

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.312>

<https://orcid.org/0000-0003-1097-8531>

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Evelina Dudutienė

GaAsBi kvantinių duobių ir  
Bi kvantinių taškų  
fotoluminescencijos savybės

**DAKTARO DISERTACIJA**

Gamtos mokslai  
Fizika (N 002)

VILNIUS 2022

Disertacija rengta 2016–2021 metais Fizinių ir Technologijos mokslų centre. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba:

Stipendija – P-DAK-19-179, DOK-17105;

Parama išvykoms – P-DAK-18-238;

Projektai – MIP-71/2015, S-MIP-17-25.

**Mokslinis vadovas:**

**prof. dr. Gintaras Valušis** (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika – N 002).

Gynimo taryba:

**Pirmininkas – prof. habil. dr. Saulius Antanas Juršėnas** (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, fizika – N 002).

**Nariai:**

**doc. dr. Ramūnas Aleksiejūnas** (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, fizika – N 002);

**dr. Tadas Malinauskas** (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, fizika – N 002);

**prof. dr. Saulius Marcinkevičius** (KTH Karališkasis technologijų institutas, Švedija, gamtos mokslai, fizika – N 002)

**prof. dr. Nerija Žurauskienė** (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika – N 002).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2022 m. birželio 15 d. 14 val. Fizinių ir technologijos mokslų centro D401 auditorijoje. Adresas: Saulėtekio av. 3, Vilnius, tel. +37052648884; el. paštas: office@ftmc.lt .

Disertaciją galima peržiūrėti Fizinių ir technologijos mokslų centro bei VU bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu:

<https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>.

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.312>

<https://orcid.org/0000-0003-1097-8531>

VILNIUS UNIVERSITY

CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Evelina Dudutienė

# Photoluminescence properties of GaAsBi quantum wells and Bi quantum dots

**DOCTORAL DISSERTATION**

Natural Sciences

Physics (N 002)

VILNIUS 2022

This dissertation was prepared between 2016 and 2021 in the Center for Physical Sciences and Technology. The research was supported by Research Council of Lithuania:

Grants – P-DAK-19-179, DOK-17105;

Mobility funding – P-DAK-18-238;

Projects – MIP-071/2015, S-MIP-17-25.

**Academic supervisor:**

**prof. dr. Gintaras Valušis** (Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Physics – N 002).

This doctoral dissertation will be defended in a public meeting of the Dissertation Defence Panel:

**Chairman – prof. habil. dr. Saulius Antanas Juršėnas** (Vilnius University, Natural Sciences, Physics – N 002).

**Members:**

**doc. dr. Ramūnas Aleksiejūnas** (Vilnius University, Natural Sciences, Physics – N 002);

**dr. Tadas Malinauskas** (Vilnius University, Natural Sciences, Physics – N 002);

**prof. dr. Saulius Marcinkevičius** (KTH Royal Institute of Technology, Sweden, Natural Sciences, Physics – N 002);

**prof. dr. Nerija Žurauskienė** (Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Physics – N 002);

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 2 p.m. on 15th June 2022 in room D401 of the Center for Physical Sciences and Technology.

Address: Saulėtekio av. 3, A101, Vilnius, Lithuania. Tel. +37052648884;  
e-mail: office@ftmc.lt.

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

# PADĖKA

Fizinių ir technologijos mokslų centre dirbu jau 8 metus ir per šiuos metus teko susidurti su daugybe nuostabių žmonių, kurie ugdė mane kaip mokslininkę ir prisidėjo rengiant šią disertaciją. Norėčiau jiems nuoširdžiai padėkoti.

Savo darbo vadovui prof. dr. Gintarui Valušiui, esu dėkinga už tai, kad patikėjo ir priėmė dirbti į FTMC Optoelektronikos skyrių, už tai, kad motyvavo ir visokeriopai padėjo rengiant šią disertaciją.

dr. Renatai Butkutei esu labai dėkinga už nuoširdų rūpinimąsi, už bandinius ir pavyzdį, kokia mokslininkė noriu būti.

Taip pat noriu padėkoti ir visiems Pუსlaidininkų Optikos Laboratorijos kolegoms už nuostabią atmosferą darbe, už dalijimąsi patirtimi ir pagalbą susiduriant su problemomis. Ypač norėčiau padėkoti dr. Ramūnui Nedzinskui už tai, kad buvo mano vadovas ir mentorius laboratorijoje, už tai, kad išmokė dirbti su stendu, už pasitikėjimą ir kantrybę.

Už labai gerai šviečiančias bismidines kvantines duobes esu dėkinga Algirdui Jasinskui. Už struktūrinius matavimus ir diskusijas prie kavos puodelio dėkoju dr. Sandrai Stanionytei ir dr. Martynui Skapui. O dr. Mindaugui Karaliūnui norėčiau padėkoti už supažindinimą su detalia fotoluminescencijos spektrų analize ir galimybes padiskutuoti apie optinius matavimus.

Dirbti buvo daug smagiau, nes kartu dirbo ir draugai dr. Ieva Žičkienė, dr. Ieva Uogintė, dr. Andrius Rimkus ir dr. Andrius Bičiūnas. Jūs padėjote atsipūsti nuo darbo, į problemas pažiūrėti kitu kampu ir šiaip smagiai leisti laiką.

Galiausiai už rūpinimąsi, palaikymą ir pagalbą esu dėkinga savo šeimai: vyrui Juozui, sūnui Vincentui, tėveliams Rasai ir Charijui, broliui Mykolui, Mamutei ir uošviams Dalytei ir Juozui.

# SANTRUMPOS / ABBREVIATION

Trumpinys	Reikšmė
AFM	Atominės jėgos mikroskopas (ang. <i>Atomic Force Microscope</i> )
APD	Griūtinis fotojutiklis (ang. <i>Avalanche Photodetector</i> )
BAC	Anti-sankirtos modelis (ang. <i>Band Anti-Crossing</i> )
BE	Surištas eksitonas (ang. <i>Bound Exciton</i> )
BEPR	Ekvivalentinis srautų santykis (ang. <i>Beam Equivalent Pressure Ratio</i> )
CB	Laidumo juosta (ang. <i>Conduction Band</i> )
DPSS	Diodu kaupinamas kieto kūno lazeris (ang. <i>Diode-Pumped Solid State laser</i> )
$e^-$	elektronas (ang. <i>Electron</i> )
EDX	Energinės skyros Rentgeno spindulių spektrometrija (ang. <i>Energy-Dispersive X-ray spectrometry</i> )
$E_g$	Draustinių energijų tarpas (ang. <i>Band Gap</i> )
EL	Elektroliuminescencija (ang. <i>Electroluminescence</i> )
FE	Laisvas eksitonas (ang. <i>Free Exciton</i> )
FF	Užpildymo faktorius (ang. <i>Fill Factor</i> )
FIB	Fokusuostas jonų pluoštas (ang. <i>Focused Ion Beam</i> )
FWHM	Pusplotis (ang. <i>Full-Width-at-Half-Maximum</i> )
GS	Pagrindinė būseną (ang. <i>Ground State</i> )
HAADF	Didelio kampo žiedinė tamsaus lauko mikroskopija (ang. <i>High-Angle Annular Dark Field microscopy</i> )
HBT	Heterosandūros dvipolis tranzistorius (ang. <i>Heterojunction Bipolar Transistor</i> )
$lh$	Sunki skylė (ang. <i>Heavy Hole</i> )
IR	Infraraudonoji spinduliuotė
IVBA	Sugertis tarp valentinės juostos pajuosčių (ang. <i>Inter-Valence Band Absorption</i> )
LED	Šviestukas (ang. <i>Light Emitting Diode</i> )
$lh$	Lengva skylė (ang. <i>Light hole</i> )

LT	Žema temperatūra (ang. <i>Low Temperature</i> )
MBE	Molekulinių pluoštelių epitaksija (ang. <i>Molecular Beam Epitaxy</i> )
MEE	Migraciją paskatinanti epitaksija (ang. <i>Migration-Enhanced Epitaxy</i> )
ML	Monosluoksnis (ang. <i>Monolayer</i> )
MOVPE	Metalo-organinių junginių nusodinimo iš garų fazės epitaksija (ang. <i>Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy</i> )
MQW	Daugybines kvantinės duobės (ang. <i>Multi-Quantum Well</i> )
PL	Fotoluminescencija (ang. <i>Photoluminescence</i> )
PQW	Parabolinė kvantinė duobė (ang. <i>Parabolic Quantum Well</i> )
QD	Kvantinis taškas (ang. <i>Quantum Dot</i> )
QW	Kvantinė duobė (ang. <i>Quantum Well</i> )
RF	Radio dažnis (ang. <i>Radio Frequency</i> )
rh	Romboedrinė kristalinė struktūra (ang. <i>Rhombohedral crystal structure</i> )
RHEED	Didelės energijos atspindėtų elektronų difrakcija (ang. <i>Reflection High Energy-Electron Diffraction</i> )
RT	Kambario temperatūra (ang. <i>Room Temperature</i> )
RTA	Greitas atkaitinimas (ang. <i>Rapid Thermal Annealing</i> )
RTPL	Kambario temperatūros fotoluminescencija (ang. <i>Room Temperature Photoluminescence</i> )
S.I.	Pusiau izoliuojantis (ang. <i>Semi-Insulating</i> )
so	Atsikilusi spin-orbitinė pajuostė (ang. <i>Spin-Orbit band</i> )
SQW	Pavienė kvantinė duobė (ang. <i>Single-Quantum Well</i> )
STEM	Skenuojanti peršviečiamoji elektroninė mikroskopija (ang. <i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i> )
TB	Stipraus ryšio metodas (ang. <i>Tight-Binding method</i> )

TEM	Peršviečiamoji elektroninė mikroskopija (ang. <i>Transmission Electron Microscopy</i> )
THz	Terahercai, $10^{12}$ Hz (ang. <i>Terahertz</i> )
THz-TDS	Laikinė terahercinių dažnių spektroskopija (ang. <i>Terahertz Time Domain Spectroscopy</i> )
TRPL	Laikinės skyros fotoluminescencija (ang. <i>Time-Resolved Photoluminescence</i> )
TST	Dviejų temperatūrų auginimo metodas (ang. <i>Two-Substrate Temperature method</i> )
VB	Valentinė juosta (ang. <i>Valence Band</i> )
VBM	Valentinės juostos maksimumas (ang. <i>Valence Band Maximum</i> )
$V_{oc}$	Atviros grandinės įtampa (ang. <i>Open Circuit Voltage</i> )
XRD	Rentgeno spindulių difraktometrija (ang. <i>X-Ray Diffraction</i> )
zb	Cinko žėručio struktūra (ang. <i>Zinc-Blend Structure</i> )

---



# TURINYS

<b>1</b>	<b>ĮVADAS</b>	<b>11</b>
1.1	Darbo tikslas . . . . .	12
1.2	Darbo uždaviniai . . . . .	12
1.3	Darbo naujumas . . . . .	13
1.4	Ginamieji teiginiai . . . . .	14
1.5	Autorės indėlis . . . . .	14
1.6	Publikacijų sąrašas . . . . .	15
<b>2</b>	<b>GAASBi SAVYBĖS IR TAIKYMAI OPTOELEKTRONIKOJE</b>	<b>19</b>
2.1	GaAsBi savybės . . . . .	19
2.2	GaAsBi taikymai . . . . .	23
2.2.1	GaAsBi šviestukai ir lazeriai . . . . .	23
2.2.2	GaAsBi daugiasandūriniuose saulės elementuose	24
2.2.3	GaAsBi THz komponentai . . . . .	26
2.2.4	GaAsBi fotjutikliai . . . . .	27
2.2.5	GaAsBi dvipoliai tranzistoriai . . . . .	28
<b>3</b>	<b>NAUDOTOS EKSPERIMENTINĖS METODIKOS</b>	<b>30</b>
3.1	Molekulinių pluoštelių epitaksija . . . . .	30
3.2	Peršviečiamoji elektroninė mikroskopija . . . . .	31
3.3	Rentgeno spindulių difraktometrija . . . . .	31
3.4	Fotoluminescencija . . . . .	32
3.4.1	Temperatūriniai PL matavimai . . . . .	34
3.4.2	Kambario temperatūros PL matavimai . . . . .	35
3.4.3	Laikinės skyros PL matavimai . . . . .	35
<b>4</b>	<b>GAASBi/GAAs QW AUGINIMO SĄLYGŲ ĮTAKA FOTOLIUMINESCENCIJAI</b>	<b>37</b>
4.1	Bandinių auginimas ir struktūrinė analizė . . . . .	37
4.2	GaAsBi/GaAs kvantinių duobių fotoluminescencija . . .	41
4.3	Apibendrinimas . . . . .	50
<b>5</b>	<b>GAASBi/GAAs QW SU 10% BISMUTO</b>	<b>52</b>
5.1	Bandinių auginimas ir struktūrinė analizė . . . . .	53
5.2	Emisija iš GaAsBi/GaAs SQW su dideliu bismuto kiekiu	55

5.3	Apibendrinimas . . . . .	59
<b>6</b>	<b>BARJERO DIZAINO ĮTAKA QW FOTOLIUMINESCENCIJAI</b>	<b>61</b>
6.1	Bandinių auginimas ir struktūrinė analizė . . . . .	62
6.2	GaAsBi kvantinių duobių fotoluminescencija esant skirtingam barjerų dizainui . . . . .	65
6.3	Apibendrinimas . . . . .	72
<b>7</b>	<b>ATKAITINTOS GaAsBi/AlAs QW: Bi QD FORMAVIMASIS</b>	<b>74</b>
7.1	Bandinių auginimas ir struktūrinė analizė . . . . .	76
7.2	Atkaitinimo įtaka GaAsBi/AlAs MQW emisijai . . . . .	79
7.3	Apibendrinimas . . . . .	83
<b>8</b>	<b>PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS</b>	<b>85</b>
<b>9</b>	<b>SUMMARY</b>	<b>88</b>
9.1	Introduction . . . . .	88
9.2	An Overview of GaAsBi . . . . .	92
9.3	The Influence of Growth Conditions to PL from GaAsBi/GaAs QW . . . . .	93
9.3.1	Samples . . . . .	93
9.3.2	PL results . . . . .	95
9.4	PL Study of GaAsBi/GaAs QW with 10% of Bi . . . . .	98
9.4.1	Samples . . . . .	98
9.4.2	PL results . . . . .	99
9.5	The Influence of Barrier Design to PL from GaAsBi QW . . . . .	103
9.5.1	Samples . . . . .	103
9.5.2	PL results . . . . .	104
9.6	Annealing of GaAsBi/AlAs QW: Bi QD Formation . . . . .	108
9.6.1	Samples . . . . .	108
9.6.2	PL results . . . . .	109
9.7	Main Results and Conclusions . . . . .	113
	LITERATŪROS SĄRAŠAS/REFERENCES	115
<b>10</b>	<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>129</b>
<b>11</b>	<b>PUBLIKACIJOS</b>	<b>130</b>

# 1. ĮVADAS

Galio arsenido bismidas (GaAsBi) buvo pirmą kartą užaugintas 1998 m. [1] ir nuo tada yra plačiai tyrinėjamas dėl unikalių savo savybių, kurios leistų jį taikyti kuriant artimojoje ir viduriniojoje infraraudonojoje (IR) spektrinėse srityse veikiančius optoelektronikos prietaisus, paremtus jau gerai išstudijuotu GaAs. Bismuto įterpimas į GaAs gardelę jo draustinių energijų tarpą ( $E_g$ ) į raudonąją pusę paslenka 90 – 42 meV/% Bi [2–6]. Lyginant su kitomis medžiagomis, tai yra labai daug. Dėl staigaus draustinių energijų tarpo mažėjimo didinant Bi kiekį GaAsBi ženkliai didėja ir spin-orbitinio suskilimo energija ( $\Delta_{so}$ ), o įterpus daugiau nei 10% Bi ji viršija  $E_g$ . Dėl to yra eliminuojami du pagrindiniai nespindulinės rekombinacijos kanalai – su spin-orbitine juosta (*so*, ang. *spin-orbit splitting*) susijusi Auger rekombinacija ir tarppajuostinė sugertis valentinėje juostoje (IVBA, ang. *Intervalence Band Absorption*). Šie rekombinacijos kanalai lemia didžiausius nuostolius dabar telekomunikacijoms naudojamuose 1,31  $\mu\text{m}$  ir 1,55  $\mu\text{m}$  InGaAsP lazeriuose [7]. Be visa to, dar buvo numatyta [8] ir eksperimentiškai parodyta [1, 4, 9], kad GaAsBi  $E_g$  silpniau priklauso nuo temperatūros. O tai labai svarbi savybė kuriant stabilius, papildomo šaldymo nereikalaujančius optoelektronikos prietaisus.

Įterpiant Bi į GaAs labiausiai keičiama valentinė juosta (VB, ang. *Valence Band*), o laidumo juosta (CB, ang. *Conduction Band*) paveikiama mažiau, dėl to GaAsBi tikimasi pritaikyti kaip 1 eV sandūrą, kuri papildytų arba pakeistų Ge sandūrą daugiasandūriniuose saulės elementuose [10–12]. Taip pat dėl to, GaAsBi, turėdamas siaurą  $E_g$ , kartu su mažu GaAsBi-GaAs CB juostos trūkiu ir dideliu elektronų judriu, yra tinkamas naudoti kaip bazę dvipoliuose tranzistoriuose [13, 14]. Be to, dėl Bi įterpimo į GaAs stipriai sumažėja skylių jonizacijos koeficientas, o elek-

tronų jonizacijos koeficientas išlieka beveik nepakitęs, kas lemia didelį santykį tarp jų, o tai labai svarbi savybė kuriant mažiau triukšmingus IR griūtinius fotojutiklius [15]. Galiausiai žemose temperatūrose auginti GaAsBi pasižymi itin trumpomis (iki 1 ps) krūvininkų gyvavimo trukmėmis ir yra naudojami kaip kompaktiški terahercų (THz) emiteriai ir detektoriai [16–18].

Ši disertacija yra orientuota į šviesos emisijos iš GaAsBi darinių tyrimus. Tirti GaAsBi dariniai buvo auginami siekiant juos naudoti kaip aktyviają IR srityje veikiančių šviestukų ar lazerių terpe. Pirmas GaAsBi lazeris buvo pademonstruotas 2010 m. [19]. Šis *Tominaga et al.* grupės pristatytas lazeris buvo kaupinamas optiškai, o jo bangos ilgis buvo 982,8 nm. Po trijų metų buvo pristatytas ir pirmas elektriškai kaupinamas GaAsBi lazeris [20]. Visgi iki šiol naudojant *Fabri-Perot* rezonatorių ilgiausias pasiektas GaAsBi lazerio bangos ilgis yra 1142 nm [21]. Pagaminti ilgesnio bangos ilgio tokio tipo GaAsBi lazerius trukdo tai, kad norint įterpti kuo daugiau Bi į GaAs gardelę reikia mažinti auginimo temperatūrą, taip pat dėl didelio Bi atomo skersmens įterpus jo daug gardelė yra iškraipoma. Todėl auginimo metu susidaro daug defektų, dėl kurių įterpus daugiau nei 5% Bi GaAsBi liuminescencija drastiškai mažėja. Šiame darbe buvo siekiama detaliai iširti kaip parinktos auginimo sąlygos lemia GaAsBi/GaAs kvantinių duobių (QW, ang. *Quantum Well*) emisiją ir nustatyti kaip metodai, kuriais siekiama pagerinti emisijos iš GaAsBi QW intensyvumą, pasikeičia jų optinės savybės.

## 1.1 Darbo tikslas

Pagrindinis šio darbo tikslas yra pasitelkiant fotoluminescencijos (PL, ang. *Photoluminescence*) spektroskopiją plačiame temperatūrų intervale iširti įvairių GaAsBi QW darinių optines savybes ir įvertinti kaip auginimo sąlygos, GaAsBi QW dizainas ir GaAsBi/AlAs QW atkaitinimas lemia emisiją iš GaAsBi QW darinių ir po GaAsBi QW atkaitinimo susiformavusių Bi kvantinių taškų (QD, ang. *Quantum Dots*).

## 1.2 Darbo uždaviniai

Šiam darbo tikslui pasiekti buvo suformuluoti darbo uždaviniai:

1. Ištirti, kaip barjerinių sluoksnių auginimas aukštesnėje temperatūroje lemia liuminescenciją iš GaAsBi/GaAs QW.
2. Ištirti GaAsBi/GaAs:Be pavienių kvantinių duobių (SQW, ang. *Single Quantum Well*), turinčių apie 10% Bi, PL priklausomybę nuo temperatūros ir fotosužadavimo intensyvumo.
3. Išsiaiškinti fizikines priežastis nulėmusias išaugusią liuminescenciją iš GaAsBi QW su paraboliniais AlGaAs barjeriais.
4. Naudojant PL metodiką charakterizuoti atkaitintų GaAsBi/AlAs QW optines savybes plačiame 3 – 300 K temperatūrų intervale ir identifikuoti po atkaitinimo atsiradusius PL spektrų pokyčius.

### 1.3 Darbo naujumas

1. Pirmą kartą buvo palygintos GaAsBi/GaAs daugybinės kvantinės duobės (MQW, ang. *Multi-Quantum Wells*, kuriose barjeriniai sluoksniai buvo auginami aukštesnėje 450 °C temperatūroje, su GaAsBi/GaAs MQW, kur QW ir barjeriniai sluoksniai auginami pastovioje 370 °C temperatūroje. Parodyta, kad barjerinio sluoksnio auginimo metu pakelta auginimo temperatūra lemia geresnę GaAsBi/GaAs MQW optinę kokybę ir mažesnę krūvininkų lokalizaciją. Taip pat, parodyta, kad didelė krūvininkų lokalizacija GaAsBi/GaAs MQW, augintose pastovioje auginimo temperatūroje, lemia santykinai didelį PL intensyvumą kambario temperatūroje.
2. Pirmą kartą atlikti detalūs GaAsBi/GaAs SQW turinčių apie 10% Bi PL tyrimai keičiant sužadavimo intensyvumą ir gardelės temperatūrą.
3. Pirmą kartą tirtos GaAsBi QW su paraboliniais AlGaAs barjeriais. Parodyta, kad paraboliniai AlGaAs barjerai lemia stipriai išaugusį PL iš GaAsBi QW intensyvumą. Daugiau nei 50 kartų, lyginant su įprastinėmis stačiakampėmis GaAsBi/AlGaAs QW, išaugęs PL intensyvumas buvo paaiškintas dėl parabolinių barjerų padidėjusiu krūvininkų surinkimu į GaAsBi QW ir net iki kambario tem-

peratūros išliekančia krūvininkų lokalizacija, dėl kurios padidėja spindulinės rekombinacijos tikimybė.

4. Pirmą kartą parodyta, kad po 10 nm storio GaAsBi/AlAs daugybinių kvantinių duobių (MQW, ang. *Multi-Quantum Well*) atkaitinimo 750 °C temperatūroje ties 0,85 eV atsiradusi papildoma PL juosta yra susijusi su emisija iš Bi QD, kurių skersmuo yra apie 10 nm.

