymo uždavinys paprastai yra sprendžiamas iteracijomis (žr., pvz., [24, 42]). Pirmuoju artiniu, tiriama dviašė sistema yra aproksimuojama paprastesne, pvz., optiškai izotropine. Analizuojant elipsometrinius spektrus, nustatoma efektinė dielektrinė funkcija, kuri sekančiame artinyje yra laikoma esant viena iš  $\epsilon$ -tenzorius komponentių, ir analizė kartojama siekiant nustatyti kitas. Po to kitos yra fiksuojamos, tikslinama pirmoji. Ir tokie iteracijų ciklai yra kartojami, kol pasiekiamas užsibrėžtas tikslumas.

Šiame darbe bismidų dielektrinės funkcijos tenzorius buvo nustatytas antrosios iteracijos tikslumu.

Siekiant eliminuoti interferencinius atspindžius nuo antrosios bandinio (galinės padėklo) sienelės (kurie skaidrioje srityje stipriai įtakoja elipsometrinių parametų spektrus), bandiniai buvo paruošti matavimams pasiurkštinant GaAs padėklo pusę. Bandinys buvo priklijuojamas prie stikliuko taip, kad GaAs padėklas būtų išorėje. Tuomet 30  $\mu\text{m}$  šiurkštumo speciali šiurkštinimo plėvelė buvo padengiama distiliuoto vandens sluoksniu ir bandinys atsitiktiniais judesiais, nesudarant specifinės orientacijos rėžių, buvo „šlifuojamas“, kol padėklo paviršius tapdavo tolygiai matinis. Tuomet stikliukas su bandiniu buvo