## 1.4 Ginamieji teiginiai

1. Auginant GaAsBi/GaAs kvantines duobes barjerų auginimo metu iki 450 °C pakelta auginimo temperatūra lemia sumažėjusią krūvininkų lokalizaciją ir pagerėjusią GaAsBi/GaAs kvantinių duobių optinę kokybę.
2. Žemose apie 300 °C temperatūrose užaugintos GaAsBi/GaAs pavienės kvantinės duobės turinčios apie 10 % bismuto pasižymi pakankamai intensyvia, silpnai nuo temperatūros priklausančia emisija ties 0.95 eV (antras telekomunikacijos langas (arba O-juosta)).
3. GaAsBi kvantinių duobių su AlGaAs paraboliniiais barjeriais intensyvumas yra daugiau nei 50 kartų didesnis nei GaAsBi kvantinių duobių su stačiakampiais barjeriais. Parabolinių barjerų naudojimas užtikrina GaAsBi kvantinių duobių optinių savybių atsi-  
kartojamumą esant toms pačioms auginimo sąlygoms.
4. Molekulinių pluoštelių epitaksijos metodu užaugintas GaAsBi/-AlAs kvantines duobes atkaitinus 750 °C temperatūroje, ties 0,85 eV atsiradusi papildoma, silpnai nuo temperatūros priklausanti fotoluminescencijos juosta yra susijusi su emisija iš bismuto kvantinių taškų.

## 1.5 Autorės indėlis

Visus disertacijoje pristatytus PL, keičiant temperatūrą ir sužadavimo intensyvumą, matavimus ir didžiąją dalį analizės atliko

autorė. Taip pat autorė ruošė pati ir prisidėjo ruošiant rankraščius publikacijoms. Be to, autorė aktyviai dalyvavo mokslinėse konferencijose, kuriose pristatė savo rezultatus tiek stendiniais, tiek žodiniais pranešimais.

## 1.6 Publikacijų sąrašas

Pagrindiniai rezultatai buvo atspausdinti 5 mokslinėse publikacijose ir autorės pristatyti 12 konferencijos pranešimų, iš kurių 2 buvo įvertinti, kaip geriausi pranešimai. Taip pat autorė buvo dar 61 konferencijos pranešimo bendraautorė. Dalis publikacijų ir konferencijų pranešimų buvo paruošti autorės mergautine pavarde (Poizingytė).

### Publikacijos

- P1 R. Butkutė, G.Niaura, **E. Poizingytė**, B. Čechavičius, A. Selskis, M. Skapas, V. Karpus, A. Krotkus, Bismuth quantum dots in annealed GaAsBi/AlAs quantum wells, *Nanoscale Research Letters*, **12**, 436 (2017)
- P2 V. Pačebutas, R. Butkutė, B. Čechavičius, S. Stanionytė, **E. Poizingytė**, M. Skapas, A. Selskis, A. Geižutis, A. Krotkus, Bismides: 2D structures and quantum dots, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **50**(36) 364002 (2017)
- P3 S. Pūkienė, M. Karaliūnas, A. Jasinskas, **E. Dudutienė**, B. Čechavičius, J. Devenson, R. Butkutė, A. Udal, G. Valušis, Enhancement of photoluminescence of GaAsBi quantum wells by parabolic design of AlGaAs barriers, *Nanotechnology*, **30** 455001 (2019)
- P4 **E.Dudutienė**, A. Jasinskas, B. Čechavičius, R. Nedzinskas, M. Jokubauskaitė, A. Bičiūnas, V. Bukauskas, G. Valušis, R. Butkutė, Photoluminescence properties of GaAsBi single quantum wells with 10%, *Lithuanian Journal of Physics*, **61**(2), 142 – 150 (2021)
- P5 M. Karaliūnas, **E. Dudutienė**, A. Čerškus, J. Pagalys, S. Pūkienė, A. Udal R. Butkutė, G. Valušis, High precision parabolic quantum wells grown using pulsed analog alloy grading technique: Photoluminescence probing and fractional-dimensional space approach, *Journal of Luminescence*, **239**, 118321 (2021)

## Darbai nepatekę į disertaciją

- 1 R. Nedzinskas, B. Čechavičius, A. Rimkus, **E. Pozingytė**, J. Kavaliauskas, G. Valušis, L. Li ir E. H. Linfield. Temperature-dependent modulated reflectance of InAs/InGaAs/GaAs quantum dots-in-a-well infrared photodetectors, *Journal of Applied Physics*, **117**(14) 144304 (2015)
- 2 A. Rimkus, **E. Pozingytė**, R. Nedzinskas, B. Čechavičius, J. Kavaliauskas, G. Valušis, L. Li, E. H. Linfield. Temperature-dependent modulated reflectance and photoluminescence of InAs–GaAs and InAs–InGaAs–GaAs quantum dot heterostructures, *Optical and Quantum Electronics*, **48**(3) 1-6 (2016)
- 3 J. Aleknavičius, **E. Pozingytė**, R. Butkutė, A. Krotkus, G. Tamulaitis, Influence of laser irradiation on optical properties of GaAsBi/GaAs quantum wells, *Lithuanian Journal of Physics*, **58**(1) 108-115 (2018)
- 4 T. Paulauskas, V. Pačebutas, A. Geižutis, S. Stanionytė, **E. Dudutienė**, M. Skapas, A. Naujokaitis, V. Strazdienė, B. Čechavičius, M. Čaplovičová, V. Vretenár, R. Jakieła, A. Krotkus, GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> growth on Ge: anti-phase domains, ordering, and exciton localization, *Scientific Reports*, **10**, 2002 (2020)

## Konferencijų pranešimai

- C1 **E. Pozingytė**, Bi kvantinių taškų atkaitintose GaAsBi/AlAs kvantinėse duobėse liuminescencijos tyrimas, 7-toji Jaunųjų mokslininkų konferencija „Fizinių ir technologijos mokslų tarpdalykiniai tyrimai“, 2017 m. vasario 9 d., Vilnius, Lietuva (žodinis pranešimas)
- C2 **E. Pozingytė**, R. Butkutė, B. Čechavičius, M. Skapas, A. Selskis, G. Niaura, A. Krotkus, Temperature-dependent photoluminescence study of thermally annealed GaAsBi/AlAs quantum wells, „Open Readings 2017: 60th International Conference for Students of Physics and Natural Sciences“, 2017 m. kovo 14–17 d., Vilnius, Lietuva (žodinis pranešimas)
- C3 **E. Pozingytė**, R. Butkutė, B. Čechavičius, M. Skapas, A. Selskis, G. Niaura, V. Karpus, A. Krotkus, Optical study of quantum dots, „8th International Workshop on Bismuth-Containing Semiconductors“, 2017 m. liepos 23–26 d., Marburgas, Vokietija (žodinis pranešimas)
- C4 **E. Pozingytė**, R. Butkutė, B. Čechavičius, M. Skapas, A. Selskis, G. Niaura, V. Karpus, A. Krotkus, Bismuth quantum dots formation in annealed GaAsBi/AlAs quantum wells, „19th International



- Conference-School Advanced Materials and Technologies”, 2017 m. rugpjūčio 27–31 d., Palanga, Lietuva (žodinis pranešimas)
- C5 **E. Poizingytė**, R. Butkutė, B. Čechavičius, G. Niaura, M. Skapas, A. Selskis, V. Krotkus, Bismuto nanokristalaitai atkaitintose GaAsBi/AlAs kvantinėse duobėse, 42-oji Lietuvos Nacionalinė Fizikos Konferencija, 2017 m. spalio 4–6 d., Vilnius, Lietuva (žodinis pranešimas)
- C6 **E. Poizingytė**, B. Čechavičius, V. Karpus, Elipsoidinio slėnio elektronų spektras sferiniame kvantiniame taške. 42-oji Lietuvos Nacionalinė Fizikos Konferencija, 2017 m. spalio 4–6 d., Vilnius, Lietuva (stendinis pranešimas)
- C7 **E. Poizingytė**, R. Butkutė, B. Čechavičius, S. Stanionytė, M. Skapas, V. Karpus, A. Krotkus, Atkaitintų GaAsBi/AlAs kvantinių duobių fotoluminescencijos tyrimas, FizTech2017: 7-oji Doktorantų ir Jaunųjų Mokslininkų konferencija, 2017 m. spalio 24–25 d., Vilnius, Lietuva (žodinis pranešimas)
- C8 **E. Poizingytė**, R. Butkutė, M. Skapas, G. Niaura, V. Karpus, A. Krotkus, Optical study of annealed GaAsBi/GaAs and GaAsBi/AlAs quantum structures, „34th International Conference on the Physics of Semiconductors”, 2018 m. liepos 29 d.–rugpjūčio 3 d., Monpeljė, Prancūzija (stendinis pranešimas)
- C9 **E. Poizingytė**, A. Jasinskas, B. Čechavičius, S. Stanionytė, M. Skapas, R. Butkutė, V. Karpus, A. Krotkus, Optical properties of GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> compounds, „Apropos16: Advanced Properties and Processes in Optoelectronic Materials and Systems”, 2018 m. spalio 10–12 d., Vilnius, Lietuva (stendinis pranešimas)
- C10 **E. Poizingytė**, A. Jasinskas, S. Stanionytė, M. Skapas, R. Butkutė, GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> optinių savybių tyrimas, FizTech2018: 8-oji Fizinių ir Technologijos Mokslų Centro Doktorantų ir Jaunųjų Mokslininkų Konferencija, 2018 m. spalio 17–18 d., Vilnius, Lietuva (žodinis pranešimas)
- C11 **E. Dudutienė**, A. Jasinskas, S. Pūkienė, S. Stanionytė, B. Čechavičius, R. Butkutė, Luminescent properties of GaAsBi quantum wells, FizTech2020: 10-oji Fizinių ir Technologijos Mokslų Centro Doktorantų ir Jaunųjų Mokslininkų Konferencija, 2020 m. spalio 22–23 d., Vilnius, Lietuva
- C12 **E. Dudutienė**, D. Sanda, A. Jasinskas, J. S. Rajagopal, H. Carrere, B. Čechavičius, R. Butkutė, Photoluminescence study of GaAsBi/GaAs quan-

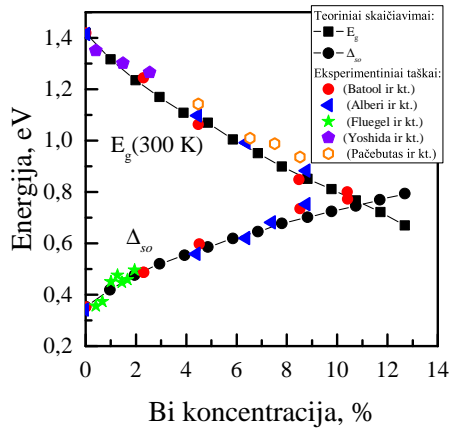
tum wells, „Open Readings 2021: 64th International Conference for Students of Physics and Natural Sciences“, 2021 m. kovo 16-19 d., Vilnius, Lietuva (žodinis pranešimas)

## 2. GaAsBi SAVYBĖS IR TAIKYMAI OPTO-ELEKTRONIKOJE

GaAsBi yra III-V grupės puslaidininkis, kurį auginant arseno atomai yra keičiami bismuto atomais. Svarbu paminėti, kad Bi atomas yra daug didesnis už As atomą, o jo elektroneigiamumas mažesnis. Dėl to, GaAsBi kietasis lydiny pasižymi unikaliomis savybėmis, kurios yra labai pageidaujamos kuriant IR spektro srityje veikiančius optoelektronikos prietaisus.

### 2.1 GaAsBi savybės

GaAs gardelėje dalį arseno atomų pakeitus bismutu stebimas neįprastai staigus net iki 90 meV/% Bi  $E_g$  mažėjimas [2–5]. Visgi yra darbų, kuriuose  $E_g$  mažėjimas buvo lėtesnis – apie 42 meV/% Bi [6]. Nepaisant to, GaAsBi  $E_g$  siaurėjimas yra daug didesnis nei kitų medžiagų, tokių kaip InGaAs (16 meV/% In), GaAsSb (21 meV/% Sb) ar GaAsP (15 meV/% P), kurias tikimasi pritaikyti kaip aktyviausias terpes IR srityje veikiančiuose optoelektronikos prietaisuose [3, 22]. Kita medžiaga pasižyminti net didesniu 145 meV/% N  $E_g$  mažėjimu yra GaAsN. Staigus GaAsBi  $E_g$  mažėjimas aiškinamas juostų anti-sankirtos modeliu (BAC, ang. *band anti-crossing*), kurį 1999 metais pirmą kartą pasiūlė *Shan et al.* aiškindami staigų nitridų  $E_g$  mažėjimą [23]. Azoto atomas yra daug mažesnis nei arseno, todėl N atomus įterpiant į GaAs stebimas staigus laidumo juostos minimumo energijos mažėjimas, atsirandantis dėl CB suskilimo. CB suskyla dėl stiprios sąveikos tarp GaAs CB krašto ir arti to krašto atsiradusių rezonansinių N lygmenų. Kadangi, Bi ir As atomų dydžiai taip pat labai skiriasi, *Alberi et al.* [2] pasiūlė, kad BAC gali būti



2.1 paveikslas. GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> draustinių energijų tarpo  $E_g$  ir spin-orbitinio suskilimo  $\Delta_{so}$  energijos priklausomybė nuo Bi koncentracijos. Juodais apskritimais ir kvadratais pažymėtos suskaičiuotos GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>  $E_g$  ir  $\Delta_{so}$  vertės, o spalvotais simboliais – įvairių mokslinių grupių eksperimentiniais metodais gautos  $E_g$  ir  $\Delta_{so}$  vertės. Adaptuota iš [24].

pritaikytas paaiškinti ir staigų GaAsBi  $E_g$  mažėjimą.

GaAsBi atveju, rezonansiniai lygmenys susidaro arti VB krašto, nes Bi atomo elektroneigiamumas yra mažesnis už As. Dėl Bi rezonansinių lygmenų sąveikos su GaAs VB kraštu suskyla VB. Susidariusios VB subjostos  $E_+$  (susideda iš sunkių skylių  $hh_+$ , lengvų skylių  $lh_+$  ir atskilusios spin-orbitinės  $so_+$  pajuosčių) ir  $E_-$  (susideda iš  $hh_-$ ,  $lh_-$  ir  $so_-$  pajuosčių) ir yra, atitinkamai, virš ir žemiau Bi lygmenų, o jų energijos taške  $k = 0$ , kur  $hh$  ir  $lh$  juostos persikloja, yra

$$E_{\pm}(\text{GaAsBi}) = \frac{E_V(\text{GaAs}) + E_{\text{Bi}} \pm \sqrt{(E_V(\text{GaAs}) - E_{\text{Bi}})^2 + 4xC_{\text{Bi}}^2}}{2}, \quad (2.1)$$

kur  $E_V(\text{GaAs})$  yra GaAs valentinės juostos maksimumas (VBM, ang. *Valence Band Maximum*),  $E_{\text{Bi}}$  yra Bi lygmenų energija,  $x$  yra Bi kiekis, o  $C_{\text{Bi}}^2$  – sąveikos tarp GaAs VBM ir Bi lygmens konstanta.

Usman et al. [24] darbe stipraus ryšio (TB, ang. *Tight-Binding*) metodu, kuriame taip pat įskaitytos ir BAC sąveikos, buvo suskaičiuotas GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>  $E_g$  ir spin-orbitinio suskilimo ( $\Delta_{so}$ ) energijų priklausomybės nuo  $x$  (žr. 2.1 pav.). Tai pat suskaičiuotos  $E_g$  ir  $\Delta_{so}$  vertės buvo palygintos su skirtinguose šaltiniuose [2, 5, 9, 25, 26] pateiktomis eksperimen-



padidėjusios slenkstinės srovės  $J_{th}$  ir sumažėjusio InGaAsP lazerių efektyvumo priežastis. Vykstant *Auger* rekombinacijai atsiradę papildomi krūvininkai relaksuodami šildo gardelę, o dėl to ne tik sumažėja lazerio efektyvumas, bet ir pasikeičia lazerio bangos ilgis. Norint išlaikyti stabilų tokių lazerių veikimą, termoelektrinis šaldymas yra būtinas ir dėl to pats lazeris padidėja ir pabrangsta.

Galiausiai *Oe* ir *Asai* dar 1996 m. pasiūlė, kad dėl to, kad GaAsBi susideda ir puslaidininkinio GaAs ir pusmetalinio GaBi, jis turėtų pasižymėti temperatūrai nejautrių draustinių energijų tarpu [8]. Pirmą kartą užauginus GaAsBi su 2,4% Bi ir užregistravus jo temperatūrinius PL spektrus buvo stebėtas  $0,1 \text{ meVK}^{-1}$  temperatūrinis PL smailės padėties poslinkis [1], o tai yra apie 5 kartus mažesnis temperatūrinis  $E_g$  kitimas lyginant su GaAs, kurio  $E_g$  priklausomybės nuo temperatūros koeficientas yra  $0,519 \text{ meVK}^{-1}$  [27]. Tris kartus lėtesnis GaAsBi  $E_g$  temperatūrinis poslinkis –  $0,15 \text{ meVK}^{-1}$  – buvo stebėtas ir *Yoshida et al.* [9] darbe, kuriame GaAsBi sluoksniai su 2,6% Bi buvo tiriami fotoatspindžio metodika. Visgi daugelyje darbų temperatūrinis  $E_g$  kitimas yra šiek tiek didesnis ir varijuoja  $0,34 - 0,49 \text{ meVK}^{-1}$  intervale [4, 28–32] ar net siekia  $0,63 \text{ meVK}^{-1}$  vertę, kuri buvo stebėta *Kudrawiec et al.* darbe [33]. Apibendrinant, didžiojoje dalyje darbų eksperimentiškai stebima, kad Bi įterpimas į GaAs gardelę lemia silpnesnę draustinių energijų tarpo priklausomybę nuo temperatūros, o tai yra labai svarbi savybė norint atpiginti ir sumažinti IR srityje veikiančius optoelektronikos prietaisus.

Tačiau užauginti kokybišką GaAsBi yra sudėtinga, nes dideli bismuto atomai linę kauptis paviršiuje ir norint juos įterpti į GaAs gardelę reikalingos žemos auginimo temperatūros. Pirmą kartą GaAsBi buvo užaugintas 1998 metais pasinaudojant metalo-organinių junginių nusodinimo iš garų fazės metodu (MOVPE, ang. *Metal Organic Vapor Phase Epitaxy*) [1]. *Oe et al.* žemoje  $365 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje užaugino  $0,5 \text{ }\mu\text{m}$  storio  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ , kur  $x = 0,024$ , sluoksnį. Šiuo metu didžiausia pasiekta Bi koncentracija GaAsBi sluoksnyje auginant juos MOVPE metodu yra 7,4%, visgi pastarieji sluoksniai nebuvo labai kokybiški – paviršiuje susiformavo Bi lašai [34].

Šiek tiek geresnis metodas auginti bismidus yra molekulinų pluoštelinių epitaksija (MBE, ang. *molecular beam epitaxy*). Pirmas MBE metodu užaugintas GaAsBi sluoksnis buvo pristatytas 2003 metais *Tixier et al.*

darbe [3]. O vėliau, tais pačiais metais, *Yoshimoto et al.* [35] darbe buvo pristatytas ir išsamus MBE auginimo sąlygų reikalingų Bi įterpimui į GaAs tyrimas. Dabar jau žinoma, kad norint MBE metodu užauginti GaAsBi reikia žemos auginimo temperatūros ( $< 400$  °C), mažo auginimo greičio, beveik stochiometrinio Ga/As srautų santykio ir atitinkamai parinkto Bi srauto [35–38]. Šiuo metu didžiausia pasiekta Bi koncentracija MBE metodu ant GaAs padėklo augintame GaAsBi sluoksnyje yra 22% [36], o *Bennhardt et al.* [38] darbe teigiama, kad į GaAsBi gardele, greičiausiai, nepavyks įterpti daugiau nei 30% Bi.

## 2.2 GaAsBi taikymai

Prieš tai aprašytos GaAsBi savybės, tokios kaip staigus draustinių energijų tarpo mažėjimas didinant Bi koncentraciją, kartu staigiai didėjanti spin-orbitinio suskilimo energija ir mažesnis draustinių energijų tarpo jautrumas temperatūrai, padarė jį labai patraukliu taikymams kuriant optoelektronikos prietaisus veikiančius artimajame ir viduriniame IR spektriniuose ruožuose. Šiame poskyryje bus aptarta pažanga kuriant IR spektriniame ruože veikiančius GaAsBi lazerius ir šviestukus, 1 eV sandūras daugiasandūriniuose saulės elementuose, GaAsBi THz komponentus, GaAsBi fotojutiklius ir dipolius tranzistorius.

### 2.2.1 GaAsBi šviestukai ir lazeriai

Pirmąjį veikiančią GaAsBi 987 nm bangos ilgio šviestuką (LED, ang. *light-emitting diode*) 2009 metais pristatė *Lewis et al.* [39]. Kaip aktyvioji LED terpė buvo naudojamas 50 nm storio GaAsBi sluoksnis su 1,8% Bi. Taip pat autoriai teigia, kad jų LED bangos ilgis 100 – 300 K temperatūrų intervale nesikeitė. Norint pasiekti aktualius, telekomunikacijose naudojamus bangos ilgius, buvo bandoma pagaminti LED šviečiančius ilgesnių bangų srityje. 2016 metais *Richards et al.* pristatė GaAs<sub>0,94</sub>Bi<sub>0,06</sub> LED šviečiančius ties 1200 nm [32]. O *Patil et al.* panaudodami dviejų auginimo temperatūrų (TST, ang. *two-substrate temperature*) metodą, kai QW sluoksnis auginamas mažesnėje temperatūroje, o barjeriniai sluoksniai aukštesnėje temperatūroje, pademonstravo GaAs<sub>0,96</sub>Bi<sub>0,04</sub>/GaAs QW LED, kurio bangos ilgis kambario tempera-

tūroje yra 1230 nm [40]. Panašus, 1250 nm, bangos ilgis buvo gautas ir matuojant EL GaAsBi struktūrų su 8% Bi užaugintų naudojant hibridinį MOVPE/MBE auginimą [41].