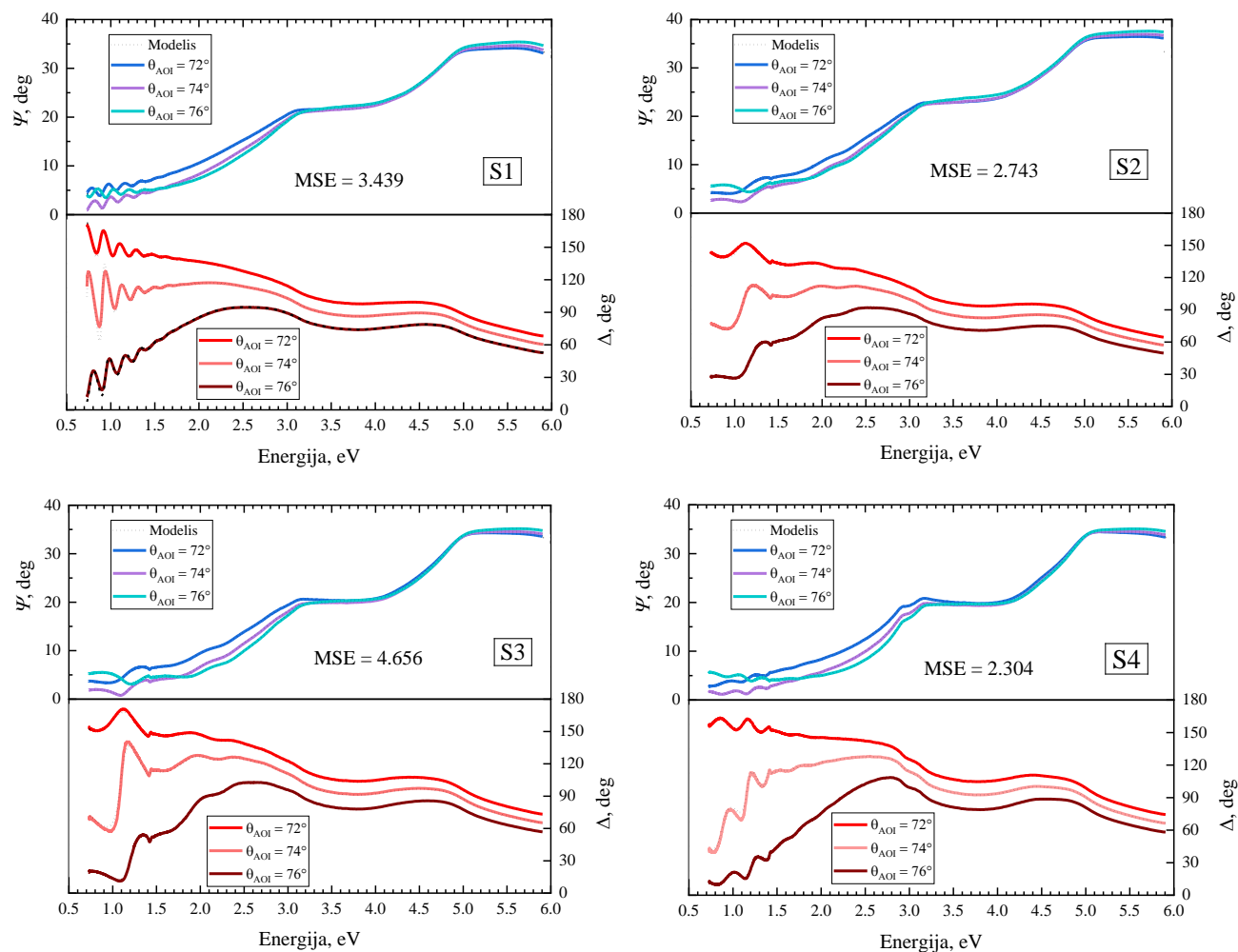


merkiamas į indą su acetonu ir patalpinamas į ultragarsinę vandens vonelę. Acetonas ištirpina klijus, o ultragarsinės bangos padeda pašalinti ant paviršiaus susikaupusius klijų likučius. Po to bandinys nuplaunamas etanoliu, o pastarojo likučiai pašalinami azoto dujų srautu. Toks pirminis bandinių paruošimas buvo atliktas visiems S1–S4 bandiniams.

Elipsometriniai atspindžio matavimai buvo atliekami esant  $\varphi = 45^\circ$  azimutiniam kampui (žr. 20 pav.), kai elipsometrinis parametras  $\Psi_{ps}$  įgyja didžiausias vertes (žr. 28 pav.). Matavimai atlikti esant įvairiems šviesos spindulio kritimo kampams  $\theta_{AOI}$ , kurie buvo keičiami  $20^\circ$ – $70^\circ$  intervale žingsniu  $10^\circ$  ir  $70^\circ$ – $80^\circ$  intervale žingsniu  $1^\circ$ . Išmatavus šiuos 16 elipsometrinių spektrų rinkinių, pirmuoju artėjimu, laikant bismido sluoksnį optiškai izotropine medžiaga, buvo sprendžiamas jos pseudodielektrinės funkcijos uždavinys, –  $\epsilon$ -tenzorius buvo laikomas diagonaliu su vienodomis diagonaliomis komponentėmis  $\epsilon_{PDF}(\omega)$ . (Bandymai pirmuoju analizės žingsniu nustatyti kelias  $\epsilon$ -tenzorius komponentes duodavo nevienareikšmius arba nekonverguojančius rezultatus.)

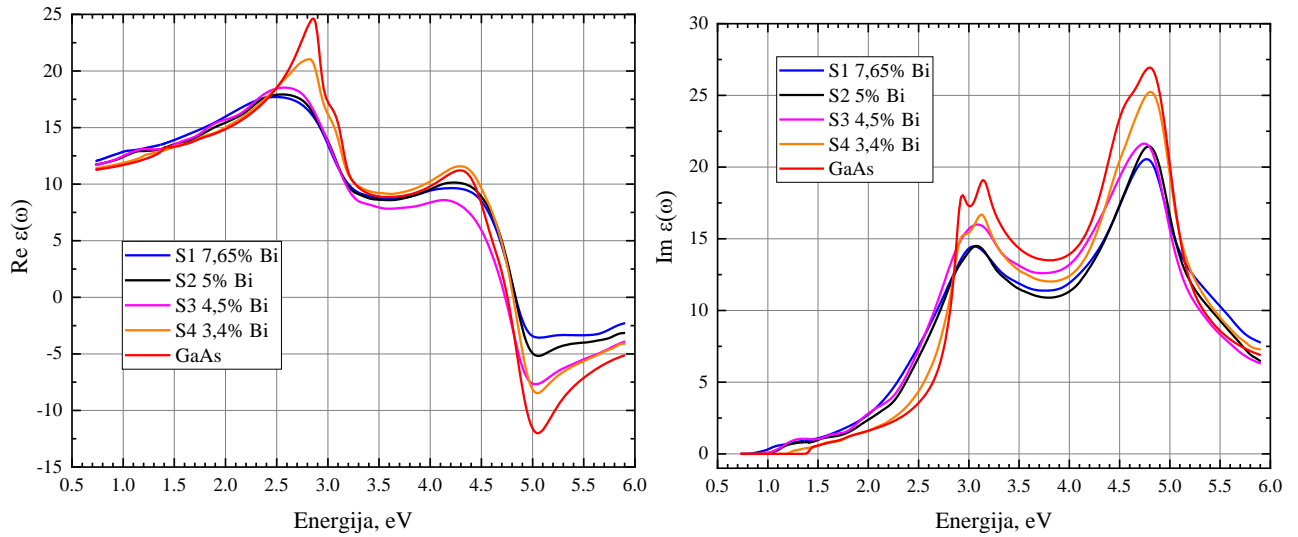
Elipsometriniai spektrai buvo modeliuojami naudojantis CompleteEASE paketo WvlbyWvl schema, esant fiksuotiems bismidų sluoksnių storiams, nustatytiems iš XRD matavimų. Modeliuojant, eksperimentiniai spektrai yra diskretizuojami į tam tikrą taškų skaičių ir kiekviename taške optinės konstantos varijuojamos tol, kol pasiekiamas geriausias sutapimas su to taško elipsometrinėmis vertėmis. Modeliuojant yra svarbus pradinis optinių konstantų pasirinkimas. Pradinės  $\epsilon_{PDF}(\omega)$  vertės buvo aproksimuojamos GaAs dielektrine funkcija. Šio modelio trūkumas yra tas, kad jis neeliminuoja eksperimentinių duomenų triukšmo, nes modeliuojant vieną tašką neįskaitomi greta esantys taškai. Be to, gaunami rezultatai nevisuomet tenkina Kramers'o–Kronig'o sąryšius, siejančius menamą ir realią kompleksinių optinių paramaterų dalis. Todėl šio modelio generuotos optinės konstantos buvo tikslinamos BSpline modeliu, kuris eliminuoja triukšmą ir generuoja glotnią optinių parametru dispersiją. Naudojant šia schema, spektras taip pat yra diskretizuojamas, tik šįkart, modeliuojant spektrą, yra atsižvelgiama ir į gretimus taškus. Čia yra svarbus taškų skaičiaus pasirinkimas, nes naudojant per mažai taškų prarandama informacija apie smulkias spektrines charakteristikas, tačiau per didelis taškų kiekis gali generuoti triukšmą. BSpline schemos konvergenciją galima pagreitinti nurodant pradines draustinių energijų tarpo vertes (gaunamas, pvz., iš PL matavimų) ar kitus parametrus, kurie vėliau yra programiškai optimizuojami. Taip, pvz., buvo patikslinti bismidų sluoksnių storiai: S1 – 840 nm, S2 – 194 nm, S3 – 195 nm, S4 – 504 nm (plg. XRD duomenis 4 lentelėje). Eksperimentinių ir modeliųjų spektrų suderinamumo parametru yra MSE rodiklis (66), ir optinės konstantos programiškai yra varijuojamos tol, kol pasiekiamas MSE minimumas. Praktikoje, MSE = 20 yra laikoma geru suderinimo parametru.

Šiame darbe mums pavyko pasiekti žymiai mažesnes MSE vertes: 3.4 (S1), 2.7 (S2), 4.6 (S3) ir 2.3 (S4). Suderinimo rezultatus iliustruoja 30 pav.