Pirmą kartą lazeriavimas iš GaAsBi buvo pristatytas 2010 m. *Tomina-ga et al.* darbe [19]. Autorių pademonstruotas lazeris buvo kaupinamas optiškai, o jo bangos ilgis – 982,8 nm. Pirmas elektriškai kaupinamas GaAsBi lazeris buvo pristatytas tik 2013 metais [20]. *Ludewig et al.* pademonstravo MOVPE metodu augintą GaAs<sub>0,978</sub>Bi<sub>0,022</sub>/AlGaAs QW lazerį, kurio bangos ilgis kambario temperatūroje buvo 947 nm, o slenkstinė srovė 1,56 kA/cm<sup>2</sup>. 2014 m. buvo pristatytas hibridiniu MOVPE/MBE metodu išauginti GaAsBi/GaAs MQW lazeris, kurio bangos ilgis yra 1060 nm [41, 42]. Vėliau, 2017 metais *Liu et al.* pademonstravo GaAsBi SQW lazerį, kurio bangos ilgis – 1141 nm ( $J_{th} = 4,54$  kA/cm<sup>2</sup>) [43], o *Wu et al.* GaAsBi/GaAs QW lazerį, kurio bangos ilgis – 1142 nm, o slenkstinė srovė šiek tiek mažesnė – 3,89 kA/cm<sup>2</sup> [21]. Ilgesnių bangos ilgių GaAsBi lazeriuose naudojant *Fabri-Perot* rezonatorių pasiekti nepavyko iki šiol. Visgi 2019 m. buvo pristatyti naujo dizaino GaAsBi mikrodiskų lazeriai, kurių bangos ilgis kambario temperatūroje siekė 1,27 – 1,41 μm [44]. Lazero bangos ilgis tokio tipo lazeriuose keičiamas keičiant disko diametrą.

## 2.2.2 GaAsBi daugiasandūriniuose saulės elementuose

Šiuo metu didžioji dalis saulės elementų gaminami iš kristalinio silicio. Tačiau Si saulės elementų šviesos konversijos į elektros energiją efektyvumo viršutinė riba yra apie 30%, o pramoniniu būdu gaminamų saulės elementų efektyvumas dar mažesnis. Didžiausias 47,1% konversijos efektyvumas buvo pasiektas naudojant daugiasandūrinį 6 sandūrų Al<sub>0,18</sub>Ga<sub>0,33</sub>In<sub>0,49</sub>P/Al<sub>0,23</sub>Ga<sub>0,77</sub>As/GaAs/Ga<sub>0,84</sub>In<sub>0,16</sub>As/-Ga<sub>0,66</sub>In<sub>0,34</sub>As/Ga<sub>0,42</sub>In<sub>0,58</sub>As invertuotą metamorfinį saulės elementą (2,1/1,7/1,4/1,2eV/0,95/0,69 eV) [45]. Visgi praktiškai dabar naudojami paprastesni, bet gana gerai išvystyti 3-sandūriniai GaInP/-GaAs/Ge (1,82/1,42/0,67 eV) saulės elementai, kurių konversijos efektyvumas viršija 30% [46]. Tačiau Ge sluoksnis yra silpnoji šių daugiasandūrinių saulės elementų vieta. Norint optimizuoti šiuos saulės elementus, reiktų Ge sluoksnį pakeisti (arba pridėti papildomą



sluoksni) 1 eV draustinių energijų tarpą turinčiu puslaidininkiu (pvz.  $\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$  [47]), ir kurio, idealiu atveju, gardelės konstanta sutaptų su GaInP ir GaAs gardelės konstantomis (pvz. GaInNAs [48] ar GaInAsNSb [49]).

Tiesioginį 1 eV draustinių energijų tarpą turintis  $\text{GaAs}_{0,94}\text{Bi}_{0,06}$  taip pat yra potencialus kandidatas pakeisti arba papildyti Ge sluoksni daugiasandūriniuose saulės elementuose [10]. Be to, GaAsBi su 6% Bi, kurio  $E_g \approx 1$  eV, gardelės konstantos nesutapimas su GaAs gardelės konstanta yra tik 0,7%, o  $\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$  gardelės nesutapimas su GaAs gardele – 2% [24]. Teoriniai skaičiavimai, kuriais buvo lyginami Ge ir  $\text{GaAs}_{0,88}\text{Bi}_{0,12}$  viensandūriniai saulės elementai (Bi koncentracija parinkta tokia, kad Ge ir GaAsBi  $E_g$  būtų vienodi), parodė, kad GaAsBi saulės elementai pranašesni už Ge saulės elementus. Gautos Ge ir GaAsBi viensandūrinių saulės elementų konversijos efektyvumo vertės atitinkamai yra 4,20% ir 5,35% [11]. Kitame teoriniame darbe [10], modeliuojant  $\text{GaAs}_{0,94}\text{Bi}_{0,06}$  tinkamumą 1 eV sandūrai daugiasandūriniame saulės elemente buvo nustatyta, kad GaAsBi turi didelį sugerties koeficientą ir dėl to gali sugeneruoti pakankamai srovės, kad ji sutaptų su kitų sandūrų generuojama srove. Tačiau problemos susijusios su krūvininkų difuzija ir defektiniais GaAsBi lygmenimis apunkina GaAsBi naudojimą, kaip 1 eV saulės elemento sandūrą. Tiriant įvairias saulės elemento konfigūracijas buvo nustatyta, kad nors *pn* konfigūracija yra optimalesnė dėl didesnės pasiekiamos įtampos, bet GaAsBi atveju netinkama dėl mažos krūvininkų difuzijos. Autoriai teigia, kad *pin* saulės celių dizainas GaAsBi atveju yra tinkamesnis, nes mažiau priklauso nuo šalutinių krūvininkų savybių, ir, kad suvaldžius foninį legiravimą tokios *pin* GaAsBi sandūros naudojimas GaInP/GaAs/-GaAsBi/Ge sandūriniame saulės elemente leistų pasiekti didesnę nei 44% konversijos efektyvumą.

Tiriant GaAsBi/GaAs *pin* saulės elementą buvo pastebėta, kad eksperimentiškai gauti atviros grandinės įtampa ( $V_{OC}$ , ang. *Open Circuit Voltage*) ir užpildymo faktorius (FF, ang. *Fill Factor*) labai nesutampa su  $V_{OC}$  ir FF vertėmis gautomis teoriškai modeliuojant tokį saulės elementą [50] esant idealioms sąlygoms. Prastesnes eksperimentiškai gautas GaAsBi saulės elemento savybes nulėmė tarp *p*-GaAs ir *i*-GaAsBi sluoksnių auginimo metu susiformavę metaliniai GaBi klasteriai, dėl

kurių susiformuoja *Shottky* barjeras, ir draustinių energijų tarpe esantys defektiniai lygmenys, kurie veikia kaip krūvininkų gaudyklės.

Dar vienas būdas padidinti saulės elementų konversijos efektyvumą ir išvengti gardelių nesutapimo keliamų problemų yra saulės elementams naudoti nanodarinius, tokius kaip QW, nanovielos ar kvantiniai taškai [12,51,52]. Visgi QW naudojant saulės elementuose susiduriama su krūvininkų ištraukimo iš QW problema. *Richards et al.* darbe [12] buvo lyginami įtempti GaAsBi/GaAs ir InGaAs/GaAs MQW saulės elementai. Ir nors GaAsBi MQW saulės elementų sugerties krašto energija buvo mažesnė, o sugerties koeficientas didesnis negu InGaAs MQW saulės elementų, bet GaAsBi MQW saulės celės veikė prasčiau nei InGaAs MQW celės: jų tamsinės srovės buvo daugiau nei 20 kartų didesnės, o konversijos efektyvumas mažesnis. Taip pat C-V matavimai tamsoje parodė prastą krūvininkų ištraukimą iš QW į kontinuumą.

Apibendrinant, nors GaAsBi ir pasižymi reikalingomis savybėmis norint jį naudoti saulės elementų gamyboje, iki realių GaAsBi saulės celių dar toli. Norint praktiškai pritaikyti GaAsBi saulės elementų gamyboje, reikia optimizuoti auginimo sąlygas stengiantis kontroliuoti foninį legiravimą ir neprarasti krūvininkų judrio. Taip pat saulės elementus gaminant iš GaAsBi MQW struktūrų, reikia efektyvių krūvininkų ištraukimo iš QW sprendimų.

### 2.2.3 GaAsBi THz komponentai

Įprastiniai geros kristalinės kokybės puslaidininkiai paprastai turi ilgus, ns eilės, krūvininkų rekombinacijos laikus. O tai apriboja jų naudojimą ultragreito fotoatsako reikalaujančiuose taikymuose pvz. THz dažnių generavime ir registravime. Norint gauti trumpesnes krūvininkų gyvavimo trukmes buvo bandyta įprastinius puslaidininkius, tokius kaip GaAs ar InGaAs, auginti žemose temperatūrose (LT, ang. *Low-Temperature*). LT-GaAs pasižymėjo tokio tipo prietaisams reikalingomis savybėmis, tokiomis kaip itin trumpi, siekiantys sub-100 fs trukmes, elektronų gyvavimo laikai ir didelė varža. Dėl to LT-GaAs plačiai taikomas kuriant kompaktiškus THz emiterius ir detektorius. Visgi GaAs draustinių energijų tarpas negali būti keičiamas, o tai apriboja bangos ilgus, kuriais LT-GaAs THz prietaisai gali būti

aktyvuojami iki  $\sim 900$  nm.

Bertulis *et al.* 2006 m. pasiūlė, kad GaAsBi yra tinkama medžiaga THz komponentų gamybai. Autoriai [53] darbe parodė, kad auginant GaAsBi žemose temperatūrose ( $T_{gr} < 280$  °C) galima gauti mažesnes nei 1 ps krūvininkų gyvavimo trukmes ir pademonstravo veikiančius GaAsBi fotolaidžius THz emiterį ir detektorius, kuriuos aktyvavus Ti:safyro lazerio impulsais buvo gautas 3 THz signalo juostos plotis. Ta pati grupė vėliau pademonstravo ir laikinės terahercinių dažnių spektroskopijos (THz-TDS) sistemas, kuriose THz fotolaidžios antenos pagamintos iš GaAsBi, ir kurios buvo aktyvuojamos 1030 nm bangos ilgio fs impulsais [54, 55]. Šių THz šaltinių optinio signalo konversijos į THz galią efektyvumas gali siekti daugiau nei  $5 \times 10^{-4}$ , o šis efektyvumas yra palyginamas su geriausių THz emiterių efektyvumais. Arlauskas *et al.* savo darbe [56] pademonstravo, kaip GaAsBi THz detektoriaus jautrumas priklauso nuo aktyvavimui naudojamo fs lazerio impulso bangos ilgio ir parodė, kad tokie THz detektoriai gali būti aktyvuojami net su 1,55  $\mu$ m lazeriu.

Labai svarbu paminėti, kad GaAsBi THz komponentai yra ne tik tyrinėjami, bet jie jau ir komercializuoti. Lietuvoje veikiančios įmonės Ekspla ir TeraVil prekiauja GaAsBi THz emiteriais ir detektoriais, kurių aktyvavimui naudojami 1030 nm bangos ilgio lazerio fs impulsai, o emisijos juostos plotis siekia 5 THz [16].

## 2.2.4 GaAsBi fotojutikliai

Be visų anksčiau aptartų taikymų GaAsBi gali būti naudojami ir kaip fotojutikliai. Pagrindiniai fotojutiklių veikimo režimai yra fotovoltinis ir fotolaidumo. Pirmuoju fotovoltiniu režimu dirba 2.2.2 dalyje aprašyti GaAsBi fotodiodai. Visgi jautresni ir greitesni yra fotolaidumo režimu veikiantys fotojutikliai, kai diodas prijungiamas su atbuline įtampa. Tokiu režimu veikia 2.2.3 dalyje minėtas Arlauskas *et al.* GaAsBi THz jutiklis [56].

Daug jautresni lyginant su įprastiniais *pn* ar *pin* fotodiodais yra taip vadinami griūtiniai fotojutikliai (APD, ang. *Avalanche Photodetector*), kuriuose elektronai ir skylės dauginasi dėl smūginės jonizacijos. ADP gali būti pasiektas net 100 kartų stiprinimas. Visgi dėl savo veikimo

principo triukšmai tokio tipo jutikliuose yra dideli. O didelį ADP signalo/triukšmo santykį nulemia kuo labiau besiskiriantys ADP medžiagos elektronų ir skylių jonizacijos koeficientai ( $\alpha$  ir  $\beta$ ). Kadangi Bi įterpimas į GaAs daugiausia veikia VB, tai tikimasi, kad GaAsBi yra tinkama ADP medžiaga, kur įterpiančiam Bi būtų mažinamas  $\beta$ .

*Liu et al.* [15] darbe buvo parodyta, kad įterpus į GaAsBi 5,1% Bi  $\beta$  labai stipriai sumažėjo, o jonizacijos koeficientas  $\alpha$  beveik nepakitė. GaAsBi nulėmė ne tik iki šiol didžiausią stebėtą tik  $\beta$  koeficiento pokytį, o kartu ir GaAs  $\alpha/\beta$  santykio padidėjimą, bet ir paslinko fotojutiklio atsaką į ilgesnes bangas iki 1,1  $\mu\text{m}$ . Toks didelis, skylių jonizacijos koeficiento mažėjimas buvo aiškinamas įterpiančiam Bi padidėjusia spin-orbitinio suskilimo energija ir dėl to sumažėjusia skylių perėjimo į *so* juostą tikimybe.

## 2.2.5 GaAsBi dvipoliai tranzistoriai

Kaip buvo aprašyta prieš tai, Bi įterpimas į GaAs daugiausia veikia VB. Dėl to, nors GaAsBi draustinių energijų tarpas didinant Bi koncentraciją mažėja labai greitai, tačiau CB juostų sudūrimas (ang. *band-gap alignment*) ir elektronų judris kinta mažai. Taigi GaAsBi, turėdamas siaurą draustinių energijų tarpą, kartu su mažu CB juostos trūkiu ir dideliu elektronų judriu, bei mažą gardelių nesutapimą su GaAs, yra tinkamas kandidatas kaip bazė aukštų dažnių heterosandūros dvipoliuose tranzistoriuose (HBT, ang. *Heterojunction Bipolar Transistor*), kuriems būtų reikalinga mažesnė įjungimo įtampa.

HBT, kuriame *p*-GaAsBi sluoksnis naudojamas kaip bazė, patentas buvo gautas dar 2006 m. [13]. O GaAsBi naudojimas kaip HBT bazė buvo tirinėjamas ir vėliau. Teorinis HMT, kurį sudarė *n*-GaAs emiteris, *p*-GaAs<sub>0,975</sub>Bi–0,025 bazė ir *n*-GaAs kolektorius ir subkolektorius, tyrimas parodė, kad toks HMT gali būti naudojamas kaip didelės-galios radijo dažnių (RF, ang. *Radio Frequency*) tranzistorius, kuriame gali būti pasiekti maksimalus svyravimų dažnis  $f_{\text{max}} > 120 \text{ GHz}$  ir ribinis dažnis  $f_{\text{T}} > 13 \text{ GHz}$ , kai bazės storis yra 150 nm, o legiravimas –  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . *Wu et al.* darbe [14] InGaP/GaAsBi/GaAs HBT buvo palygintas su tradiciniu InGaP/GaAs HBT. Buvo nustatyta, kad HBT, kuriame bazė buvo GaAsBi sluoksnis su 2,5% Bi, pasižymėjo didesne kolektoriaus srove

ir mažesne įjungimo įtampa ir kolektoriaus - emiterio kompensuojama įtampa. Visgi gautas stiprinimas yra šiek tiek mažesnis, nei tradicinio HBT. Pagamintų veikiančių GaAsBi HBT rasti nepavyko. *Hurst et al.* pristatytas *n*-GaAs/*p*-GaAsBi HBT nors ir buvo pagamintas, bet, kaip teigia autoriai, dėl blogų kontaktų tranzistorius neveikė [57].

## 3. NAUDOTOS EKSPERIMENTINĖS METODIKOS

### 3.1 Molekulinių pluoštelių epitaksija

Šiame darbe tirtos GaAsBi struktūros buvo augintos MBE metodu, kai tarpusavyje jungdamiesi molekuliniai ar atominiai pluošteliai ant įkaitinto kristalinio padėklo formuoja plonus kristalinius sluoksnius. Skirtinguose skyriuose aprašytos struktūros buvo augintos skirtingomis MBE sistemomis: 4, 5 ir 7 skyriuose aprašytos struktūros buvo užaugintos SVT-A MBE įranga, o 6 skyriuje aprašytos struktūros buvo augintos *Veeco GENxplor R&D* MBE sistema.

Didžioji dalis darbe pristatytų struktūrų buvo užaugintos SVT III-V MBE System Model C-V-2 MBE įrenginiu skirtu III-V grupės puslaidininkinių sluoksnių ir kvantinių darinių auginimui. Šiame MBE įrenginyje yra In, Ga, Al ir Bi molekuliniais šaltiniai, bei dviejų terminijų-zonų As<sub>2</sub> skaldiklis (*cracker*). Auginamų junginių legiravimui gali būti naudojami Si (norint gauti *n*-tipą) ir Be (norint gauti *p*-tipą).

*Veeco GENxplor R&D* MBE sistemoje gali būti auginami eptaksiniai aukštos kokybės III-V puslaidininkiniai junginiai. Šioje sistemoje yra standartiniai In, Ga, Al ir Bi molekuliniai šaltiniai, bei As<sub>2</sub> ir Sb skaldikliai. Taip pat, šiame MBE įrenginyje gali būti auginami Si, Be arba Te (*n*-tipui gauti) legiruoti sluoksniai. Auginimai gali būti atlikti ant padėklų, kurių skersmuo yra iki 3 colių (7,62 cm).

Abiejuose MBE sistemose auginimo procesas gali būti stebimas *in situ*. Tam naudojama didelės energijos atspindėtų elektronų difrakcija (RHEED, ang. *High Energy-Electron Diffraction*), kai iš elektronų patrankos mažu kampu (mažesniu nei 3°) paviršiumi judantis elek-

tronų pluoštas yra atspindimas ir paviršiaus atomų rekonstrukcijos yra atvaizduojamas fosforiniame ekrane. Kai paviršius yra nelygus rekonstrukcijos išnyksta. Pagal tai ar stebimos rekonstrukcijos ir kokios jos galima auginimo metu koreguoti auginimo parametrus.

## 3.2 Peršviečiamoji elektroninė mikroskopija

Peršviečiamoji elektroninė mikroskopija (TEM, ang. *Transmission Electron Microscopy*) – labai plačiai naudojamas aukštos skiriamosios gebos struktūrinės kokybė tyrimo metodas, leidžiantis „pamatyti“, kaip atrodo MBE metodu užaugintos struktūros. Norint atlikti TEM matavimus tiriamieji bandiniai turi būti specialiai paruošti. Šiame darbe tirtos GaAsBi struktūros TEM matavimams buvo ruošiamos FEI Helios Nanolab 650 mikroskopu su Omniprobe manipulatoriumi, kuriame struktūra apdorojama fokusuotų jonų pluoštu (FIB, ang. *Focused Ion Beam*) metodu. FIB bandinio paruošimo metu visų pirma tyrimui parinktoje vietoje paviršius padengiamas Pt apsauginiu sluoksniu. Tada bandinys yra Ga jonais apipjaunamas ir pritvirtinamas prie TEM zondo. Galiausiai nupjovus likusią bandinio dalį perkeliamas ant TEM bandinio laikiklio ir Ga<sup>+</sup> ploninamas, kol suformuojamas itin plonas tiriamos struktūros skerspjūvio sluoksniu (lamelė), kurio storis turi būti < 100 nm. Dėl paruošimo specifikos, TEM matavimui paruošta lamelė yra pleišto formos.

TEM matavimai buvo atliekami FEI *Tecna* G20 peršviečiamuoju elektroniniu mikroskopu. Elektronai tokiame mikroskope generuojami *Shottky* lauko emisijos elektronų šaltiniu. Priklausomai nuo to ar buvo naudojama aukštos skyros ar skenuojanti TEM metodika atitinkamai buvo naudojami detektoriai 16 Mpix *Gatan Orius* CCD kamera arba *Fishione* 3000 HAADF STEM detektorius. Bi QD tyrime buvo naudojamas ir EDAX energinės dispersijos Rentgeno spindulių spektrometras, kuriame naudojamas 30 mm<sup>2</sup> EDX detektorius.

## 3.3 Rentgeno spindulių difraktometrija

Aukštos skyros Rentgeno spindulių difraktometrijos (XRD, ang. *X-Ray Diffraction*) matavimai leidžia tirti epitaksinių sluoksnių struktūrą

ir nustatyti sluoksnių storį, sudėtį ir įtempimus. Šiame darbe GaAsBi struktūrų ( $2\theta$ ) svyravimų kreivės buvo matuotos *Rigaku SmartLab* difraktometru, kuriame Rentgeno spindulių šaltinis yra besisukantis 9 kW Cu anodas. Difrakcijos eksperimentui naudota Cu  $K\alpha 1$  linija buvo parinkta Ge(200) $\times 2$  monochromatoriumi, o difrakcija registruojama taškiniu sintiliaciniu SC-70 jutikliu. Gauti duomenys buvo analizuojami *GlobalFit* duomenų analizavimo programa laikant, kad GaAs ir GaBi gardelės konstantos yra  $a_{\text{GaAs}} = 5,653 \text{ \AA}$  ir  $a_{\text{GaBi}} = 6,324 \text{ \AA}$  [58].

### 3.4 Fotoluminescencija

Fotoluminescencija vadinamas procesas, kai medžiagoje šviesa sužadinti krūvininkai rekombinuodami į pagrindinę būseną išspinduliuoja šviesos kvantą. Tai gerai žinomas kvantmechaninis procesas susidedantis iš 3 vyksmų, kurie schematiškai atvaizduoti 3.1 paveiksle (a). Visų pirma medžiagą apšvietus šviesa ji yra sugerama, atiduodant fotonų energiją VB esantiems elektronams, kurie taip perkeliama į CB (3.1 pav. (a) 1). Tada aukštesniuose CB juostos lygmenyse atsiradę sužadinti elektronai nespinduliniu būdu, puslaidininkiuose išspinduliuodami fononus, pereina į žemiausias CB būsenas (3.1 pav. (a) 2) ir galiausiai spindulinės rekombinacijos pagalba išspinduliuojant fotonus grįžta į VB (3.1 pav. (a) 3). Optinio šuolio iš CB dugno į VB metu išspinduliuoti fotonai ir yra fotoluminescencija, kurios energija yra artima tiriamos medžiagos  $E_g$ . Sužadinimui naudojama spinduliuotė turi būti didesnės energijos nei žadinamos medžiagos  $E_g$ .

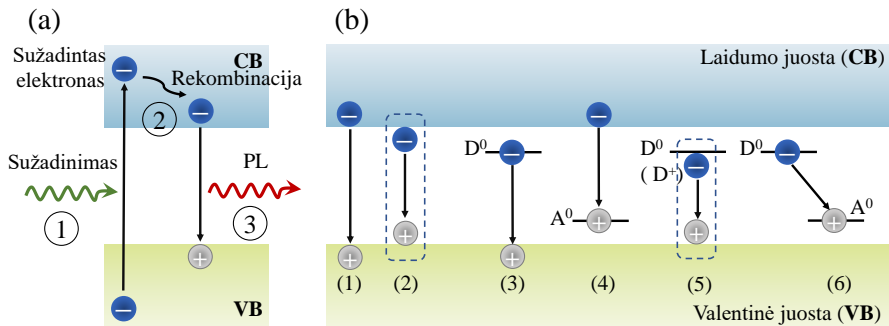
Krūvininkų perėjimus tarp juostų galima skirstyti į spindulinius ir nespindulinius. PL metodu tiesiogiai stebima spindulinė krūvininkų rekombinacija, kurios galimi variantai puslaidininkiuose atvaizduoti 3.1 pav. (b). Tiriant pakankamai grynus puslaidininkius dominuojantis krūvininkų rekombinacijos mechanizmas yra taip vadinama juosta-juosta rekombinacija, kai sužadintas elektronas ( $e^-$ ) rekombinuoja su skylė  $h$  VB (žr. 3.1 pav. (1)). Esant žemoms temperatūroms, iš sužadintos  $e^- - h$  poros dėl *Coulomb* elektrostatinės sąveikos gali susidaryti laisvas eksitonas (FE, ang. *free exciton*), kuriam rekombinavus PL energija bus mažesnė už tiriamo puslaidininkio  $E_g$  (žr. 3.1 pav. (2)).