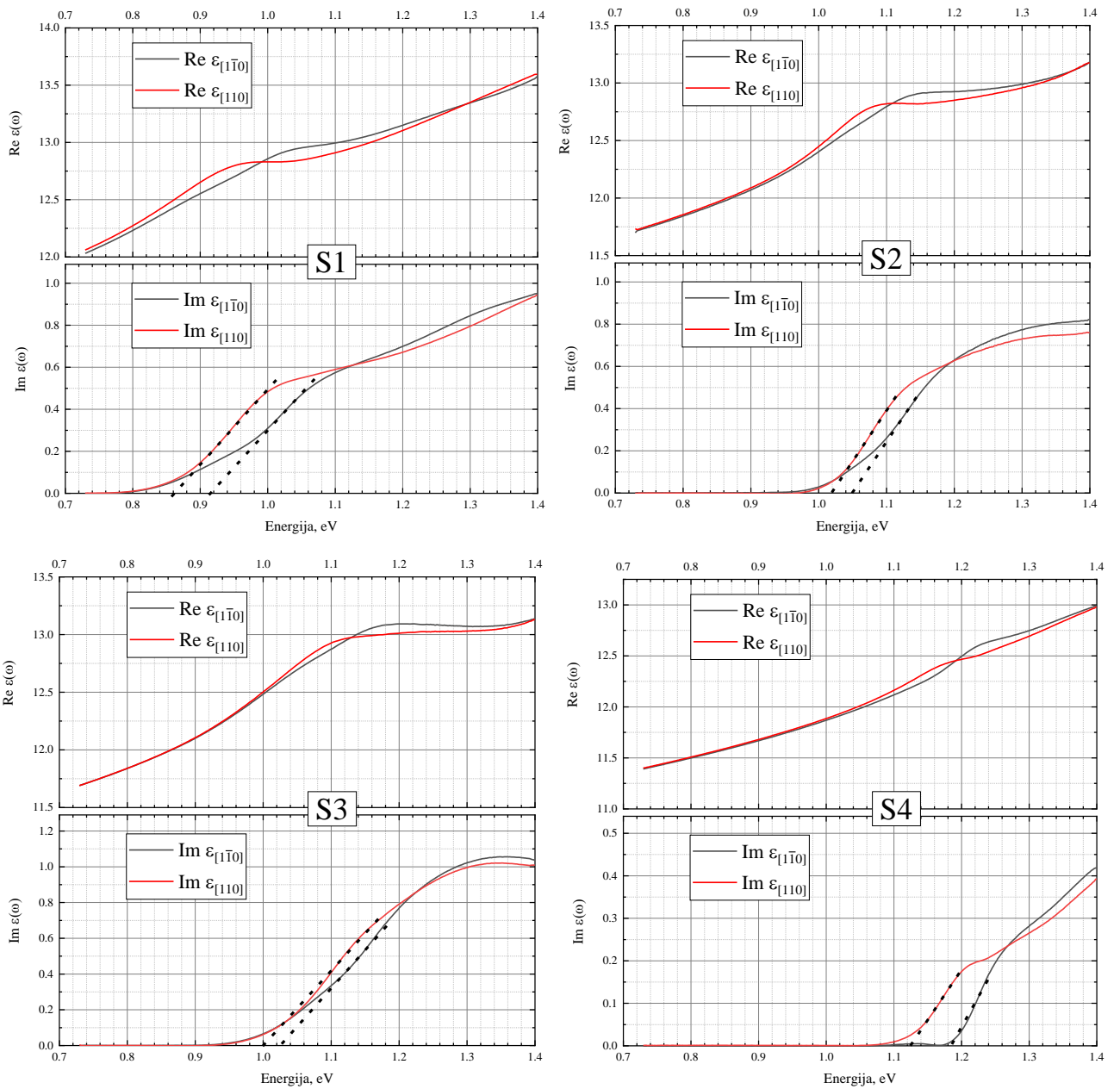
30 pav. Elipsometrinio atsako modeliavimo rezultatai

Gauta pseudodielektrinė bismidų funkcija yra pateikiama 31 pav. Kaip matyti, bismuto įterpimas į puslaidininkinę gardelę didina optinių šuolių išplitimo parametą. Didėjant santykinei atominiai bismuto koncentracijai, išplitimo parametras didėja.



31 pav. Pseudodielektrinė GaAsBi bismidų funkcija

Pirmuoju iteracijų artiniu nustatyta pseudodielektrinė funkcija  $\varepsilon_{\text{PDF}}(\omega)$  šiame darbe sekančiu artiniu buvo patikslinta išnaudojant Mueller'io matricų inversijos rezultatus (gautus pralaidumo geometrijoje,  $\varepsilon_{[1\pm 10]}(\omega) = \varepsilon_{\text{PDF}}(\omega) \pm \frac{1}{2}\Delta\varepsilon(\omega)$ , kur  $\Delta\varepsilon(\omega)$  randama iš eksperimentinių  $\Delta n$  ir  $\Delta\kappa$  spektrų. Svarbu turėti omenyje, kad taip nustatytos funkcijos  $\varepsilon_{[110]}(\omega)$  ir  $\varepsilon_{[1\bar{1}0]}(\omega)$  nėra  $\varepsilon$ -tenzorius komponentės, bet efektinės dielektrinės funkcijos, aprašančios bismidų optinį atsaką statmeno bandiniams šviesos sklidimo atveju ir esant  $\mathbf{E} \parallel [110]$  ir  $\mathbf{E} \parallel [1\bar{1}0]$  poliarizacijoms. Efektinės dielektrinės funkcijos yra pateikiamos 32 pav. Jų nustatymas leidžia patikslinti / nustatyti valentinės juostos suskilimą  $\Delta$ , bandiniuose S1–S4 jis, atitinkamai, yra 55 meV, 40 meV, 30 meV ir 60 meV. Šios vertės gerai koreliuoja su mūsų ankstesniu grubiu  $\Delta_c$  įvertinimu  $\sim 50$  meV, kurį gavome analizuodami fotoluminescencijos ir elipsometrinius pralaidumo spektrus.



32 pav. Efektinės GaAsBi dielektrinės funkcijos, aprašančios bismidų optinį atsaką, esant  $E \parallel [110]$  ir  $E \parallel [1\bar{1}0]$  poliarizacijoms

## PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS

1. Darbe detaliai tirti epitaksiniai  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  bismido bandiniai, esant  $x \approx 0.03\text{--}0.08$  santykinėms atominėms bismuto koncentracijoms, demonstruoja spontanišią atominę  $\text{CuPt}_B$ -tipo susitvarkymą, kuris buvo atskleistas optiniais spektroskopinės elipsometrijos bei fotoluminescencijos metodais ir patvirtintas nepriklausomais difrakciniais XRD matavimais.
2. Naudojantis Mueller'io matricių elipsometrijos metodais, sukurta paprasta atominio  $\text{CuPt}$ -tipo susitvarkymo testavimo schema, įgalinanti efektyviai kokybiškai testuoti  $\text{CuPt}$ -tipo susitvarkymą plonuose epitaksiniuose sluoksniuose.
3. Atliktas epitaksinių kristalinių bismidų testavimas rodo, kad visi epitaksiniai  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  bismido bandiniai (turintys struktūriškai tvarkingą kristalinę sandarą) turi  $\text{CuPt}_B$ -tipo atominį susitvarkymą. Tai esminis bismidų skirtumas nuo standartinių puslaidininkinių III-V lydinių – pvz.,  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  ar  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ,– kuriuose atominis susitvarkymas yra pasiekiamas tik prie tam tikrų specifinių epitaksinio auginimo sąlygų.
4. Atominis susitvarkymas epitaksiniuose bismiduose lemia optinę poliarizacinę jų anizotropiją net ir statmeno bandinio paviršiui šviesos sklidimo atveju. Pagrindinė fizikinė optinės anizotropijos priežastis – atominio susitvarkymo sąlygotas valentinės juostos suskilimas. Suskilimo  $\Delta_c$  vertė yra 50 meV eilės, esant  $x \approx 0.05$  bismuto koncentracijai. Gautas suskilimo įvertinimas bismiduose yra keliomis eilėmis didesnis nei tikėtinos  $\Delta_c$  vertės standartiniuose III-V puslaidininkiniuose lydiniuose esant atitinkamam,  $x \approx 0.05$ , jų sąstatui.

Darbe gautų rezultatų pagrindu ruošiama publikacija [40].