Skirtumas tarp  $E_g$  ir užregistruoto FE PL yra lygus eksitono ryšio energijai.

Puslaidininkiuose, kurie nėra pakankamai gryni arba buvo le-giruoti, yra donorinių arba akceptorinių priemaišų. Tokiu atveju, PL nulemia donoriniame lygmenyje pagauto elektrono ir VB viršuje esančios skylės rekombinacija (žr. 3.1 pav. (3)) arba CB dugne esančio elektrono ir skylės iš neutralaus akceptoriaus būsenos rekombinacija (žr. 3.1 pav. (4)). Atšaldžius tokį puslaidininkį, taip pat kaip ir FE atveju, padidėtų tikimybė stebėti su priemaišomis surišto eksitono (BE, ang. *bound exciton*) rekombinaciją (žr. 3.1 pav. (5)). BE gali būti surištas su neutraliomis ( $D^0$ ,  $A^0$ ) ar jonizuotomis ( $D^+$ ,  $A^-$ ) priemaišų būsenomis, taip pat ir su defektais. Tais atvejais, kai puslaidininkyje yra ir donorinės ir akceptorinės priemaišos (pvz. kompensuoti puslai-dininkiai), rekombinacija gali vykti ir tarp donorinių ir akceptorinių priemaišų būsenų (žr. 3.1 pav. (6)).

Fotoluminescencijos spektroskopija yra plačiai taikomas, santyki-nai paprastas naudoti, bandinio negadinantis ir labai jautrus elektro-ninės medžiagų struktūros tyrimo įrankis. Ypatumai esantys PL spekre atskleidžia tiriamoje medžiagoje esančias diskretines būsenas, taip pat gali būti naudojami identifikuoti paviršinių, sandūrų tarp sluok-snių ir priemaišinių būsenų lygmenis. Visgi PL metodika tinkama tirti

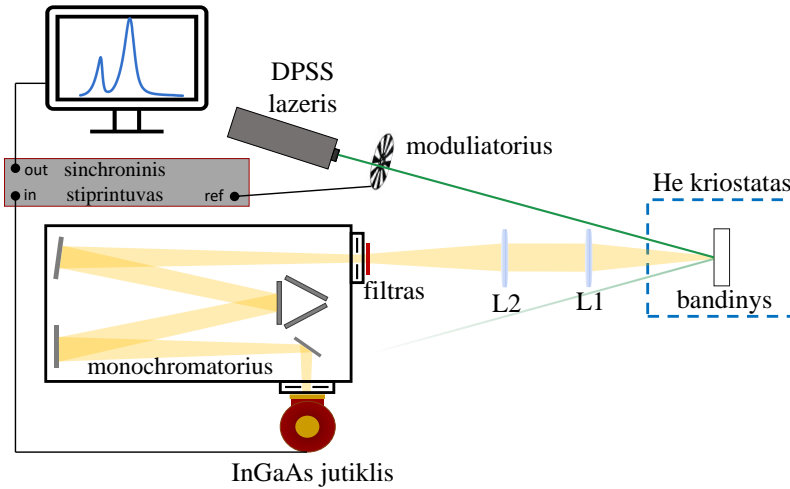


3.1 paveikslas. (a) Fotoluminescencijos proceso schema. (b) Spindulinės rekombinacijos procesai puslaidininkiuose: (1) juosta-juosta rekombinacija; (2) laisvo eksitono rekombinacija; (3) optinis šuolis iš neutralių donorų ( $D^0$ ) lygmenų į VB; (4) optinis šuolis iš CB į neutralių akceptorių ( $A^0$ ) lygmenis; (5) su neutraliu donoru ( $D^0$ ) surišto eksitono rekombinacija (eksitonas gali būti surištas ir su jonizuotu donoru ( $D^+$ )); (6) donoro-akceptoriaus rekombinacija.

tik tas medžiagas, kurios liuminescuoja. Taip pat PL metodika tiesiogiai stebima tik spindulinė krūvininkų rekombinacija ir tik žemiausios būsenos gali būti ištirtos. Be to, nors aptikus signalą galima tirti ir nespindulinius perėjimus (pvz. keičiant PL sužadavimo intensyvumą), bet tik netiesiogiai stebint, kaip nespindulinė rekombinacija daro įtaką spindulinei rekombinacijai, dėl to PL matavimai neleidžia identifikuoti nespindulinės rekombinacijos centrų. Galiausiai, nors PL metodika ir leidžia identifikuoti sandūrų tarp sluoksnių ar priemaišų būsenas, bet įvertinti šių būsenų tankį vien iš PL matavimų yra labai sudėtinga.

### 3.4.1 Temperatūriniai PL matavimai

Atliekant temperatūrinius PL matavimus naudoto stendo schema pavaizduota 3.2 pav. Tiriamos GaAsBi struktūros *Apiezon* terminė pasta buvo pritvirtintos uždarojo ciklo He kriostate, kuris kartu su kriogeniniu temperatūros reguliatoriumi (*LakeShore* 335) leido atlikti PL matavimus plačiame, 3 – 300 K, temperatūrų intervale. DPSS lazeris (MGL-III-532-400 mW), kurio bangos ilgis 532 nm, buvo naudotas fotoluminescencijos žadinimui. Žadinimo intensyvumas buvo keičiamas neutralaus tankio filtrais nuo 0,02 iki 120 Wcm<sup>-2</sup>. Kadangi signalo registravimui buvo naudotas sinchroninis *lock-in* stiprintuvas, lazerio signalas buvo moduluojamas 197 Hz dažniu. Sužadinta liuminescencija, išėjusi iš bandinio, dviem lęšiais L1 (150 mm) ir L2 (325 mm) buvo sufokusuota į monochromatoriaus (*Andor* SR500i,  $f = 0,5$  m,  $f/6,5$ ) įėjimo plyšį ( $d = 3$  mm). Norint išvengti aukštesnių eilių difrakcijos ir nufiltruoti nuo bandinio atsispindėjusią lazerio spinduliuotę prieš monochromatoriaus įėjimo plyšį buvo statomas atkertantis filtras, kurio pasirinkimas priklauso nuo matuojamos spektrinės srities ir žadinimui naudoto šaltinio bangos ilgio. Tada į monochromatorių patekusi emisija difrakcine gardele (priklausomai nuo tiriamos srities 2# (600 g/mm centrinis bangos ilgis 1000 nm) arba 1# (300 g/mm centrinis bangos ilgis 1700 nm)) buvo išskaidyta į spektrines dedamąsias, monochromatoriuje esančiais veidrodžiais buvo nukreipta į išėjimo plyšį ( $d = 3$  mm) ir užregistruota prie plyšio pritvirtintu vienu iš termoelektriškai arba skystu azotu šaldomų InGaAs fotojutiklių. Fotojutikliu užregistruotas signalas yra stiprinamas sinchroniniu *lock-in* stiprintuvu (*Stanford Research System*



3.2 paveikslas. Temperatūrinių PL matavimų stendo schema.

SR830), skaitmenizuojamas duomenų nuskaitymo sistema ir atvaizduojamas kompiuterio ekrane *Andor* programoje. Keičiant gardelės kampą yra užregistruojamas visas PL spektras pasirinktoje spektrinėje srityje.

### 3.4.2 Kambario temperatūros PL matavimai

Visi darbe pristatyti kambario temperatūros PL (RTPL, ang. *Room Temperature Photoluminescence*) spektrai buvo išmatuoti kitu, nei prieš tai pristatytas, stendu (matavimo principas toks pat). Registruojant RTPL spektrus bandiniai buvo žadinami nuolatinės veikos DPSS lazeriu, kurio bangos ilgis yra 532 nm, o intensyvumas apie  $5 \text{ kWcm}^{-2}$ . Iš bandinio išėjusi PL 0,4 m monochromatoriumi išskaidoma į spektrines komponentes ir užregistruojama termoelektriškai šaldomu InGaAs fotojutikliu (atkaitintų GaAsBi MQW PL buvo registruojamas skystu azotu šaldomu InGaAs fotojutikliu). Signalo stiprinimui naudojamas synchroninis *lock-in* stiprintuvas. Svarbu paminėti, kad RTPL spektrai buvo registruojami nekeičiant eksperimentinių sąlygų, dėl to juos galima lyginti tarpusavyje.

### 3.4.3 Laikinės skyros PL matavimai

Krūvininkų dinamika GaAsBi QW buvo tirta LPCNO laboratorijoje Tulūzoje, Prancūzijoje. Atliekant laikinės skyros fotoluminescenci-

jos (TRPL, ang. *Time-Resolved Photoluminescence*) matavimus žadinimui buvo naudotas 1,5 ps Ti-Safyro lazeris, kurio pasikartojimų dažnis yra 80 MHz, o bangos ilgis 795 nm. TRPL spektrų registravimui buvo naudotas Hamamatsu fotochronografas (ang. *streak camera*), kurio laikinė skyra yra 8 ps.

## 4. GaAsBi/GaAs QW AUGINIMO SĄ- LYGŲ ĮTAKA FOTOLIUMINESCENCIJAI

Šiame skyriuje aprašomi stačiakampių GaAsBi/GaAs MQW struktūrų tyrimai naudojant fotoluminescencijos metodiką. PL yra viena pagrindinių metodikų naudojamų tirti GaAsBi/GaAs QW struktūrų optines savybes [29, 59–61]. Taigi šiame skyriuje apžvelgiami kitų mokslinių grupių publikuoti GaAsBi/GaAs QW struktūrų optinių savybių tyrimai, kartu su mūsų laboratorijoje atliktais GaAsBi QW PL tyrimais, taip pademonstruojant, koks galingas ir patogus įrankis yra fotoluminescencijos spektroskopija.

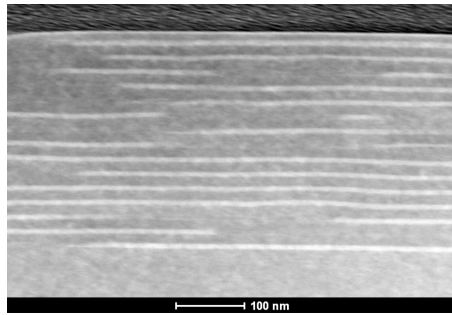
### 4.1 Bandinių auginimas ir struktūrinė analizė

Visos šiame skyriuje aprašomos GaAsBi/GaAs QW struktūros buvo auginamos MBE metodu ant pusiau izoliuojančio (S.I., ang. *Semi-Insulating*) GaAs (100) padėklo. Pagrindiniai auginimo parametrai ir bandinių charakteristikos yra pateikti 4.1 lentelėje. Lentelė padalinta, nes tirtas struktūras galima suskirstyti į dvi grupes: pirmąją grupę sudaro 19 GaAsBi/GaAs:Be QW struktūrų, kuriose esančios QW yra 7 nm pločio, o QW skaičius struktūroje yra 1, 3, 5 arba 15; antrąją grupę sudaro 7 GaAsBi/GaAs:Be QW struktūros, kuriose esančių penkių QW plotis yra apie 12 nm.

Iš pirmosios grupės 4.2 poskyryje yra pristatyti bandinio B862 temperatūriniai PL matavimai. Šios struktūros auginimo protokolas pateiktas 4.2 lentelėje. XRD metodu buvo nustatyta, kad šią struktūrą sudaro 6,8 nm storio GaAsBi QW, kuriose Bi koncentracija yra 4,5%. Skenuojančiu peršviečiamuoju elektroniniu mikroskopu (STEM, ang. *Scanning*

4.1 lentelė. Pagrindiniai GaAsBi/GaAs QW technologiniai parametrai:  $N_{QW}$ , QW skaičius struktūroje; Bi, bismuto kiekis gautas iš XRD matavimų (%);  $d_{QW}$ , QW storis nustatytas naudojant XRD (nm), jei XRD nematuotas parašytas pasviru šriftu toks koks buvo auginamas pagal MBE protokolą;  $d_b$ , barjero storis nustatytas naudojant XRD (nm), jei XRD nematuotas parašytas pasviru šriftu toks koks buvo auginamas pagal MBE protokolą;  $N_{Be}$ , berilio koncentracija ( $\text{cm}^{-3}$ );  $T_{QW}$ , QW auginimo temperatūra ( $^{\circ}\text{C}$ );  $E_p$  ir  $I_{PL}$ , kambario temperatūroje užregistruotų PL juostų maksimumo padėtis (eV) ir intensyvumas (s. v.), atitinkamai. Bandinių pavadinimai pažymėti (\*) žvaigždutėmis buvo auginami pastovioje temperatūroje, o visi kiti bandiniai buvo auginami pakeliant padėklo temperatūrą barjerinių sluoksnių auginimo metu.

Bandinio Nr.	$N_{QW}$	Bi %	$d_{QW}$ , nm	$d_b$ , nm	$N_{Be}$ $\text{cm}^{-3}$	$T_{QW}$ , $^{\circ}\text{C}$	$E_p$ , eV	$I_{PL}$ , s. v.
B853	1	-	7	10	$5,0 \times 10^{17}$	370	1,055	1,77
B858	1	4,1	8,0	10,0	$4,0 \times 10^{17}$	370	1,07	2,23
B859	1	3,8	7,0	10,0	$4,0 \times 10^{17}$	370	1,146	2,98
B860	1	5,5	7,0	10,0	$4,0 \times 10^{17}$	370	1,01	11,4
B863	1	3,8	6,8	10,0	$4,0 \times 10^{17}$	370	1,137	2,7
B842	3	-	7	15	$1,5 \times 10^{17}$	330	0,869	0,11
B843	3	-	7	15	$2,0 \times 10^{17}$	350	0,987	3,62
B845	3	-	7	15	$4,5 \times 10^{17}$	350	1,014	10,3
B848	3	-	7	15	$1,0 \times 10^{18}$	360	1,028	44
B849	3	-	7	15	$5,0 \times 10^{17}$	370	1,01	2,9
B850	3	-	7	15	$4,5 \times 10^{17}$	350	0,909	1,28
B851	3	-	7	15	$4,5 \times 10^{17}$	350	1,058	4,67
B854	5	-	7	10	$4,0 \times 10^{17}$	370	1,15	41
B861	5	4,5	7,0	11,9	$4,0 \times 10^{17}$	370	1,055	36
B867	5	5	6,9	11,8	$1,5 \times 10^{18}$	370	1,068	58
B868	5	5,4	7,1	11,8	$5,0 \times 10^{18}$	370	1,041	45
B869	5	5	6,4	11,8	$2,0 \times 10^{19}$	370	1,05	43
B909*	5	-	7	10	$1,5 \times 10^{18}$	370	1,126	9,65
B862	15	4,5	6,8	12,0	$4,5 \times 10^{17}$	370	1,046	41
B836	5	7	12,0	15	-	370	1,008	23
B871	5	4,6	12,0	11,8	$6,5 \times 10^{18}$	370	1,036	85
B879*	5	3,9	12,0	11,5	$1,5 \times 10^{18}$	370	1,12	113
B880*	5	5,1	10,6	11,5	$1,5 \times 10^{18}$	370	1,065	72
B896*	5	6	11,0	10,0	$2,0 \times 10^{18}$	370	1,033	32
B905*	5	3,9	11,8	11,0	$1,8 \times 10^{18}$	370	1,147	93
B915*	5	4,1	11,7	13,0	$1,5 \times 10^{18}$	370	1,117	112



4.1 paveikslas. GaAsBi/GaAs:Be MQW struktūros, kurioje yra penkiolika 7 nm storio QW (bandinys B862), skerspjūvio STEM nuotrauka.

*Transmission Electron Microscopy*) padaryta šios GaAsBi/GaAs penkiolikos QW struktūros skerspjūvio nuotrauka yra pateikta 4.1 paveiksle. Matyti, kad QW nėra tobulai tvarkingos: vietomis Bi koncentracija tiek sumažėja, kad QW atrodo su trūkiais. Prie STEM esančiu energinės skystros Rentgeno spindulių spektrometrijos (EDX, *energy-dispersive X-Ray spectroscopy*) priedėliu atlikti matavimai (čia nepateikti) parodė, kad Bi kiekis keičiasi einant į bandinio gylį: prie paviršiaus esančiose QW jis yra didesnis nei QW, esančiose prie padėklo.

Iš antrosios grupės struktūrų pristatant detalius bandinių B871 ir B905 PL tyrimus, buvo iliustruotas skirtingų MBE auginimo modų palyginimo PL tyrimas. Šios dvi MQW struktūros tarpusavyje yra labai panašios, bet atstovauja skirtingus auginimo metodus. Auginant bandinį B871 padėklo temperatūra nusodinant QW sluoksnį buvo 370 °C, o prieš auginant barjerinį sluoksnį buvo pakelta iki 450 °C, tikintis geresnės GaAsBi ir GaAs sluoksnių kokybės. Tuo tarpu, bandinio B905 padėklo temperatūra auginant tiek QW sluoksnį, tiek barjerinį sluoksnį buvo tokia pat – 370 °C. Abiejų QW struktūrų auginimo protokolai pateikti 4.3 lentelėje.

Atlikus abiejų struktūrų XRD matavimus buvo nustatyta, kad QW storis yra 12 nm ir 11,8 nm, atitinkamai bandiniams B871 ir B905. Bismuto koncentracija GaAsBi sluoksnyje yra 4,6% bandiniui B871 ir 3,9% bandiniui B905. Taip pat svarbu paminėti, kad pamatuota bandinio B905 XRD difraktograma, lyginant ją su B871 difraktograma (žr. 4.2 pav.), geriau sutapo su modeliu, o tai rodo tvarkesnę B905 sluoksnių struktūrą.

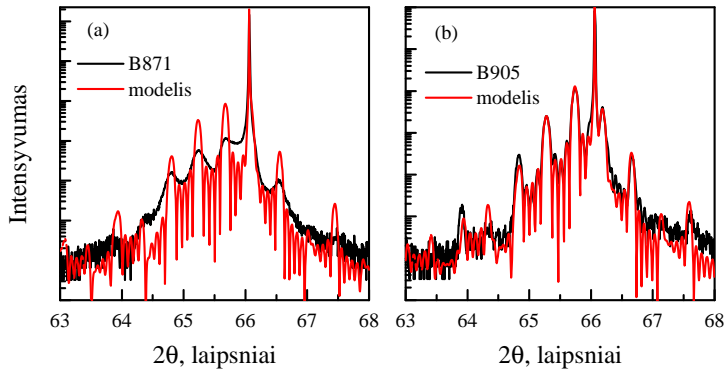
4.2 lentelė. GaAsBi/GaAs MQW struktūros B862 auginimo protokolas.

sluoksnis (paviršius → padėklas)	storis (nm)	$T_{\text{auginimo}}$ (°C)
GaAs	10	450
<b>ciklo pradžia</b> ×15		
GaAsBi	7	370
GaAs	10	450
<b>ciklo pabaiga</b>		
GaAs buferis	130	600
S.I. GaAs padėklas		

4.3 lentelė. GaAsBi/GaAs MQW struktūrų B871 ir B905 auginimo protokolai.

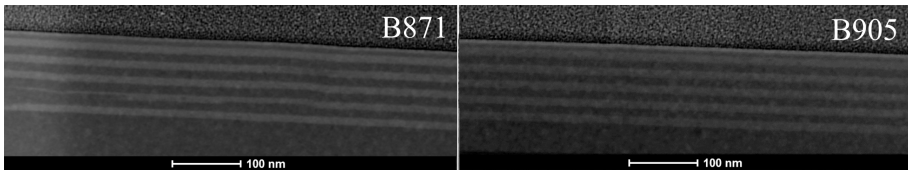
sluoksnis (paviršius → padėklas)	storis (nm)	$T_{\text{auginimo}}$ (°C)	
		B871	B905
GaAs	10	450	370
<b>ciklo pradžia</b> ×5			
GaAsBi	11	370	370
GaAs	10	450	370
<b>ciklo pabaiga</b>			
GaAs buferis	130	600	600
S.I. GaAs padėklas			





4.2 paveikslas. GaAsBi/GaAs:Be MQW struktūrų, kuriose yra po penkis 12 nm storio QW, išmatuotos ir sumodeliuotos XRD svyravimų kreivės. (a) Bandinys B871, (b) bandinys B905.

Padarius abiejų GaAsBi/GaAs QW struktūrų skerspjūvių STEM nuotraukas (žr. 4.3 pav.) matyti, kad bandinio B905 struktūra yra labai gera: QW storis pastovus visoje struktūroje, taip pat EDS matavimai parodė, kad ir Bi koncentracija visose QW vienoda. Nors didžioji dalis B871 struktūros yra tvarkinga, tačiau stebimi ir struktūriniai defektai. Atlikti EDX matavimai parodė, kad Bi kiekis visose QW vienodas.



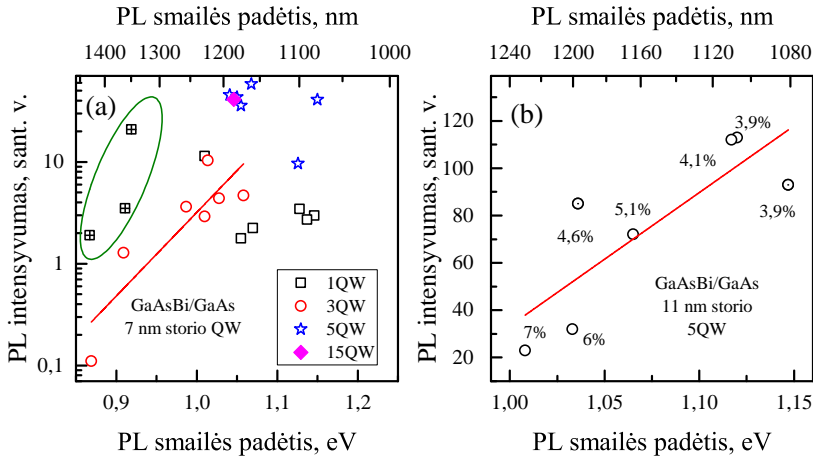
4.3 paveikslas. GaAsBi/GaAs:Be MQW struktūrų, kuriose yra po penkis 12 nm storio QW, skerspjūvių STEM nuotraukos.