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] S. Wang and P. Lu, Bismuth-Containing Alloys and Nanostructures, Singapore: Springer, 2019.
- [2] A. G. Norman, R. France and A. J. Ptak, „Atomic ordering and phase separation in MBE GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>,“ *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **29** (3), 03C121, 2011.
- [3] C. A. Broderick et al., „Band engineering in dilute nitride and bismide semiconductor lasers,“ *Semiconductor Science and Technology*, **27** (9), 094011, 2012.
- [4] E. Sterzer et al., „Investigation of the microstructure of metallic droplets,“ *Journal of Crystal Growth*, **408**, 71, 2014.
- [5] H. Fujiwara, Spectroscopic ellipsometry: Principles and Applications, Tokyo: John Wiley & Sons, 2007.
- [6] H. Arwin, Thin Films Optics and Polarized Light, 2015.
- [7] E. A. I. Harland and G. Tompkins, Handbook of ellipsometry, William Andrew, Inc., 2005.
- [8] A. Mascarenhas, Spontaneous Ordering in Semiconductor Alloys, New York: Springer Science, 2002.
- [9] H. Asai and K. Oe, „Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P liquid phase epitaxial growth on (100) GaAs substrates,“ *Journal of Applied Physics*, **53** (10), 6849, 1982.
- [10] M. Kume, J. Ohta, N. Ogasawara and R. Ito, „Orientation Dependence of LPE Growth Behavior of Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P on (100) and (111)B GaAs Substrates,“ *Japanese Journal of Applied Physics*, **21** (7), L424, 1982.
- [11] A. Gomyo, T. Suzuki and S. Iijima, „Observation of Strong Ordering in Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P alloy semiconductors,“ *Physical Review Letters*, **60** (25), 2645, 1988.
- [12] T. Suzuki, A. Gomyo, S. Iijima, K. Kobayashi, S. Kawata, I. Hino, and T. Yuasa, „Band-Gap Energy Anomaly and Sublattice Ordering in GaInP and AlGaInP Grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy,“ *Japanese Journal of Applied Physics*, **27** (11), 2098, 1988.
- [13] M. Schubert, T. Hofmann, B. Rheinländer, I. Pietzonka, T. Sass, V. Gottschalch and J. A. Woollam, „Near-band-gap CuPt-order-induced birefringence in Al<sub>0.48</sub>Ga<sub>0.52</sub>InP<sub>2</sub>,“ *Physical Review B*, **60** (24), 16618, 1999.
- [14] R. Wirth, J. Porsche, F. Scholz and A. Hangleiter, „Birefringence in ordered Ga<sub>0.47</sub>In<sub>0.53</sub>As/InP,“ *Physical Review B*, **59** (3), 1582, 1999.
- [15] T. Suzuki, A. Gomyo and S. Iijima, „Strong ordering in GaInP alloy semiconductors; Formation mechanism for the ordered phase,“ *Journal of Crystal Growth*, **93** (1), 396, 1988.

- [16] A. Gomyo, T. Suzuki, S. Iijima, H. Hotta, H. Fujii, S. Kawata, K. Kobayashi, Y. Ueno and I. Hino, „Nonexistence of Long-Range Order in Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P Epitaxial Layers Grown on (111)B and (110)GaAs Substrates,“ *Japanese Journal of Applied Physics*, **27** (12), L2370, 1988.
- [17] J. C. Mikkelsen et al., „Atomic-Scale Structure of Random Solid Solutions: Extended X-Ray-Absorption Fine-Structure Study of Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As,“ *Physical Review Letters*, **49** (19), 1412, 1982.
- [18] P. Bogusawski, „Surface stability of ordered lattice-mismatched III-V alloys,“ *Physical Review B*, **42** (6), 3737, 1990.
- [19] S. Mahajan and L. C. Kimerling, *Concise Encyclopedia of Semiconducting Materials & Related Technologies*, Oxford: Pergamon press, 1992.
- [20] I. Murgatroyd, Doctoral thesis, University of Oxford, 1987.
- [21] J. A. Appelbaum and D. R. Hamann, „Theory of reconstruction induced subsurface strain — application to Si(100),“ *Surface Science*, **74** (1), 21, 1978.
- [22] T. Suzuki and A. Gomyo, „Re-examination of the formation mechanism of CuPt-type natural superlattices in alloy semiconductors,“ *Journal of Crystal Growth*, **111** (1), 353, 1991.
- [23] K. Nechay et al., „AlGaAs/AlGaInP VECSELs With Direct Emission at 740–770 nm,“ *IEEE Photonics Technology Letters*, **31** (15), 1245, 2019.
- [24] Z. L. Bushell, R. M. Joseph, L. Nattermann, P. Ludewig, K. Volz, J. L. Keddie and S. J. Sweeney, „Optical functions and critical points of dilute bismide alloys studied by spectroscopic ellipsometry,“ *Journal Of Applied Physics*, **123** (4), 045701, 2018.
- [25] D. F. Reyes, F. Bastiman, C. J. Hunter, D. L. Sales, A. M. Sanchez and R. David, „Bismuth incorporation and the role of ordering in GaAsBi/GaAs structures,“ *Nanoscale research letters*, **9** (23), 1, 2014.
- [26] R. B. Lewis, M. Masnadi-Shirazi and T. Tiedje, „Growth of high Bi concentration GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> by molecular beam epitaxy,“ *Applied Physics Letters*, **101**, 082112, 2012.
- [27] W. Bennarndt, G. Boehm and M.C. Amann, „Domains of molecular beam epitaxial growth of Ga(In)AsBi on GaAs and InP substrates,“ *Journal of Crystal Growth*, **436**, 56, 2016.
- [28] X. Lu, D. A. Beaton, R. B. Lewis, T. Tiedje and Y. Zhang, „Composition dependence of photoluminescence of GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>,“ *Applied Physics Letters*, **95** (4), 041903, 2009.
- [29] J. Yoshida, T. Kita, O. Wada and K. Oe, „Temperature Dependence of GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> Band Gap Studied by Photoreflectance Spectroscopy,“ *Japanese Journal of Applied Physics*, **42** (1), 2003.
- [30] T. Chai, C. A. Broderick, E. P. O'Reilly, Z. Othaman, S. R. Jin, J. P. Petropoulos, Y. Zhong, P. B. Dongmo, O. Zide and S. J. Sweeney, „Experimental and modelling study of InGaBiAs/InP alloys with up to 5.8% Bi, and with  $\Delta_{so} > E_g$ ,“ *Semiconductor Science and Technology*, **30** (9), 094015, 2015.