## 4.2 GaAsBi/GaAs kvantinių duobių fotoluminescencija

Kambario temperatūros PL matavimas yra standartinis metodas naudojamas užaugintų puslaidininkinių struktūrų charakterizavimui [62–64]. Dėl to, pirmiausia, buvo užregistruoti visų 4.1 lentelėje pateiktų GaAsBi/GaAs:Be QW struktūrų PL spektrai kambario temperatūroje, o jų PL intensyvumo priklausomybės nuo spektrinės padėties pateiktos 4.4 paveiksle. Matyti, kad 4.1 lentelėje pateiktų

GaAsBi QW darinių PL spektrų maksimumai išsidėstę 0,85 – 1,15 eV energijų srityje. Auginat šiuos bandinius buvo siekiama užauginti intensyviai apie 1 – 1,1 eV šviečiančias GaAsBi/GaAs QW struktūras, kurias optimizavus būtų galima sukurti GaAsBi/GaAs QW lazerius ar šviestukus, naudojamus jutiklinėse sistemose, pavyzdžiui skirtose aptikti anglies dioksido CO<sub>2</sub> ar metano CH<sub>4</sub> dujas [65]. Kadangi 4.4 pav. (a) ir (b) GaAsBi/GaAs QW plotis paimtas iš auginimo protokolų yra fiksuotas, atitinkamai 7 nm ir 12 nm, tai GaAsBi esanti Bi koncentracija yra pagrindinis veiksnys nulėmęs PL smailės padėties kitimą (poros taškų nukrypimas nuo tendencijos gali būti paaiškintas mažesniu užaugusių QW pločiu). Kaip ir tikėtasi, didinant Bi koncentraciją, stebimas raudonasis PL poslinkis, kuris susijęs su draustinių energijų tarpo ( $E_g$ ) mažėjimu. Be to, matyti, kad didinant Bi koncentraciją PL intensyvumas mažėja, kas rodo prastėjančią GaAsBi sluoksnio kokybę. Šios tendencijos stebimos ir literatūroje [28, 42, 64, 66–68]. *Mohmad et al.* [29] ir kitų grupių [52, 64, 69] darbuose stebėtas kambario temperatūros PL intensyvumo didėjimas didinant Bi koncentraciją iki 4,5%, šiame darbe nestebimas. Literatūroje aprašytas GaAsBi PL intensyvumo didėjimas įterpiant iki 2,5% Bi aiškinamas dėl Bi įterpimo pagerėjusia žemose temperatūrose užauginto sluoksnio kokybe, o virš 2,5% Bi koncentraciją turinčiuose sluoksniuose kambario temperatūros PL intensyvumas iki 4,5% auga dėl didesnio juostos trūkio (*band offset*) tarp GaAsBi ir GaAs sluoksnių ir su tuo susijusio krūvininkų ribojimo.

Taip pat 4.4 (a) paveiksle skirtingais simboliais pateiktos GaAsBi/GaAs QW struktūrų su skirtingu QW skaičiumi PL intensyvumo priklausomybės nuo smailės spektrinės padėties. Matyti, kad didinant QW skaičių nuo 1×QW iki 5×QW stebimas PL intensyvumo didėjimas. Tačiau užauginus penkiolika 7 nm storio QW (bandinys B862) PL intensyvumas nebuvo didesnis lyginat jį su 5×QW struktūromis. Tai gali būti susiję su tuo, kad auginant didelį GaAsBi QW skaičių nepavyksta jų užauginti tvarkingų ir visiškai vienodų, o tai lemia papildomų nespindulinės rekombinacijos centrų atsiradimą. Aukščiau esančių QW kokybė nukenčia dėl auginant žemesnes QW atsiradusių defektų. Kaip jau buvo aprašyta 4.1 poskyryje, STEM ir EDX matavimai parodė, kad bandinio B862 QW storiai nebuvo vienodi, o bismuto koncentracija skirtinguose GaAsBi sluoksniuose

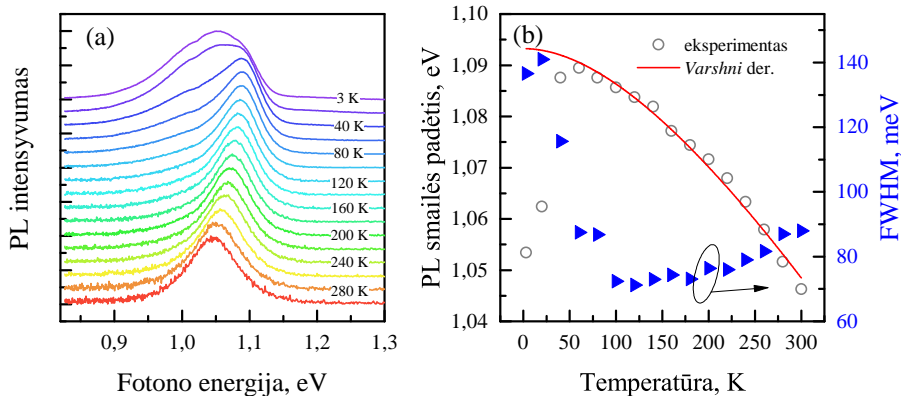


4.4 paveikslas. Visų 4.1 lentelėje pateiktų GaAsBi/GaAs:Be QW struktūrų PL intensyvumo priklausomybė nuo PL smailės spektrinės padėties. (a) QW, kurių storis apie 7 nm, o QW skaičius 1,3,5 arba 15. Žaliai išskirtų GaAsBi/GaAs:Be pavienių QW PL tyrimas aprašytas 5 Skyriuje. (b) QW struktūros, kurias sudaro penkios 11 nm storio QW.

buvo skirtinga. Taip pat, stebimas mažesnis PL intensyvumas nei tikėtasi gali būti susijęs su tuo, kad ne visos QW 15×QW struktūroje yra sužadinos.

Kad QW bandinyje B862 nėra vienodos labai gerai iliustruoja šios struktūros temperatūriniai PL matavimai prie mažų sužadinių ( $2\text{Wcm}^{-2}$ ), kurie pavaizduoti 4.5 paveiksle. Matyti, kad žemose temperatūrose PL juosta centruota ties 1,052 eV ir priskiriama optiniams šuoliams GaAsBi/GaAs QW, yra plati ir sudaryta iš kelių komponentų. Tai rodo, kad žemose temperatūrose šviečia skirtingos GaAsBi QW esančios viename bandinyje: skiriasi jų plotis ir/arba Bi koncentracija. Atidėjus PL smailės padėties ir pusplėčio (FWHM, ang. *Full-Width-at-Half-Maximum*) priklausomybes nuo temperatūros (4.5 pav. (b)), matyti, kad abiejų parametrų temperatūrinės priklausomybės koreliuoja. Nepaisant to, kad šios 15×QW struktūros PL smailės padėties kitimas žemose temperatūrose neatitiko puslaidininkiams įprasto temperatūrinio  $E_g$  kitimo, jis buvo derinamas įprastai naudojama *Varshni* funkcija:

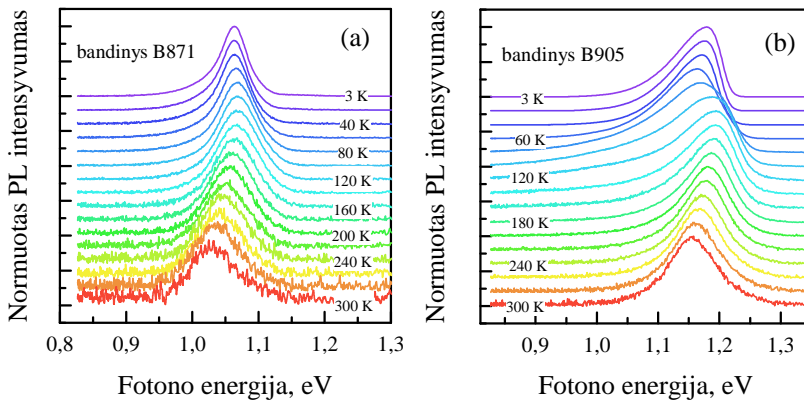
$$E_g(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{\beta + T}, \quad (4.1)$$



4.5 paveikslas. (a) GaAsBi/GaAs MQW struktūros (bandinys B862), kurią sudaro penkiolika 7 nm storio QW, temperatūriniai PL spektrai užregistruoti 3 – 300 K temperatūrų intervale. PL spektrai normuoti ir paslinkti dėl vaizdumo. (b) Bandinio B862 PL smailės padėtis ir FWHM priklausomybė nuo temperatūros. Simboliais pažymėti eksperimentiniai taškai, o ištisine linija – *Varshni* derinimas.

kur  $E_0$  yra draustinių energijų tarpas 0 K temperatūroje (eV),  $\alpha$  – *Varshni* derinimo parametras parodantis, kaip sparčiai draustinių energijų tarpas keičiasi nuo temperatūros (meV/K), o  $\beta$  yra parametras susijęs su *Debye* temperatūra (K). Geriausi derinimo rezultatai buvo gauti su *Varshni* parametrais:  $E_0 = 1,094 \pm 0,001$  eV,  $\alpha = 0,26 \pm 0,01$  meVK $^{-1}$ , o  $\beta = 204$  K buvo fiksuotas, priskiriant jam literatūroje randamą GaAs  $\beta$  vertę [27].

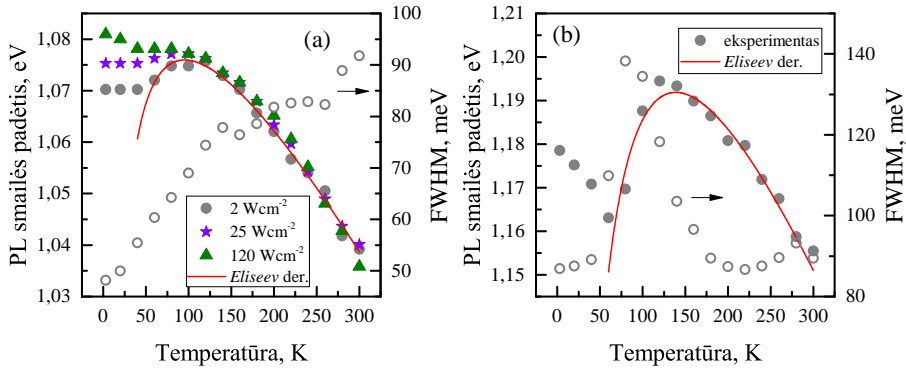
Iš antros GaAsBi/GaAs QW struktūrų grupės, kurioje visi bandiniai yra sudaryti iš penkių 12 nm storio GaAsBi/GaAs MQW, šiame darbe pristatomi 2 bandiniai: B871 ir B905. Jų temperatūriniai PL spektrai išmatuoti žadinant  $2 \text{ Wcm}^{-2}$  intensyvumu pavaizduoti 4.6 paveiksle. Matyti, kad santykinai panašių QW darinių PL spektrų temperatūrinis kitimas skiriasi iš esmės – tiek PL smailės padėtis, tiek PL juostos forma nuo temperatūros kinta skirtingai. Šių QW struktūrų PL smailės padėtis ir pusplėčio temperatūrinės priklausomybės pavaizduotos 4.7 pav. Matyti, kad abiejų struktūrų temperatūrinis PL smailės padėtis priklausomybė žemų temperatūrų srityje nukrypsta nuo *Varshni* dėsnio. Visgi B871 bandinio atveju tas nuokrypis yra labai mažas, o temperatūrinė PL juostos pusplėčio priklausomybėje nėra stebimas pusplėčio padidėjimas toje temperatūrų srityje, kur PL smailė slenka į didesnes energijas



4.6 paveikslas. (a) GaAsBi/GaAs MQW struktūrų, kurias sudaro po penkis 12 nm storio QW, temperatūriniai PL spektrai užregistruoti 3 – 300 K temperatūrų intervale žadinant  $2 \text{ Wcm}^{-2}$  intensyvumu. (a) Bandinys B871, (b) bandinys B905. PL spektrai normuoti ir paslinkti dėl vaizdumo.

didinant temperatūrą. Bandinio B871 PL juostos FWHM didinant temperatūra tolygiai didėja nuo 48 meV 3 K iki 98 meV 300 K temperatūroje. Prie skirtingo sužadavimo intensyvumo 2, 25 ir  $120 \text{ Wcm}^{-2}$  pamatuotos temperatūrinės PL smailės padėties priklausomybės patvirtino, kad žemose temperatūrose esantis PL smailės padėties temperatūrinės priklausomybės nuokrypis nuo *Varshni* dėsnio yra susijęs su krūvininkų lokalizacija – didinant sužadimą temperatūrinė PL smailės priklausomybė artėja prie *Varshni* dėsnio.

Bandinio B905 atveju (žr. 4.7 pav. (b)) PL smailės padėties ir pusplotio temperatūrinės priklausomybės akivaizdžiai rodo krūvininkų lokalizaciją – temperatūrinis PL smailės kitimas yra S-formos, o PL smailės pusplotis staigiai išauga toje temperatūrų srityje, kurioje stebimas mėlynasis PL smailės poslinkis. Visų pirma esant labai žemoms gardelės temperatūroms fotosužadinti krūvininkai pasiskirsto atsitiktinai ir atsiduria lokaliuose minimumuose. Tada keliant temperatūrą nepusiausvyrieji krūvininkai įgyja pakankamai energijos, kad iš lokalių minimumų būtų termiškai aktyvuoti, ir atsidurtų globaliuose minimumuose. Dėl to, PL smailė didinant temperatūrą slenka į mažesnes energijas. Toliau keliant temperatūrą, žemiau esančios lokalizuotos būsenos yra užpildomos ir pradeda pildytis aukštesnės energijos būsenos. Dėl to PL spektruose PL juosta plėtėja ir slenka į didesnes energijas. Galiausiai pasiekama tokia temperatūra, bandinio B905 atveju ji yra 120 K, kai



4.7 paveikslas. (a) Temperatūrinė GaAsBi/GaAs:Be MQW (bandinys B871) PL smailės padėties, esant žadinimo 2, 25 ir  $120 \text{ Wcm}^{-2}$  intensyvumui, ir pusplėčio, žadinant  $2 \text{ Wcm}^{-2}$  intensyvumu, priklausomybė. (b) Temperatūrinė GaAsBi/GaAs:Be MQW (bandinys B905) PL smailės padėties ir pusplėčio, esant  $2 \text{ Wcm}^{-2}$  žadinimo intensyvumui, priklausomybė. Simboliais pažymėti eksperimentiniai taškai, o linija – *Eliseev* derinimo kreivės.

didžioji dalis nepusiausvirųjų krūvininkų yra delokaluoti ir drausti- nių energijų tarpo mažėjimas didinant temperatūrą yra pagrindinis PL smailės padėties temperatūrinę priklausomybę lemiantis veiksnys.

Mėlynasis poslinkis stebimas PL smailės temperatūrinėje priklausomybėje gali būti aprašytas *Varshni* funkciją (4.1) papildant *Eliseev* [70] pasiūlytu nariu ir tada PL smailės padėties kitimas nuo temperatūros gali būti aprašomas funkcija:

$$E_p(T) = E_g(T) - \frac{\sigma^2}{k_B T}, \quad (4.2)$$

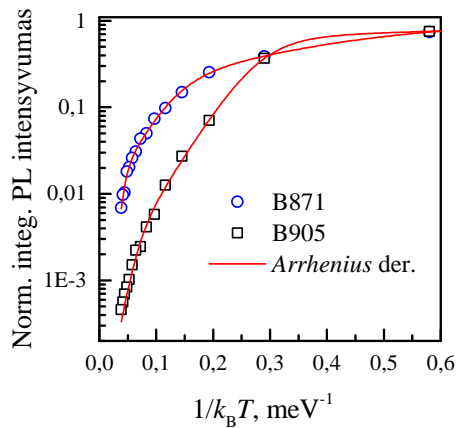
kur  $\sigma$  yra Gausinį pasiskirstymą turinčių lokalizuotų būsenų dispersija. Tokiu būdu galima kiekybiškai įvertinti krūvininkų lokalizaciją. GaAsBi/GaAs MQW darinių PL smailės temperatūrinės priklausomybes derinant (4.1) ir (4.2) funkcijomis geriausi rezultatai, kurie pavaizduoti 4.7 pav., buvo pasiekti naudojant derinimo parametrus:  $E_0 = 1,103 \pm 0,002 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 0,33 \pm 0,01 \text{ meVK}^{-1}$ ,  $\beta = 204 \text{ K}$  (fiksotas) ir  $\sigma = 12 \pm 2 \text{ meV}$  bandinio B871 atveju ir  $E_0 = 1,272 \pm 0,008 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 0,55 \pm 0,04 \text{ meVK}^{-1}$ ,  $\beta = 204 \text{ K}$  (fiksotas) ir  $\sigma = 24 \pm 1 \text{ meV}$  bandinio B905 atveju. Lokalizaciją apibūdinantis parametras  $\sigma$  yra daug didesnis bandinio B905 atveju, jo vertė artima terminės aktyvacijos energijai kambario temperatūroje, kuri yra  $26 \text{ meV}$ . Taigi viena iš

priežasčių lemiančių didesnę bandinio B905 PL intensyvumą kambario temperatūroje gali būti ta, kad net kambario temperatūroje dalis krūvininkų yra lokalizuoti. Lokalizuoto krūvininko susidūrimo su nespinduliniu rekombinacijos centru tikimybė sumažėja, o tikimybė rekombinuoti spinduliniu būdu išauga.

Svarbu paminėti tai, kad ir šiame darbe, ir literatūroje [28, 29, 69] pristatytuose rezultatuose nebuvo stebėta, kad didesnis Bi kiekis lemtų didesnę krūvininkų lokalizaciją. Lokalizacijos dydį galimai lemia QW darinių auginimo sąlygos. Šiame darbe tirtos GaAsBi/GaAs QW struktūros B871 ir B905, kaip aprašyta 4.1 poskyryje, augintos naudojant skirtingas auginimo modas: pirmu atveju auginant barjerus padėklo temperatūra buvo pakelta, o antru – išlaikyta pastovi auginant tiek QW, tiek barjerinių sluoksnių. Taigi B871 bandinio barjerinių sluoksnių auginimo metu pakėlus temperatūrą GaAsBi QW sluoksniuose esantis Bi galėjo difunduoti ir tolygiai pasiskirstyti GaAsBi sluoksnyje. Dėl to galima tikėtis mažesnio Bi porų ir klasterių skaičių GaAsBi sluoksnyje, kas lemtų mažesnes QW potencialo fliktuacijas, kartu ir mažesnę krūvininkų lokalizaciją. Be to, buvo pastebėta, kad struktūrose, kuriose barjeriniai sluoksniai auginami aukštesnėje temperatūroje tiek XRD matavimais, tiek modeliuojant PL spektrus gauta Bi koncentracija yra šiek tiek didesnė nei struktūrose, kuriose QW ir barjeriniai sluoksniai buvo auginti toje pačioje temperatūroje. Taip pat pastebėta, kad tos struktūros, kuriose aktyvi sritis buvo auginta pastovioje temperatūroje, liuminescuoja šiek tiek geriau, o tai gali būti nulemta didesnės krūvininkų lokalizacijos dėl GaAsBi sluoksnyje esančių Bi porų ir klasterių sukeltų QW potencialo fliktuacijų.

Tiriant temperatūrinį PL intensyvumo gesimą 4.8 pav. buvo pavaizduotos normuotos integruoto PL intensyvumo vertės nuo temperatūros. Akivaizdžiai matyti, kad tirtų B871 ir B905 struktūrų temperatūrinė PL intensyvumo eiga skiriasi. Emisija iš GaAsBi QW esančių B905 struktūroje gęsta daug stipriau, taip pat, itin greitas gesimas matomas žemose temperatūrose. Temperatūrinis PL intensyvumo kitimas buvo aprašytas *Arrhenius*-tipo funkcija:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + a_i \exp(-E_{ai}/k_B T)}, \quad (4.3)$$

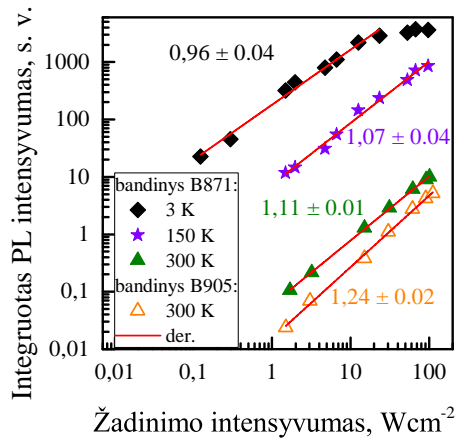


4.8 paveikslas. GaAsBi/GaAs:Be MQW sunormuoto integruoto PL intensyvumo temperatūrinė priklausomybė, derinta adaptuota *Arrhenius*-tipo funkcija (bandiniai B871 ir B905).

kur  $I_0$  yra integruotas PL intensyvumas 0 K temperatūroje,  $a_i$  yra derinimo koeficientai susiję su nespindulinių kanalų aktyvacijos energijomis  $E_{ai}$ , o  $i$  atitinka nespindulinių kanalų skaičių, kurių šiuo atveju buvo 3. Derinant buvo gautos aktyvacijos energijos  $E_{a1} = 5,1$  meV,  $E_{a2} = 29,6$  meV ir  $E_{a3} = 178,8$  meV struktūrai B871 ir  $E_{a1} = 1,8$  meV,  $E_{a2} = 24,2$  meV ir  $E_{a3} = 88,0$  meV struktūrai B905. PL gesimą žemose temperatūrose lemia nespindulinė rekombinacija dėl Bi porų ir klasterių, vidutinėse temperatūrose PL gesimas susijęs su struktūros nehomogeniškumu, o  $E_{a3}$  vertės rodo, kad aukštesiose temperatūrose krūvininkai yra jonizuojami ir peršoka iš QW į barjerą [71].

Taip pat buvo atlikti PL matavimai keičiant sužadavimo intensyvumą (žr. 4.9 pav.). Bandinio B871 integruoto PL intensyvumo priklausomybės nuo sužadavimo intensyvumo buvo pamatuotos 3 K, 150 K ir 300 K temperatūrose, o bandinio B905 – 300 K temperatūroje. Eksperimentiniai taškai buvo derinami funkcija  $I_{PL} \propto P_{exc}^m$ , kurioje gauta laipsnio  $m$  vertė gali būti susieta su krūvininkų rekombinacijos mechanizmu. Gautos  $m$  vertės struktūrai B871 yra  $0,96 \pm 0,04$ ,  $1,07 \pm 0,04$  ir  $1,11 \pm 0,01$ , atitinkamai 3 K, 150 K ir 300 K temperatūroje. Geriausias eksperimentinių taškų atitikimas su modeliu B905 bandiniui 300 K temperatūroje yra kai  $m = 1,24 \pm 0,02$ . Laipsnio  $m$  vertė artima vienetui rodo, kad dominuojantis krūvininkų rekombinacijos mechanizmas yra spindulinė rekombinacija, o  $m$  vertė artima 2 siejama

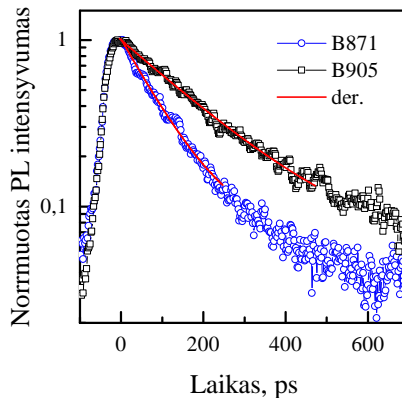




4.9 paveikslas. GaAsBi/GaAs:Be MQW integruoto PL intensyvumo priklausomybė nuo sužadavimo intensyvumo 3, 150 ir 300 K temperatūroje struktūrai B871 ir 300 K temperatūroje struktūrai B905. Simboliais pažymėti eksperimentiniai taškai, tiesėmis – derinimas.

su nespinduline rekombinacija [72]. Palyginus abiejų GaAsBi/GaAs struktūrų vertes dar kartą patvirtinama, kad bandinio B871, kur barjerai buvo auginti aukštesnėje temperatūroje, GaAsBi sluoksnis šiek tiek homogeniškesnis, o ir taškinių defektų tankis turėtų būti mažesnis.