- [31] Z. Batool, K. Hild, C. Hosea, X. Lu, T. Tiedje and S. J. Sweeney, „The electronic band structure of GaBiAs/GaAs layers: Influence of strain and band anti-crossing,“ *Journal of Applied Physics*, **111** (11), 113108, 2012.
- [32] Z. Zhou, D. F. Mendes, R. D. Richards, F. Bastiman and J. P. David, „Absorption properties of GaAsBi based p–i–n heterojunction diodes,“ *Semiconductor Science and Technology*, **30** (9), 094004, 2015.
- [33] N. B. Sedrine, I. Moussa, H. Fitouri, A. Rebey, B. E. Jani and R. Chtourou, „Spectroscopic ellipsometry study of GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> material grown on GaAs substrate by atmospheric pressure metal-organic vapor-phase epitaxy,“ *Applied Physics Letters*, **95** (1), 011910, 2009.
- [34] S. Tumėnas, V. Karpus, K. Bertulis and H. Arwin, „Dielectric function and refractive index of GaBi<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub> (x = 0.035, 0.052, 0.075),“ *Physica Status Solidi C*, **9** (7), 1633, 2012.
- [35] M. Mahtab, R. Synowicki, V. Bahrami-Yekta and L. C. Bannow, „Complex dielectric function of GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> as a function of Bi content,“ *Physical Review Materials*, **3** (5), 054601, 2019.
- [36] G. J. Babonas, „Paviršiaus optinė spektroskopija,“ Vilnius, TEV, 2008, 43-79.
- [37] J. A. Woollam and P. G. Snyder, „Fundamentals and Applications of Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry,“ *Materials Science and Engineering*, **B5**, 279, 1990.
- [38] O. Arteaga and A. Canillas, „Analytic inversion of the Mueller–Jones polarization matrices for homogeneous media,“ *Optics Letters*, **35** (4), 559, 2010.
- [39] J.A. Woolam Co., CompleteEASE Software Manual, Lincoln, 2014.
- [40] T. Paulauskas, B. Čechavičius, V. Karpus, L. Jočionis, S. Tumėnas, J. Devenson, V. Pačebutas, S. Stanionytė, V. Strazdienė, A. Geižutis, M. Čaplovičová, V. Vretenár, M. Walls and A. Krotkus, „Polarization of photoluminescence and optical anisotropy in CuPt<sub>B</sub>-ordered dilute GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> alloys,“ *Scientific Reports*, 2020 (publikacija ruošiamą spaudai).
- [41] T. Kanata, M. Nishimoto, H. Nakayama and T. Nishino, „Valence-band splitting in ordered Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P studied by temperature-dependent photoluminescence polarization,“ *Phys. Rev. B*, **45** (12), 6637, 1992.
- [42] V. Karpus, S. Tumėnas, A. Eikevičius and H. Arwin, „Interband optical transitions of Zn,“ *Phys. Status Solidi B*, **253**, (3), 419, 2016.



# ELIPSOMETRINIS BISMIDŲ OPTINĖS ANIZOTROPIJOS TYRIMAS

Lukas Jočionis

## SANTRAUKA

GaAsBi bismidas yra plačiai mokslinėje literatūroje nagrinėjama puslaidininkinė medžiaga. Platus tyrimų frontą lemia galimybė valdyti bismidų draustinių energijų tarpą palyginti nežymiai keičiant bismuto koncentraciją, tuo pačiu perspektyvos naudoti bismidus kuriant telekomunikacijų srities lazerius, saulės elementus, kitus IR optoelektronikos prietaisus. Pastaruoju metu atlikti bismidų atominės struktūros tyrimai atskleidė bismuto atomų savaiminį CuPt<sub>B</sub>-tipo susitvarkymą. Šio darbo tikslas – nustatyti atominio susitvarkymo įtaką bismidų optiniam atsakui naudojantis spektroskopinės elipsometrijos metodais.