Galiausiai norint įvertinti abiejų GaAsBi QW darinių PL gesimo trukmes LPCNO (*Laboratoire de Physique & Chimie des Nano-Objets*)



4.10 paveikslas. GaAsBi/GaAs:Be MQW TRPL intensyvumo gesimas kambario temperatūroje. Bandiniai žadinti 800 nm, o registruoti ties bandinių B871 ir B905 PL intensyvumo maksimumais. Raudonomis kreivėmis pažymėtas PL gesimo derinimas eksponente.

laboratorijoje Prancūzijoje buvo pamatuota laikinės skyros fotoluminescencija (TRPL, ang. *Time-Resolved Photoluminescence*) kambario temperatūroje. Abiejų struktūrų PL gesimas, užregistruotas ties QW PL juostų maksimumais, pavaizduotas 4.10 paveiksle. Derinant TRPL kreives eksponentėmis nustatyta, kad bandinio B871 PL gesimo trukmė yra 50 – 90 ps, o bandinio B905 PL intensyvumas mažėja lėčiau, o PL gesimo trukmės yra 200 – 400 ps. Ilgesnės B905 bandinio PL gesimo trukmės, greičiausiai, susijusios su didesne krūvininkų lokalizacija GaAsBi MQW, kurios augintos esant pastoviai auginimo temperatūrai.

### 4.3 Apibendrinimas

Apibendrinant, šiame skyriuje buvo pademonstruotas PL metodikos tinkamumas GaAsBi/GaAs QW tyrimui. Parodyta, kad kambario temperatūroje PL spektroskopija leidžia greitai ir nesugadinant bandinio patikrinti optinę užaugintų puslaidininkinių struktūrų kokybę. Nėgana to, tiriant PL signalo priklausomybę nuo žadinimo intensyvumo ir/ar temperatūros galima nuodugniai ištirti tų puslaidininkinių struktūrų auginimo sąlygų įtaką optinėms savybėms.

Silpno sužadinimo žematemperatūriai PL matavimai patvirtino struktūrinės analizės rezultatus, kad struktūrą B862 sudarančios penkiolika GaAsBi/GaAs:Be QW tarpusavyje nėra vienodos – skiriasi jų storis ir/ar Bi koncentracija. Taip pat lyginant labai panašių, bet skirtingomis auginimo modomis užaugintų B871 ir B905 GaAsBi/GaAs:Be MQW darinių temperatūrinius PL spektrus nustatyta, kad nors kambario temperatūroje struktūros B905, kurioje barjeras augintas toje pačioje temperatūroje kaip ir QW sluoksnis, PL intensyvumas didesnis, bet QW struktūra B871, kurioje barjerinis sluoksnis augintas aukštesnėje temperatūroje, pasižymėjo geresne optine kokybe. Tai patvirtino ir PL matavimai atlikti keičiant sužadinimo intensyvumą – kambario temperatūroje nustatytas B871 struktūros tiesės polinkio koeficientas buvo arčiau vieneto nei atitinkamas koeficientas struktūrai B905.

Šiame skyriuje pademonstruota, kad optinės GaAsBi/GaAs QW darinių savybės yra itin jautrios MBE auginimo sąlygoms. Taigi siekiant šias QW struktūras praktiškai pritaikyti optoelektronikos prietaisų kūrimui ir išnaudoti Bi įvedimo į GaAs gardelę teikiamus privalumus,

reikėtų sugebėti įvesti didesnę Bi kiekį ( $> 9\%$  Bi), išlaikant optinę GaAsBi sluoksnio kokybę ir sugebėti gauti kuo didesnius emisijos iš GaAsBi intensyvumus. Tolimesniuose skyriuose bus aprašyti bandymų optimizuoti GaAsBi auginimą PL tyrimai. 5 skyriuje aprašomi GaAsBi/GaAs SQW, turinčių apie 10% Bi, išsamūs tyrimai. 6 skyriuje aprašoma parabolinių AlGaAs barjerinių sluoksnių įtaka GaAsBi QW PL intensyvumui ir optinių savybių atsikartojamumui. Galiausiai 7 skyriuje tiriamas įprastai naudojamo MBE metodu auginamų struktūrų kristalinės kokybės gerinimui atkaitinimo įtaka GaAsBi kristalinei kokybei ir optinėms savybėms.

Iš šio skyriaus aprašytų rezultatų buvo suformuluotas *ginamasis teiginys*:

- Auginant GaAsBi/GaAs kvantines duobes barjerų auginimo metu iki  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  pakelta auginimo temperatūra lemia sumažėjusią krūvininkų lokalizaciją ir pagerėjusią GaAsBi/GaAs kvantinių duobių optinę kokybę.

## 5. GaAsBi/GaAs QW su 10% Bi-MUTO

Kaip jau minėta 2.2.5 skyriuje, GaAsBi dėl savo unikalių savybių yra perspektyvi medžiaga kuriant artimajame ir viduriniajame IR spindulių ruožuose veikiančius optoelektronikos prietaisus. Tačiau dėl reikalingų žemų auginimo temperatūrų, praktiškai užauginti GaAsBi su didesniu Bi kiekiu yra sudėtinga. Šiuo metu, didžiausią GaAsBi sluoksnį įterpta Bi koncentracija yra 22%. Šis rekordas buvo pademonstruotas *Lewis et al.* straipsnyje [36] dar 2012 metais. GaAs<sub>0,78</sub>Bi<sub>0,22</sub> sluoksnis, kurio storis 17 nm, buvo užaugintas MBE metodu 200 °C temperatūroje. Visgi nei šiame, nei vėlesniuose grupės darbuose nebuvo publikuoti GaAs<sub>0,78</sub>Bi<sub>0,22</sub> sluoksnio PL spektrai, todėl galima daryti išvadą, kad struktūros optinė kokybė nebuvo gera.

Viena svarbiausių GaAsBi savybių siekiant šią medžiagą panaudoti kaip aktyviąją terpę kuriant telekomunikacijose naudojamų bangos ilgių lazerius yra staigus GaAsBi spin-orbitinio suskilimo energijos ( $\Delta_{so}$ ) didėjimas didinant Bi koncentraciją. Dėl to tikimasi, kad GaAsBi pagrindu sukurtuose lazeriuose pavyks išvengti dabar egzistuojančių 1,3  $\mu\text{m}$  ir 1,55  $\mu\text{m}$  puslaidininkinių InGaAs lazerių veikimą ribojančių nespindulinės rekombinacijos procesų: tarppajuostinės sugerties [73] ir Auger rekombinacijos [74]. *Usman et al.* darbe [67] teoriškai ir eksperimentiškai buvo parodyta, kad GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> su  $x > 0,09$  spin-orbitinio suskilimo energijos vertė viršija  $E_g$  vertę. Kiti šios grupės darbai [25,75] rodė šiek tiek didesnę  $E_g$  ir  $\Delta_{so}$  priklausomybių nuo Bi kiekio sankirtos vietą – apie 10% Bi. Tai rodo, kad norint GaAsBi naudoti kaip aktyviąją terpę lazeriuose, veikiančiuose ties telekomunikacijoms svarbiais bangos ilgiais, svarbu užauginti geros optinės kokybės, liuminescuojančias

GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> struktūras, kur  $x \sim 0, 1$ .

Dar 2008 *Lu et al.* savo [37] darbe parodė, kad pavyko sėkmingai užauginti 30 nm storio GaAsBi sluoksnį su 10,6% bismuto, o [64] darbe pateikė tos struktūros kambario temperatūroje užregistruotą PL spektrą su maksimumu ties 1440 nm. 2014 m. pasirodė dar keli darbai, kuriuose publikuoti GaAsBi struktūrų, kuriose buvo daugiau nei 10% Bi, kambario temperatūros PL spektrai: *Masmadi-Shira et al.* [66] pademonstravo liuminescuojančius 35 – 450 nm storio GaAsBi sluoksnius su Bi koncentracija iki 10,5%, o sluoksnių turinčių net iki 17,8% Bi optinės savybės buvo tirtos pasinaudojant pralaidumo spektrometrija; *Butkutė et al.* [42] pademonstravo ties 1430 nm liuminescuojančią GaAsBi/GaAs SQW struktūrą su 10,0% Bi; *Mohmad et al.* [29] parodė 30 nm storio GaAsBi sluoksnio su 10,8% Bi kambario temperatūros PL spektrą, kurio maksimumas yra ties 1520 nm. Pastarasis straipsnis demonstruoja daugiausiai Bi turinčią GaAsBi struktūrą, kuri dar liuminescuoja, o gautas kambario temperatūros PL spektro maksimumas atitinka mažiausią eksperimentiškai PL metodika užregistruotą GaAsBi medžiagos  $E_g$  vertę (0,816 eV).

Visgi peržvelgus literatūrą išsamių GaAsBi struktūrų, turinčių didelį Bi kiekį, PL tyrimų keičiant temperatūrą ir sužadinimą rasti nepavyko. Taigi šiame skyriuje bus aprašomas GaAsBi/GaAs:Be SQW turinčių apie 10% bismuto fotoluminescencijos tyrimas, kurio pagrindiniai rezultatai buvo publikuoti P4 [31] publikacijoje.

## 5.1 Bandinių auginimas ir struktūrinė analizė

Šiame skyriuje aprašomos struktūros buvo auginamos MBE metodu. Trys pristatomos struktūros buvo užaugintos ant S.I. GaAs (001) padėklo, o jas sudarė po vieną GaAsBi/GaAs:Be kvantinę duobę. Visų pirma buvo užaugintas GaAs:Be buferinis sluoksnis, tada 450 °C temperatūroje auginamas pirmas 30 nm GaAs:Be barjerinis sluoksnis. Po to padėklo temperatūra buvo sumažinta iki 300 – 307 °C ir auginamas GaAsBi sluoksnis. Vėl pakėlus temperatūrą iki 450 °C buvo užaugintas antrasis 30 nm storio GaAs:Be barjerinis sluoksnis. Galiausiai 600 °C temperatūroje visiems bandiniams buvo užauginti 10 nm (bandinys B367) arba 5 nm (bandiniai B369 ir B372) dengiantieji

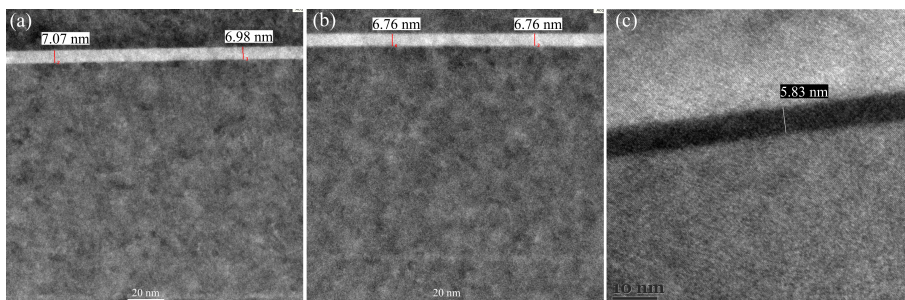
5.1 lentelė. Pagrindiniai GaAsBi/GaAs:Be SQW technologiniai parametrai: Bi, bismuto kiekis gautas modeliuojant kambario temperatūros PL spektrus (%); As/Ga, arseno ir galio srautų santykis;  $T_{QW}$ , QW auginimo temperatūra (°C);  $d_{QW}$ , QW storis (nm);  $N_{Be}$ , berilio koncentracija ( $\text{cm}^{-3}$ );  $E_p$  ir  $I_{PL}$ , kambario temperatūroje užregistruotų PL juostų maksimumo padėtis (eV) ir intensyvumas (sant. vnt.).

Bandinio Nr.	Bi %	As/Ga BEPR	$T_{QW}$ , °C	$d_{QW}$ , nm	$N_{Be}$ , $\text{cm}^{-3}$	$E_p$ , eV	$I_{PL}$ , sant. vnt.
B367	10,1	1,080	300	7	$5 \times 10^{17}$	0,911	3,5
B369	11,0	1,076	300	7	$1 \times 10^{18}$	0,867	1,9
B372	10,2	1,084	307	6	$3 \times 10^{18}$	0,919	20,9

GaAs:Be sluoksniai.

Šiame skyriuje tirtos struktūros buvo užaugintos SVT-A MBE įrenginiu, kuriuo auginamas GaAs natūraliai auga  $n$ -tipo (krūvininkų tankis  $\sim 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ). Norint užauginti  $p$ -tipo barjerus, GaAs barjerai buvo legiruoti beriliu. Be koncentracija barjeriniuose GaAs sluoksnuose kito nuo  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  iki  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Pagrindiniai auginimo parametrai pateikti 5.1 lentelėje.

Bi koncentracija GaAsBi sluoksnyje buvo nustatyta suskaičiuojant optinių šuolių energijų vertes ir derinant jas su kambario temperatūroje išmatuotais PL spektrais. Optinių perėjimų energijos buvo skaičiuotos *nextnano*<sup>3</sup> programiniu paketu vienos juostos artinio rėmuose sprendžiant suderintinę Schrodinger–Poisson lygtį. Skaičiavimams naudoti GaAsBi parametrai buvo paimti iš Karpus *et al.* [76] šaltinio. Nustatyta, kad Bi koncentracija bandiniuose B367, B369 ir B372 yra atitinkamai 10,1%, 11,0% ir 10,2%.



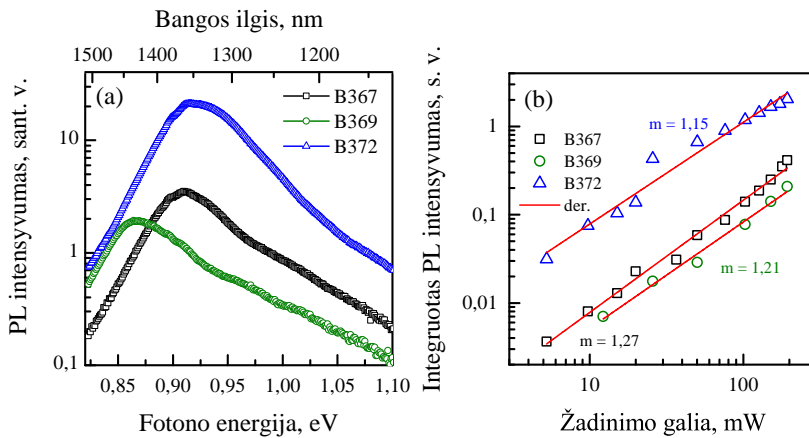
5.1 paveikslas. GaAsBi/GaAs SQW skerspjūvių STEM (a,b) ir TEM (c) nuotraukos. Skalė (a) ir (b) paveiksluose yra 20 nm, o (c) paveiksle – 10 nm.

Norint įvertinti žemoje temperatūroje užaugintų GaAsBi/GaAs kvantinių duobių struktūrinę kokybę buvo padarytos visų trijų pristatomų SQW struktūrų skerspjuvių STEM (žr. 5.1 pav.) nuotraukos. STEM matavimai parodė aštrius perėjimus tarp sluoksnių ir homogenišką Bi pasiskirstymą kvantinėse duobėse. Padidintame struktūros B372 TEM paveiksle stebimos atominės kolonėlės rodo aukštą tiek barjerinių GaAs, tiek žemoje temperatūroje auginto GaAsBi sluoksniu kristalinę kokybę.

## 5.2 Emisija iš GaAsBi/GaAs SQW su dideliu bismuto kiekiu

Visų pirma buvo užregistruoti visų GaAsBi/GaAs SQW struktūrų turinčių apie 10% bismuto PL spektrai kambario temperatūroje (5.2 pav. (a)). Nepaisant to, kad QW struktūros norint įterpti didesnį Bi kiekį buvo augintos itin žemoje temperatūroje (300 – 307 °C), visų trijų struktūrų PL intensyvumas buvo reliatyviai didelis net kambario temperatūroje (žr. 4 Skyriuje 4.4 pav. (a) simboliai pažymėti žaliai), o PL smailės pusplotis (FWHM, ang. *Full-Width-at-Half-Maximum*) buvo mažesnis už būdingą bismidams – apie 80 meV. Intensyviausia liuminescencija ties 0,919 eV buvo užregistruota B372 struktūrai, kuri buvo užauginta 7 °C aukštesnėje temperatūroje, nei kitos struktūros. Dėl aukštesnės auginimo temperatūros B372 struktūroje galima tikėtis mažesnės su Ga ir/arba As susijusių taškinių defektų koncentracijos. Prasčiausia emisija ties 0,867 eV pasižymėjo bandinys B369 – struktūra su didžiausiu Bi kiekiu (11%). Labai svarbu paminėti, kad kambario temperatūroje šių SQW struktūrų emisijos bangos ilgis yra didesnis nei 1350 nm, o tai atitinka bangos ilgus taikomus telekomunikacijose.

Integruoto PL intensyvumo priklausomybė nuo fotosužadavimo galios kambario temperatūroje atvaizduota 5.2 pav. (b). Siekiant ištirti krūvininkų rekombinacijos mechanizmus eksperimentiniai taškai buvo derinami funkcija  $I_{PL} \propto P_{exc}^m$ . Matyti, kad gauta priklausomybė atvaizduota log-log skalėje yra tiesinė. Geriausi derinimo rezultatai gauti su tiesės, kurių polinkio koeficientai yra  $m = 1,27 \pm 0,04$ ,  $m = 1,21 \pm 0,06$  ir  $m = 1,15 \pm 0,06$ , atitinkamai bandiniams B367, B369 ir B372. Laipsnio

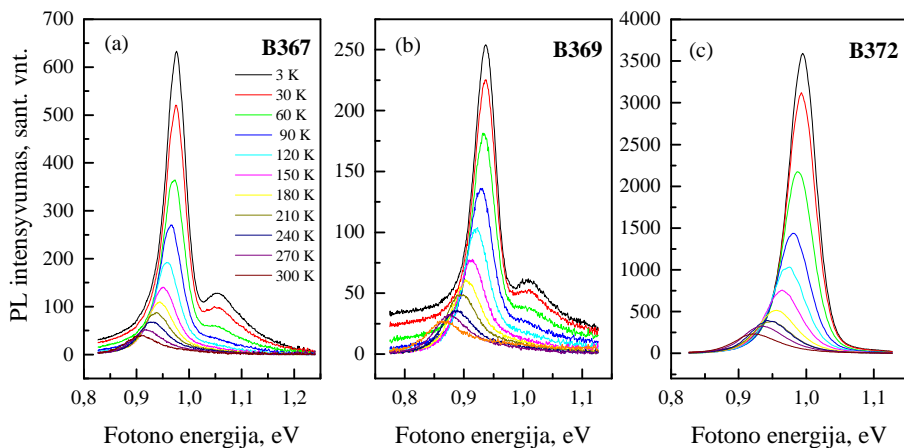


5.2 paveikslas. (a) Visų tirtų GaAsBi/GaAs SQW PL spektrai užregistruoti kambario temperatūroje. (b) Integruoto PL intensyvumo kambario temperatūroje priklausomybė nuo sužadinimo galios. Eksperimentiniai taškai pažymėti simboliais, o derinimas tiesėmis – raudonomis linijomis.

$m$  vertė apie 1,2 rodo, kad net kambario temperatūroje dominuoja spindulinė krūvininkų rekombinacija [77], o tai patvirtina aukštą GaAsBi/GaAs SQW struktūrų optinę kokybę.

Atlikus temperatūrinius visų trijų GaAsBi SQW PL matavimus 3 – 300 K temperatūrų intervale (spektrai pavaizduoti 5.3 pav.) buvo pastebėta, kad žemose temperatūrose struktūrų B367 ir B369 PL spektrai sudaryti iš dviejų smailių. Atstumas tarp smailių 3 K temperatūroje yra 77,1 meV (bandinys B367) ir 70 meV (bandinys B369). Šios vertės yra palyginamos su skaitmeniškai apskaičiuotais skirtumais tarp sunkių-skylių ( $hh$ ) ir lengvų-skylių ( $lh$ ) būsenų: bandiniui B367 apskaičiuotas skirtumas tarp  $hh$ - ir  $lh$ -būsenų yra 80 meV, o bandiniui B369 – 65 meV. Be to, 3 K temperatūroje išmatuoti PL spektrai keičiant sužadinimo intensyvumą (darbe nepavaizduoti), taip pat rodo, kad bandinių B367 ir B369 PL spektruose stebima antra PL linija yra susijusi su šuoliais iš aukštesnių būsenų. Visgi B372 struktūros PL spektrai, visame tirtame temperatūrų intervale, susideda iš vienos PL juostos, kurios FWHM didinant temperatūrą padidėjo nuo 48 meV iki 78 meV. Apskaičiuota  $lh$ -būseną yra nutolusi nuo  $hh$ -būsenos per 55 meV. Daug mažesnis  $lh$ -būsenos atskilimas ir kelis kartus didesnis pagrindinės būsenos PL intensyvumas gali būti priežastis, kodėl bandinio B372 PL spektruose užregistruotuose esant žemai gardelės temperatūrai optiniai šuoliai iš aukštesnių bū-

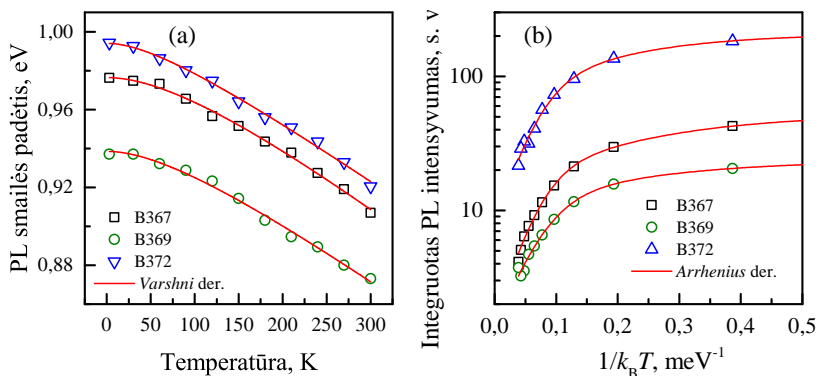




5.3 paveikslas. Temperatūriniai GaAsBi/GaAs SQW užaugintų 300 °C (a,b) ir 307 °C (c) PL spektrai. Spektrų spalvos visuose trijuose paveiksluose atitinka tą pačią temperatūrą.

senų nebuvo stebimi.

Norint patyrinti, kaip šiose QW struktūrose, turinčiose daug Bi, keičiasi  $E_g$ , buvo atidėtas PL juostų maksimumų padėčių kitimas nuo temperatūros (žr. 5.4 pav. (a)). Matyti, kad temperatūrinė PL smailės padėties priklausomybė gerai seka *Varshni* dėsnį (4.1), kuris aprašo draustinių energijų tarpo mažėjimą didinant temperatūrą. *Varshni* derinimo parametrai visoms trimis tirtoms struktūroms išrašyti lentelėje 5.2. Matyti, kad GaAsBi SQW parametrai  $\alpha$  yra mažesni, nei literatūroje randama  $\alpha$  vertė GaAs, o tai rodo, kad tirtų struktūrų  $E_g$  silpniau



5.4 paveikslas. Optinių šuolių GaAsBi/GaAs:Be SQW energijų (a) ir integruoto PL intensyvumo (b) temperatūrinės priklausomybės.

5.2 lentelė. *Varshni* (4.1) derinimo parametrai, kuriais pavyko geriausiai aprašyti PL juostos padėties kitimą nuo temperatūros.

Bandinio Nr.	$E_0$ , eV	$\alpha$ , meV/K	$\beta$ , K
GaAs [27]	1,519	0,54	204
B367	$0,976 \pm 0,001$	$0,37 \pm 0,05$	$187 \pm 59$
B369	$0,939 \pm 0,001$	$0,33 \pm 0,04$	$147 \pm 57$
B372	$0,994 \pm 0,001$	$0,32 \pm 0,03$	$104 \pm 38$

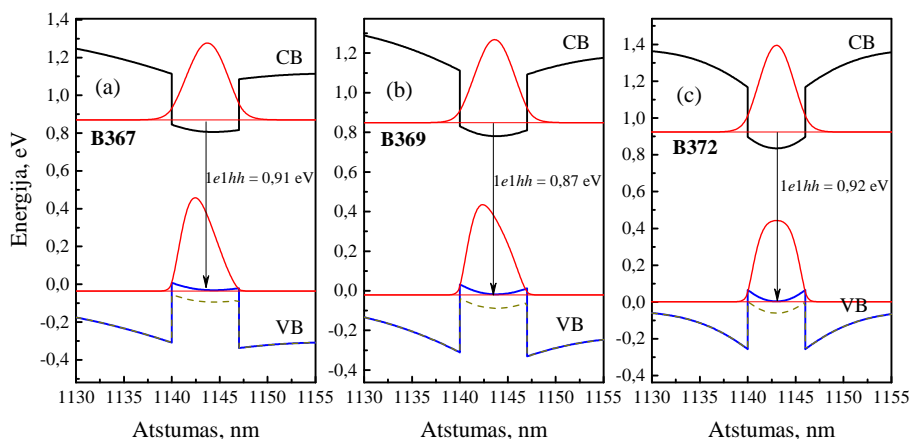
priklauso nuo temperatūros.

Atidėjus integruotą PL intensyvumą nuo temperatūros (žr. 5.4 pav. (b)) matyti, kad priklausomybės panašios visoms trimis tirtoms SQW struktūroms: didinant temperatūrą PL intensyvumas greitai gęsta. Temperatūriniam PL intensyvumo gesimui aprašyti buvo naudota modifikuota *Arrhenius*-tipo funkcija (4.3) įskaitanti du nespindulinius rekombinacijos kanalus. Aprašant kiekvieną struktūrą buvo gauta po dvi terminės aktyvacijos energijas skirtingiems temperatūriniam režimams. Gauti derinimo rezultatai pateikti 5.3 lentelėje. Žemų temperatūrų srityje gautos aktyvacijos energijos  $E_{a1}$ , 6,2 – 7,2 meV literatūroje [71] siejamos su PL intensyvumo gesimu dėl Bi atomų porų ir/arba Bi klasterių, o aukštesnių temperatūrų srityje gautos  $E_{a2}$  vertės, 31,5 – 34,9 meV, siejamos su netvarkiomis GaAsBi QW.

Galiausiai norint detaliau panagrinėti, kokią įtaką daro barjerinių sluoksnių legiravimas beriliu *nextnano*<sup>3</sup> programiniu paketu buvo atlikti skaitmeniniai skaičiavimai (žr. 5.5 pav.). Vienos juostos efektinės masės artinys buvo naudojamas skaičiuojant GaAsBi/GaAs:Be SQW draustiųjų energijų tarpą ( $E_g$ ), lengvų ir sunkių skylių VB ir elektronų CB kraštus  $\Gamma$ -taške. Taip pat buvo suskaičiuoti žemiausių energijų lygmenys

5.3 lentelė. *Arrhenius* (4.3) derinimo parametrai, kuriais pavyko geriausiai aprašyti PL intensyvumo temperatūrinį gesimą.

Bandinio Nr.	$I_0$ , sant. vnt.	$a_1$	$E_{a1}$ , meV	$a_2$	$E_{a2}$ , meV
B367	$51,7 \pm 0,4$	$2,4 \pm 0,3$	$6,2 \pm 0,4$	$30,7 \pm 3,9$	$34,9 \pm 2,4$
B369	$23,7 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,6$	$179,0 \pm 1,3$	$31,5 \pm 0,6$
B372	$206,7 \pm 2,9$	$2,0 \pm 0,5$	$7,2 \pm 1,0$	$22,2 \pm 4,3$	$33,3 \pm 4,1$



5.5 paveikslas. GaAs<sub>0,899</sub>Bi<sub>0,101</sub>/GaAs:Be ( $N_{\text{Be}} = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) (a) GaAs<sub>0,89</sub>Bi<sub>0,11</sub>/GaAs:Be ( $N_{\text{Be}} = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) (b) ir GaAs<sub>0,898</sub>Bi<sub>0,102</sub>/GaAs:Be ( $N_{\text{Be}} = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) (c) SQW skaitmeninių juostinės struktūros skaičiavimų rezultatai.

ir jų banginių funkcijų kvadratai ( $\Psi^2$ ). Matyti, kad kvantinėms struktūroms B367 ir B369, kurių barjeruose Be koncentracijos buvo mažesnės, atitinkamai  $N_{\text{Be}} = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ir  $N_{\text{Be}} = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , VB banginės funkcijos kvadratas – nesimetriškas, o dėl to sumažėja pagrindinės būsenos (GS, ang. *Ground State*) banginių funkcijų persiklojimas, kartu su juo ir PL intensyvumas. Siauresnės GaAsBi/GaAs:Be SQW su didžiausia Be koncentracija barjeruose banginių funkcijų kvadratai simetriški, kas taip pat lemia didesnę PL intensyvumą.

### 5.3 Apibendrinimas

Apibendrinant, šiame skyriuje buvo pristatytas GaAsBi/GaAs:Be SQW struktūrų turinčių apie 10% Bi PL tyrimas. Nepaisant to, kad struktūros buvo augintos itin žemose ( $\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) temperatūrose, jų liuminescencija buvo santykinai intensyvi, lyginant su kitomis panašiomis sąlygomis augintomis QW, net kambario temperatūroje. Taip pat labai svarbu pastebėti, kad PL smailės padėtis kambario temperatūroje buvo pasislinkusi į ilgesnius nei 1350 nm bangos ilgius, o tai aktualūs telekomunikacijoms bangos ilgiai.

Atlikus temperatūrinius PL matavimus buvo pastebėta, kad QW struktūrų B367 ir B369 PL spektrai žemose temperatūrose susideda

iš dviejų PL komponentų. Skaitmeniniai skaičiavimai parodė, kad aukštesnių energijų PL juosta susijusi su  $1e1lh$  optiniais šuoliais. Stebimi optiniai šuoliai iš sužadintų būsenų, kartu su integruoto PL intensyvumo tiesine priklausomybe nuo sužadavimo galios, rodo gerą GaAsBi/GaAs:Be SQW optinę kokybę. Visų 3 tirtų SQW PL smailės, priskiriamos optiniams šuoliams tarp pagrindinių būsenų ( $1e1hh$  šuoliai), padėties temperatūrinės priklausomybės gerai sekė *Varshni* dėsnį, su *Varshni* derinimo parametrais mažesniais nei GaAs *Varshni* parametrai. Tai rodo, kad šių GaAsBi/GaAs SQW  $E_g$  daug silpniau priklauso nuo temperatūros, o tai yra labai svarbi savybė norint jas pritaikyti kuriant IR srityje veikiančius optoelektronikos prietaisus.

Galiausiai buvo atlikti skaitmeniniai juostinių struktūrų skaičiavimai, kuriuose buvo įskaitytas ir barjerinių sluoksnių legiravimas Be. Jie parodė, kad GaAsBi/GaAs:Be SQW (bandinys B372), kurios barjeruose Be koncentracija buvo didžiausia, banginių funkcijų persiklojimas didžiausias, o tai lemia didesnę PL intensyvumą, lyginant su kitomis tirtomis SQW struktūromis, kurių banginių funkcijų kvadratai buvo asimetriški.

Iš šiame skyriuje aprašytų rezultatų buvo suformuluotas *ginamasis teiginys*

- o Žemose apie 300 °C temperatūrose užaugintos GaAsBi/GaAs pavienės kvantinės duobės turinčios apie 10 % bismuto pasižymi pakankamai intensyvia, silpnai nuo temperatūros priklausančia emisija ties 0.95 eV (antras telekomunikacijos langas (arba O-juosta)).

## 6. BARJERO DIZAINO ĮTAKA QW FOTO- LIUMINESCENCIJAI

Kaip buvo minėta ankstesniuose skyriuose, GaAsBi pasižymi savybėmis, tinkamomis norint sukurti IR srityje veikiančius šviestukus ar lazerius, kurių temperatūrinis bangos ilgio stabilumas yra geresnis už dabar naudojamų lazerių, ir dėl to stabiliam jų veikimui nebus reikalingas šaldymas. Visgi dėl žemų auginimo temperatūrų ir Bi atomo dydžio užauginti gerai liuminescuojančias GaAsBi QW struktūras yra sudėtinga. Taigi norint padidinti PL intensyvumą galima imtis ir kitų su auginimo sąlygų keitimu nesusijusių metodų. Vienas iš būdų padidinti GaAsBi QW struktūrų PL intensyvumą yra pagerinti krūvininkų pagavimą į QW. *Feldmann et al.* [78] ir *Göbel et al.* [79] savo darbuose parodė, kad krūvininkų pagavimas į 5 nm storio GaAs SQW su paraboliniiais AlGaAs barjeriais išauga apie 15% lyginant su GaAs SQW su stačiakampiais Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As barjeriais. Taigi pasirenkant GaAsBi QW auginti su paraboliniiais AlGaAs barjeriais galima tikėtis, kad padidinus fotosužadintų krūvininkų pagavimą į QW tikimybę, padidės ir GaAsBi QW PL intensyvumas.

Bendrai parabolinės kvantinės duobės (PQW) unikalios tuo, kad atstumai tarp PQW lygmenų yra vienodi. Taigi PQW yra laikoma harmoninio osciliatoriaus prototipu, su svyravimų dažniu  $\omega_0 = \sqrt{8V_b/(l_{QW}^2 m^*)}$ , kuris priklauso tik nuo barjero aukščio  $V_b$ , PQW pločio  $l_{QW}$  ir nuo krūvininkų efektinės masės  $m^*$  [80]. Dėl to idealios PQW optinis atsakas apibrėžtas  $\omega_0$  dažniu nepriklauso nei nuo temperatūros [81], nei nuo pridėto elektrinio lauko [82]. Parinkus tinkamą PQW dizainą gali būti pasiektas vos kelių meV atstumas tarp lygmenų, kas leidžia pasiekti dažnius THz srityje ir sukurti THz šaltinius, kurių

dažnis nepriklausytų nei nuo temperatūros nei nuo išorinio elektrinio lauko [83].

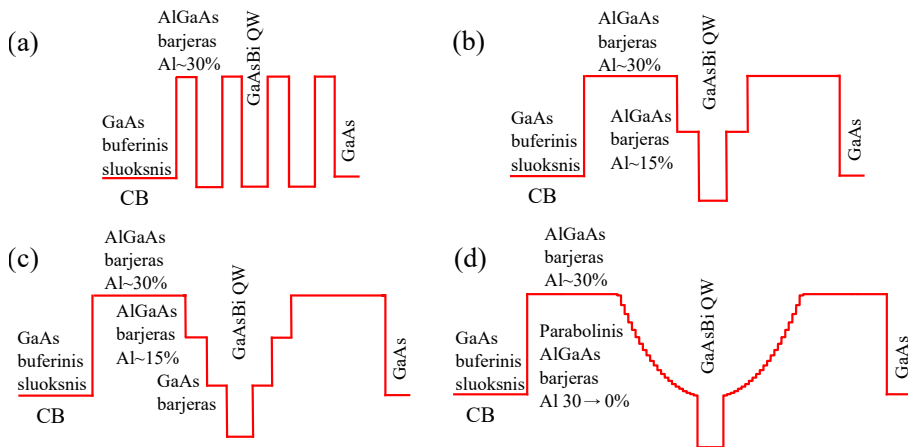
Pirmą  $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}/\text{GaAs}$  PQW MBE metodu užaugino ir jos PL spektrus 5 K temperatūroje publikavo *Miller et al.* [84] dar 1984 m. Šiame darbe PQW buvo suformuota nusodinant plonus skirtingo storio  $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$  ir GaAs sluoksnius – AlGaAs sluosnio storis buvo kvadratiškai didinamas einant nuo PQW centro link išorės, o GaAs, atvirkščiai, buvo kvadratiškai mažinamas. Kitas šiek tiek sudėtingesnis būdas gauti parabolinius QW profilius yra paraboliniu dėsnio keisti Al kiekį, o sluosnio (laiptelio) storį išlaikyti pastovų [85]. Ir nors *Chen et al.* [86] straipsnyje buvo parodyta, kad pirmasis metodas tinkamesnis auginti PQW (straipsnyje buvo auginamos invertuotos PQW), bet šioje disertacijoje pristatomos PQW buvo užaugintos naudojant antrąjį metodą. Mūsų grupės publikuotose darbuose [83, 87, 88] buvo pademonstruota, kad nepaisant sudėtingo ir tikslumo reikalaujančio PQW auginimo, sumodeliuotų ir MBE metodu užaugintų PQW optinės savybės gerai sutampa.

Susidomėjimas PQW paskutiniu metu buvo nurimęs, o parabolinių AlGaAs barjerų dizainas auginant GaAsBi QW iki šiol nebuvo naudotas ir tirtas. Taigi šiame skyriuje bus aprašoma kaip skirtingo dizaino – stačiakampiai, laiptuoti ir paraboliniai – AlGaAs barjerai lemia GaAsBi QW fotoluminescenciją. Pagrindiniai šiame skyriuje aprašomo tyrimo rezultatai buvo publikuoti P3 [87] ir P5 [88] publikacijose.

## 6.1 Bandinių auginimas ir struktūrinė analizė

Visos šiame Skyriuje aprašomos QW struktūros buvo auginamos MBE metodu ant S.I. GaAs (100) padėklo. Tirtos GaAsBi MQW ir SQW buvo apsuptos 3 skirtingų dizainų AlGaAs barjerų:

- I tipas – standartiniai stačiakampiai AlGaAs barjerai su apytiksliai 30% Al (žr. 6.1 pav.(a));
- II tipas – 2- arba 3-laiptelių barjerai, kurie sudaryti arba iš AlGaAs su 30% ir 15% Al arba iš AlGaAs su 30%, 15% Al ir GaAs (žr. 6.1 pav.(b) ir (c));



6.1 paveikslas. GaAsBi QW struktūrų tipai: (a) I tipas – GaAsBi MQW su stačiakampiais AlGaAs barjeriais, (b) ir (c) II tipas – GaAsBi SQW su laiptuotais AlGaAs barjeriais, III tipas – GaAsBi SQW su paraboliniiais AlGaAs barjeriais.

- III tipas – AlGaAs barjeras, kuriame Al kiekis paraboliniu dėsnium,

$$x(z) = 0,3 \left[ \left( \frac{2(z-z_0)}{l_w} \right)^2 + 0,13 \left( \frac{2(z-z_0)}{l_w} \right)^4 \right], \quad (6.1)$$

buvo 25 laiptukais mažinamas nuo 30% iki 0% (apačioje GaAs) [88] (žr. 6.1 pav.(d)).

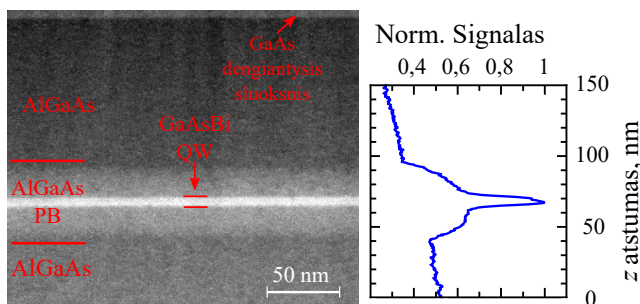
GaAsBi QW sluoksniai buvo auginami žemose temperatūrose (415 – 425 °C), o jų storis kito nuo 5 iki 10 nm. Auginant barjerinius AlGaAs sluoksnius padėklo temperatūra buvo pakelta iki 650 °C, o jų storiai – nuo 10 iki 25 nm. Iš abiejų aktyvios srities pusių buvo užauginti 200 nm storio AlGaAs su 30% Al sluoksniai. Buferinis ir dengiantysis sluoksnis buvo sudaryti iš GaAs. Visi pagrindiniai auginimo parametrai pateikti 6.1 lentelėje. Taip pat PL matavimams buvo užauginta ir atraminė PQW struktūra (bandinys VGA0123), kurią sudarė tik parabolinė 50 nm storio AlGaAs QW.

Užauginus GaAsBi QW su AlGaAs PQW barjeriais (toliau GaAsBi PQW) ir norint įsitikinti ar barjerai yra tikrai paraboliniai, buvo padarytos STEM nuotraukos, viena iš jų (bandinys VGA0129) pateikta 6.2 pav. Balta juostelė maždaug per vidurį atitinka GaAsBi SQW, o iš abiejų jos pusių matoma šviesesnė sritis yra AlGaAs parabolinis barjeras, kuriame

6.1 lentelė. Pagrindiniai GaAsBi QW struktūrų technologiniai parametrai: Bi, (%);  $N_{QW}$ , QW skaičius;  $d_{QW}$ , QW storis (nm);  $T_{gr}$  ir  $I_{PL}$ , kambario temperatūroje užregistruotų PL juostų maksimumo padėtis (eV) ir intensyvumas (sant. vnt.). QW tipas, I – QW su stačiakampiais AlGaAs barjeriais, II – QW su laiptuotais AlGaAs barjeriais, III – QW su paraboliniais AlGaAs barjeriais.

Bandinio Nr.	Bi %	$N_{QW}$	$d_{QW}$ , nm	$T_{gr}$ °C	$E_p$ , eV	$I_{PL}$ , sant. vnt.	QW tipas
VGA0113	5,2	3	7	425	1,173	0,55	I
VGA0114	5,4	3	10	425	0,97	2	I
VGA0116	8,7	3	7	425	0,967	0,42	I
VGA0118	5,4	3	7	425	1,16	45	I
VGA0119	7,6	3	7	425	1,036	4,8	I
VGA0141	3,6	1	7	425	1,27	7,5	II
VGA0142	6	1	7	425	1,11	5	II
VGA0129	6,6	1	7	425	1,08	50	III
VGA0143	3,5	1	7	425	1,256	220	III
VGA0144	6,8	1	7	425	1,069	62	III
VGA0145	4,4	1	5	425	1,208	315	III

Al kiekis kinta nuo 30% iki 0% (prie pat GaAsBi QW). Tada iš abiejų pusių matomas 200 nm AlGaAs su 30% Al gaubiamasis sluoksnis, o struktūros viršuje stebimas 5 nm storio GaAs sluoksnis. Paveiksle 6.2 dešinėje parodytas STEM signalo profilis, kuris apima AlGaAs gaubiamąjį sluoksnį, AlGaAs parabolinį barjerą ir centre GaAsBi SQW, aki-vaizdžiai matyti, kad užauginti tikrai paraboliniai barjerai. Paveiksle stebimas signalo fono mažėjimas susijęs su tuo, kad išpjauta bandinio lamelė yra pleišto formos.

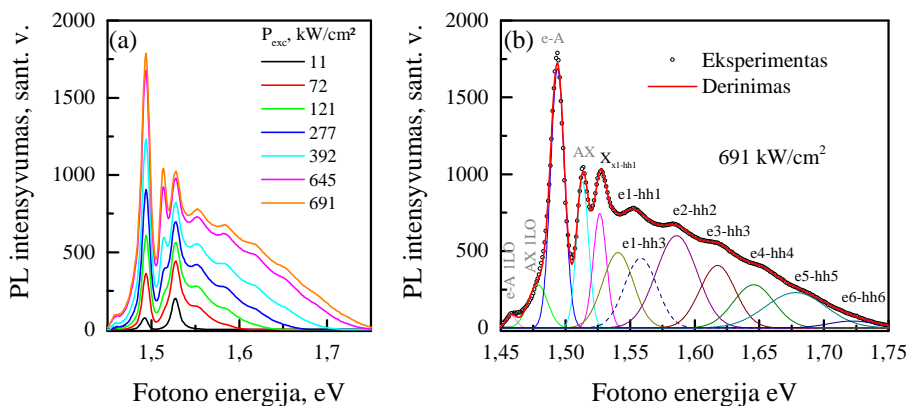


6.2 paveikslas. GaAsBi SQW struktūros su paraboliniais AlGaAs barjeriais skerspjūvio STEM nuotrauka ir normuotas signalo profilis [87].