Darbe detaliai tirti epitaksiniai GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> bismido bandiniai, esant  $x \approx 0.03-0.08$  santykinėms Bi koncentracijoms, akivaizdžiai demonstruoja spontaniškas atominis CuPt<sub>B</sub>-tipo susitvarkymą, kuris darbe atskleistas optiniais spektroskopinės elipsometrijos ir fotoluminescencijos metodais, bei patvirtintas nepriklausomais difrakciniais XRD matavimais. Atominis susitvarkymas epitaksinčiuose bismiduose lemia optinę poliarizacinę jų anizotropiją net ir statmeno bandinio paviršiui šviesos sklaidimo atveju.

Pagrindinė fizikinė optinės anizotropijos priežastis – atominio susitvarkymo sąlygotas valentinės juostos suskilimas  $\Delta_c$ . Jo vertė bismiduose yra 50 meV eilės, esant  $x \approx 0.05$  bismuto koncentracijai. Gautas bismidų juostinio suskilimo įvertinimas yra keliomis eilėmis didesnis nei tikėtinos  $\Delta_c$  vertės standartiniuose III-V puslaidininkiniuose lydiniuose – pvz., Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>P ar GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>, – esant atitinkamam,  $x \approx 0.05$ , jų sąstatui.

Sukurta Mueller'io matricių elipsometrijos metodika, įgalinanti efektyviai kokybiškai testuoti atominį CuPt-tipo susitvarkymą plonuose epitaksinčiuose sluoksniuose. Atliktas epitaksinių kristalinių bismidų testavimas rodo, kad visi epitaksiniai GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> bismido bandiniai (turintys struktūriškai tvarkingą kristalinę sandarą) turi CuPt<sub>B</sub>-tipo atominį susitvarkymą. Tai esminis bismidų skirtumas nuo standartinių puslaidininkinių III-V lydinių, kuriuose atominis susitvarkymas yra pasiekiamas tik prie tam tikrų specifinių epitaksinio auginimo sąlygų.

# ELLIPSOMETRIC STUDY OF OPTICAL ANISOTROPY OF BISMIDES

Lukas Jočionis

## SUMMARY

The GaAsBi bismides presently are widely studied semiconductor alloys, due to their perspective potential applications in engineering of telecommunication-wavelength-range lasers, multi-junction solar cells, and other IR optoelectronic devices. Recently, atomic structure investigations of bismides revealed the spontaneous CuPt<sub>B</sub>-type atomic ordering. The goal of the present work is to determine the influence of the atomic ordering on bismide optical properties using the spectroscopic ellipsometry techniques.

The MBE-grown epitaxial GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> bismide samples with  $x \approx 0.03$ – $0.08$  relative Bi concentrations were investigated. The CuPt<sub>B</sub>-type atomic ordering induces optical polarization anisotropy of the epitaxial samples even at normal (to the sample surface) light propagation. The anisotropy was revealed by ellipsometric measurements of transmission, linear birefringence, and dichroism spectra, as well as confirmed by polarized photoluminescence measurements. The main physical reason of the anisotropy is the atomic-ordering induced valence band splitting  $\Delta_c$ . The splitting in bismides was estimated to be of about 50 meV at the  $x \approx 0.05$  Bi concentrations. The bismide splitting essentially, by two orders of magnitude, exceeds that expected in the conventional III-V semiconductor alloys – namely, Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>P or GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>, – at the corresponding atomic compositions,  $x \approx 0.05$ .

The Mueller-matrix based ellipsometric measurement scheme is suggested, which allows for an effective direct test of a manifestation of CuPt-type atomic ordering in thin epitaxial layers. The testing, carried out on numerous bismide samples, shows that all bismide epitaxial layers, which have structurally qualitative crystalline lattice, manifest the CuPt ordering. This is a distinctive feature of bismides as compared to the conventional III-V semiconductor alloys, in which the ordering can be induced only by specific epitaxial-growth conditions.