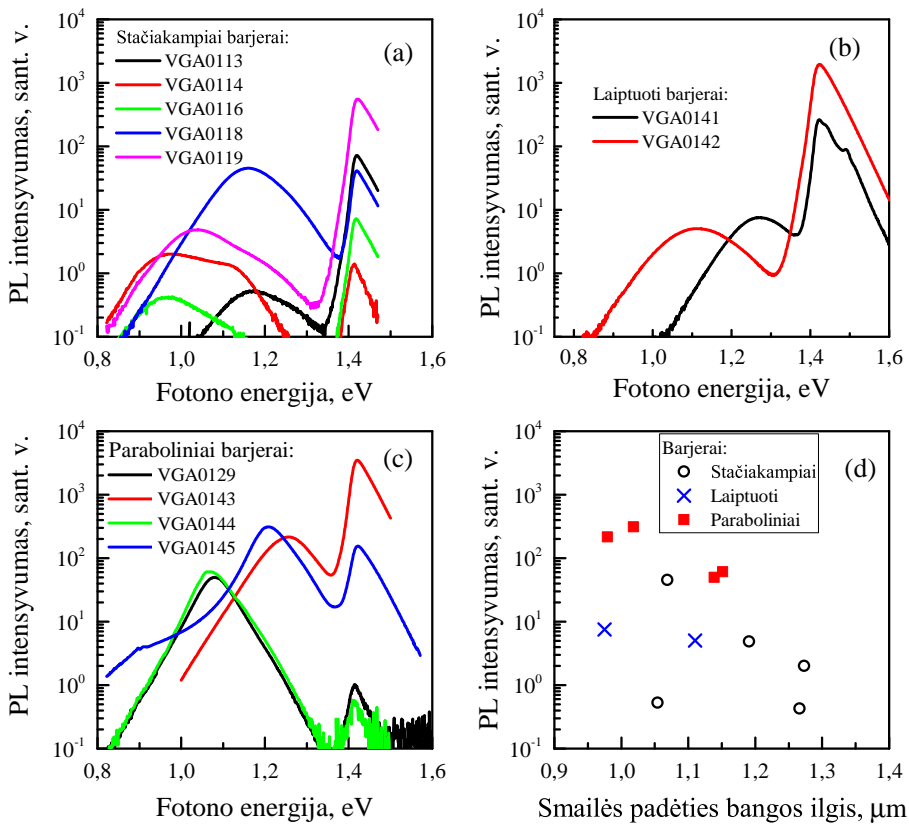
## 6.2 GaAsBi kvantinių duobių fotoluminescencija esant skirtingam barjerų dizainui

Visų pirma buvo užregistruoti atraminės AlGaAs PQW struktūros PL spektrai 3 K temperatūroje žadinant diodu kaupinamu kieto kūno (DPSS, ang. *Diode-Pumped-Solid-State*) impulsiniu lazerių, kurio bangos ilgis 266 nm. Matyti, kad esant mažiausiam  $11 \text{ kWcm}^{-2}$  sužadimui PQW spektrą sudaro dvi PL smailės, ties 1,492 eV ir 1,527 eV, kurios atitinkamai buvo priskirtos laisvo elektrono optiniams šuoliams į seklias akceptorines būsenas (e-A) GaAs ir eksitoniniams šuoliams tarp PQW  $e1$  ir  $hh1$  lygmenų ( $X_{e1-hh1}$ ). Didinant fotosužadavimo intensyvumą didėjo ir PL intensyvumas, o PL spektro plėtėjimas buvo stebimas didesnių energijų srityje, kas rodo, kad didinant sužadimą pildėsi tuščios aukštesnės AlGaAs PQW struktūros būsenos. Naudojant didžiausią  $691 \text{ kWcm}^{-2}$  sužadimą užregistruotas PL spektras buvo išskaidytas į 13 gausinių komponentių (žr. 6.3 pav. (b)). Pilkai 6.3 (b) paveiksle pažymėtos gausinės komponentės buvo priskirtos optiniams šuoliams susijusiems su GaAs padėklu ir/arba GaAs dengiančiuoju sluoksniu, o juodai surašyti AlGaAs PQW gausinių komponentių pavadinimai. Matyti, kad pavyko eksperimentiškai užregistruoti net 5 sužadintas PQW būsenas, o tai rodo gerą užaugintos AlGaAs PQW optinę kokybę.



6.3 paveikslas. (a) AlGaAs PQW (bandinys VGA0123) PL spektrų priklausomybė nuo sužadavimo intensyvumo 3 K temperatūroje. (b) AlGaAs PQW 3 K PL spektro užregistruoto žadinant  $691 \text{ kWcm}^{-2}$  derinimas Gausinėmis funkcijomis [88].

Tiriant barjerų įtaką GaAsBi QW, buvo išmatuoti visų tirtų struktūrų PL spektrai kambario temperatūroje. Kambario temperatūros spektrai atvaizduoti 3 grafikuose surūšiuojus juos pagal QW struktūros dizainą: GaAsBi MQW su stačiakampiais AlGaAs barjeriais (žr. 6.4 pav. (a)), GaAsBi SQW su laiptuotais AlGaAs barjeriais (žr. 6.4 pav. (b)) ir GaAsBi SQW su paraboliniais AlGaAs barjeriais (žr. 6.4 pav. (c)). Matyti, kad visų struktūrų PL spektrus sudaro dvi PL juostos: aukštesnių energijų srityje stebima PL smailė centruota ties 1,42 eV yra susijusi su emisija iš GaAs, o žemesnių energijų srityje esanti PL smailė buvo priskirta optiniams perėjimams GaAsBi QW.



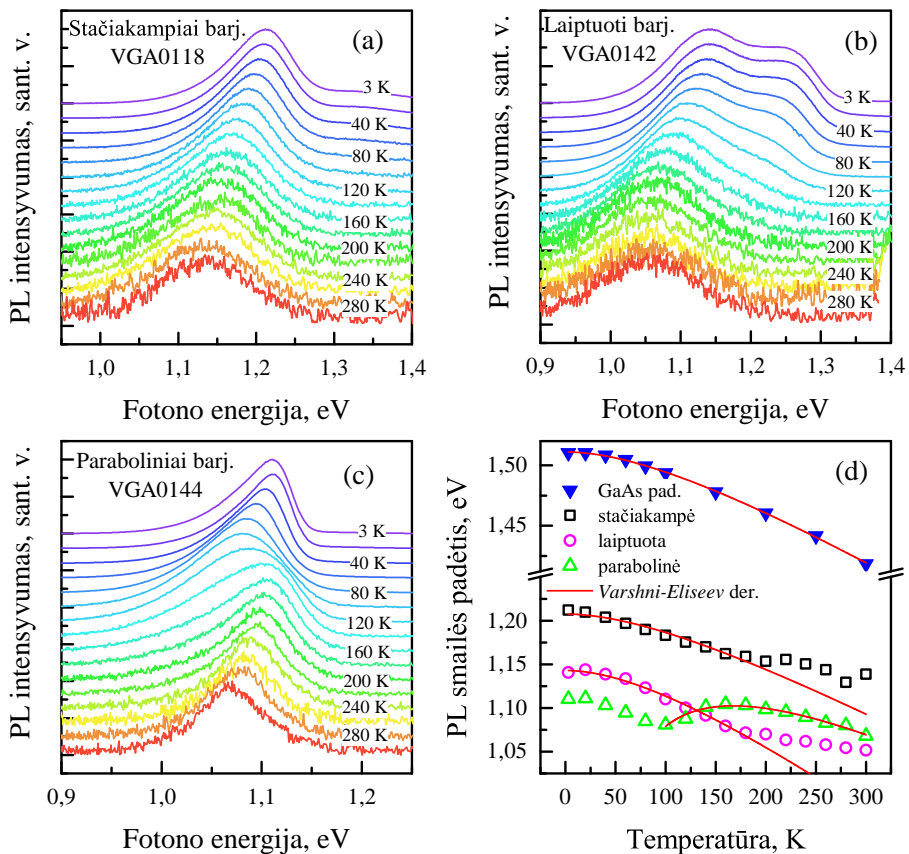
6.4 paveikslas. GaAsBi QW struktūrų su skirtingo dizaino barjeriais PL spektrai kambario temperatūroje: I-tipo struktūros – GaAsBi MQW su stačiakampiais AlGaAs barjeriais (a); II-tipo struktūros – GaAsBi SQW su laiptuotais AlGaAs barjeriais (b); III-tipo struktūros – GaAsBi SQW su paraboliniais AlGaAs barjeriais (c). PL juostos, susijusios su emisija iš GaAsBi QW, intensyvumas atidėtas nuo PL smailės padėties bangos ilgių skalėje (d) [87].

Atidėjus PL juostos susijusios su GaAsBi QW PL intensyvumą nuo PL smailės padėties bangos ilgių skalėje (6.4 pav. (d)), matyti, kad auginant GaAsBi QW su stačiakampiais barjeriais pavyko užauginti GaAsBi QW liuminescuojančias nuo 1054 nm iki 1279 nm, tačiau jų PL intensyvumai labai išsibarstę ir gerokai mažesni nei GaAsBi QW su kitokiais AlGaAs barjerų dizainais. Optinės šių GaAsBi QW savybės labai jautrios auginimo sąlygoms, tokioms kaip padėklo temperatūra, As/Ga srautų santykis ir parinktas Bi srautas, o tikslus šių sąlygų įvertinimas irgi sudėtingas, todėl atkartoti auginimo sąlygas ir gauti tokias pat optines savybes labai sudėtinga.

Siekiant padidinti krūvininkų pagavimą į QW auginant AlGaAs barjerus buvo pridėti papildomi AlGaAs sluoksniai su mažesniu Al kiekiu, taip užauginant laiptuotą barjerą (6.4 pav. (b)). Tokių struktūrų PL intensyvumo matavimai parodė, kad papildomų sluoksnių įvedimas leidžia geriau kontroliuoti optines savybes. Visgi GaAsBi QW su laiptuotais barjeriais nors ir švietė geriau nei GaAsBi QW su stačiakampiais barjeriais, bet vis tiek nepakankamai, kad tokias struktūras būtų galima naudoti taikymuose.

Galiausiai matyti, kad geriausiai liuminescuoja GaAsBi SQW su paraboliniais AlGaAs barjeriais (žr. 6.4 pav. (c) ir (d)). Tokio dizaino GaAsBi PQW PL intensyvumas buvo daugiau nei 50 kartų didesnis nei GaAsBi MQW su stačiakampiais barjeriais ar GaAsBi SQW su laiptuotais barjeriais. Išaugęs PL intensyvumas tokio tipo QW gali būti aiškinamas pagerėjusiu krūvininkų surinkimu į stačiakampę GaAsBi QW, dėl to, kad fotosužadinti krūvininkai, kurie pasiekia 50 nm aktyvią sritį (GaAsBi SQW + AlGaAs PQW) dėl gradientinio jos dizaino nebegali iš jos ištrūkti ir perėję į žemiausias energetines būsenas (GaAsBi SQW dugnas) rekombinuoja. Visgi Göbel *et al.* [79] savo darbe parodė, kad dėl parabolinio barjero dizaino krūvininkų pagavimas į stačiakampę GaAs QW padidėja tik apie 15% lyginant su standartinėmis stačiakampėmis GaAs/AlGaAs QW.

Norint panagrinėti detaliau buvo atlikti pasirinktų GaAsBi QW struktūrų (bandiniai VGA0118, VGA0142 ir VGA0144) temperatūriniai PL matavimai 3 – 300 K temperatūrų intervale (6.5 pav.). Paveiksluose 6.5 (a)-(c) pavaizduoti temperatūriniai PL spektrai buvo sunormuoti ir dėl vaizdumo vertikalčiai paslinkti. Matyti, kad visų trijų GaAsBi



6.5 paveikslas. Temperatūriniai GaAsBi QW struktūrų su skirtingais Al-GaAs barjerų dizainais PL spektrai: (a) GaAsBi MQW su stačiakampiais barjeriais (bandinys VGA0118); (b) GaAsBi SQW su laiptuotais barjeriais (bandinys VGA0142); (c) GaAsBi SQW su paraboliniais barjeriais. (d) PL smailės padėties priklausomybė nuo temperatūros. Simboliais pažymėti eksperimentiniai taškai, o raudonomis linijomis – Varshni-Eliseev der.

QW darinių su skirtingais barjerų dizainais temperatūrinis PL spektrų kitimas skirtingas. GaAsBi MQW su stačiakampiais barjeriais (bandinys VGA0118) (žr. 6.5 pav. (a)) PL spektruose visame tirtame temperatūrų intervale dominuoja viena su emisija iš GaAsBi QW susijusi PL juosta, kurios PL intensyvumas didinant temperatūrą tolygiai mažėja, o PL smailės maksimumo padėtis slenka į mažesnes energijas. GaAsBi SQW su trigubu laiptuotu barjeru (bandinys VGA0142) (žr. 6.5 pav. (b)) temperatūrinuose PL spektruose matyti, kad žemose temperatūrose stebimos dvi su GaAsBi QW susijusios linijos. PL juostos esančios didesnėse energijose esant 140 K temperatūrai jau negalima išskirti.

Šios PL smailės prigimtis tirta nebuvo. Žemesnėse energijose esanti PL juosta keliant gardelės temperatūrą elgiasi beveik taip pat kaip ir VGA0118 bandiniui stebėta PL juosta. Galiausiai GaAsBi SQW su paraboliniais barjeriais PL spektruose (žr. 6.5 pav. (c)) stebimas netolygus PL juostos susijusios su GaAsBi QW temperatūrinis kitimas: didinant temperatūrą iki 100 K stebimas raudonasis PL smailės poslinkis, bet viršijus 100 K temperatūrą iki 160 K stebimas staigus PL smailės mėlynasis poslinkis, toliau keliant temperatūrą PL smailė vėl slenka į raudonąją pusę.

GaAsBi QW PL smailių padėties kitimas nuo temperatūros atidėtas 6.5 pav. (d). Palyginimui buvo pamatuoti ir GaAs padėklo PL spektrai keičiant gardelės temperatūrą, o GaAs PL smailės padėties temperatūrinė priklausomybė buvo atidėta kartu su GaAsBi QW temperatūrinėmis priklausomybėmis 6.5 pav. (d). Eksperimentiškai gauta GaAs PL juostos padėties priklausomybė buvo derinama *Varshni* formule (4.1) ir geriausiai pavyko suderinti esant parametrams  $E_0(0) = 1,511$  eV,  $\alpha = 0,52$  meV/K ir  $\beta = 212$  K, kurie gana gerai sutampa su literatūroje sutinkamais GaAs *Varshni* parametrais [27]. GaAsBi PQW PL smailės kitimas yra, taip vadinamos, S-formos, kuri rodo, kad šioje struktūroje krūvininkai yra lokalizuoti. Žemose temperatūrose stebimas raudonasis poslinkis yra susijęs su krūvininkų persiskirstymu tarp lokalizuotų būsenų (krūvininkai stengiasi peršokti į žemiausias būsenas). Mėlynasis poslinkis vidutinėse temperatūrose yra susijęs su krūvininkų termine aktyvacija, dėl kurios krūvininkai turi pakankamai energijos užpildyti aukštesnes būsenas. Galiausiai pasiekus  $\sim 160$  K temperatūrą, pagrindinis mechanizmas nulemiantis PL smailės padėties kitimą yra draustinių energijų tarpo mažėjimas keliant temperatūrą. GaAsBi PQW (bandinys VGA0144) PL smailės padėties kitimas 120 – 300 K temperatūrų intervale buvo derinamas jungtine *Varshni-Eliseev* (4.1) – (4.2) funkcija. Geriausias eksperimentinių rezultatų ir modelio sutapimas gautas su parametrais  $E_0(0) = 1,23 \pm 0,01$  eV,  $\alpha = 0,64 \pm 0,05$  meV/K ir  $\sigma = 33 \pm 1$  meV, o parametras  $\beta$  buvo fiksuotas ties 204 K.

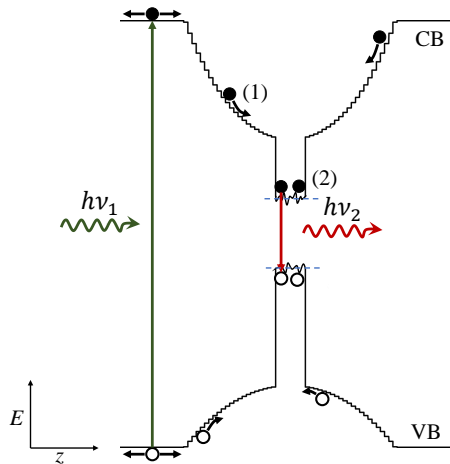
Paveiksle 6.5 (d) taip pat buvo atidėta ir GaAsBi QW struktūrų su stačiakampiais (bandinys VGA0118) ir laiptuotais (VGA0142) barjerių dizainais PL smailių padėties priklausomybė nuo temperatūros. Ma-

6.2 lentelė. *Varshni* (4.1) ir *Eliseev* (4.2) derinimo parametrai, kuriais pavyko geriausiai aprašyti PL smailės padėties kitimą nuo temperatūros.

Bandinio Nr.	QW tipas	$E_0$ , eV	$\alpha$ , meV/K	$\beta$ , K	$\sigma$ , meV
GaAs	lit. [27]	1,519	0,54	204	0
GaAs	padėk.	$1,511 \pm 0,001$	$0,52 \pm 0,03$	$212 \pm 28$	0
VGA0118	I	$1,207 \pm 0,002$	$0,64 \pm 0,03$	204	0
VGA0142	II	$1,143 \pm 0,001$	$0,89 \pm 0,03$	204	0
VGA0129	III	$1,30 \pm 0,01$	$0,87 \pm 0,06$	204	$44 \pm 2$
VGA0144	III	$1,23 \pm 0,01$	$0,64 \pm 0,05$	204	$33 \pm 1$
VGA0145	III	$1,27 \pm 0,03$	$0,8 \pm 0,1$	204	$47 \pm 3$

tyti, kad abiejų QW struktūrų temperatūrinis PL smailės kitimas labai panašus. Abi priklausomybės buvo derinamos tik *Varshni* (4.1) funkcija derinant tik 3 – 160 K temperatūrų intervalą, nes aukštesnėse temperatūrose PL smailės padėties kitimas nukrypo nuo *Varshni*. Svarbu paminėti, kad derinimas naudojant kombinuotą *Varshni-Eliseev* (4.1) – (4.2) funkciją nepavyko, o tai rodo, kad nuokrypis nuo *Varshni* dėsnio aukštesnėse temperatūrose nesusijęs su krūvininkų lokalizacija. Visi derinimo parametrai, gauti visų tirtų GaAsBi QW struktūrų PL smailių padėčių temperatūrinės priklausomybes derinant *Varshni* arba jungtiniu *Varshni-Eliseev* modeliu, išrašyti 6.2 lentelėje.

Iš 6.2 lent. išrašytų derinimo verčių matyti, kad visų tirtų GaAsBi SQW su paraboliniams AlGaAs barjerams temperatūrinė PL smailės padėties priklausomybė yra S-formos. Dėl to peršasi išvada, kad krūvininkų lokalizacija taip pat yra atsakinga už išaugusį GaAsBi SQW su paraboliniams barjerams PL signalo intensyvumą kambario temperatūroje. Be to, GaAsBi PQW struktūros, kuriose krūvininkų lokalizacija buvo mažesnė (mažesnė  $\sigma$  vertė) ir liuminescavo silpniau. Būsenos, kuriose gali būti lokalizuojami krūvininkai, atsiranda esant nehomogeniškam Bi pasiskirstymui arba QW storio nuokrypiams. Esant statiems barjerams užaugusios QW tvarkingesnės – jų storis mažiau varijuoja, o Bi pasiskirstęs homogeniškiau. PQW atveju, Al sudėties keitimas netoli GaAsBi QW lemia, QW storio nuokrypius ir nehomogenišką Bi pasiskirstymą. Taigi kaip matyti iš temperatūrinių PL matavimų, stačiakampių ir laiptuotų GaAsBi QW atveju lokalizacija nėra stebima, o GaAsBi PQW at-

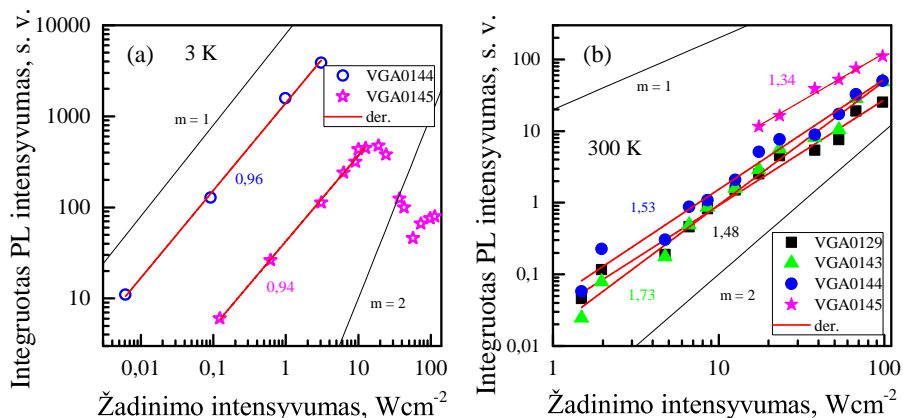


6.6 paveikslas. Schematiškai pavaizduoti procesai, dėl kurių stebimas išaugęs PL intensyvumas GaAsBi SQW su paraboliniiais AlGaAs barjeriais.

veju ji yra labai išreikšta. Iš derinimo rezultatų gautos  $\sigma$  vertės gana didelės ir siekia net 44 meV, o palyginus jas su termine energija kambario temperatūroje, kuri yra apie 26 meV, matyti, kad net kambario temperatūroje krūvininkai gali būti lokalizuoti.

Taigi GaAsBi PQW PL intensyvumas išauga, nes kaip minėta anksčiau, paraboliniai barjerai padidina tikimybę fotosužadintiems krūvininkams atsidurti QW (žr. 6.6 pav. (1)), o ten patekusių krūvininkų judėjimas dėl lokalizacijos sumažėja (žr. 6.6 pav. (2)). Dėl to tikimybė, kad lokalizuoti krūvininkai pateks į nespindulinės rekombinacijos centrą, taip pat sumažėja, o spindulinės rekombinacijos tikimybė stipriai išauga. Krūvininkų lokalizacijos nulemtas PL intensyvumo didėjimas taip pat buvo stebėtas nitriduose, tokiuose kaip GaInNAs, InGaN, ir AlInGaN [70,89,90] ar kitokiose struktūrose, tokiose kaip MgZnO [91].

Galiausiai buvo atlikti GaAsBi PL matavimai keičiant sužadavimo intensyvumą 3 K ir kambario temperatūrose. Integruotas PL intensyvumas nuo žadinimo intensyvumo buvo atvaizduotas log-log skalėje (žr. 6.7 pav.). Eksperimentiniai taškai buvo derinami tiesėmis, o tiesės polinkio koeficientas atitinka laipsnį  $m$  sąryšyje  $I \propto I_{exc}^m$ , kurio vertė gali būti susieta su krūvininkų rekombinacijos mechanizmu. Kai laipsnis  $m$  yra lygus 1, teigiama, kad pagrindinis krūvininkų rekombinacijos mechanizmas yra spindulinė rekombinacija, o kai  $m$  vertė yra 2 dominuoja nespindulinė rekombinacija (juodos tiesės su polinkiais 1 ir 2 atidėtos



6.7 paveikslas. GaAsBi SQW su paraboliniais AlGaAs barjeriais integruoto PL intensyvumo priklausomybė nuo žadinimo intensyvumo 3 K (a) ir 300 K (b) temperatūroje.

6.7 pav. dėl vaizdumo). Žemoje temperatūroje PL kitimas nuo sužadavimo buvo išmatuotas tik dviems GaAsBi PQW struktūroms (bandiniai VGA0144 ir VGA0145). Gardelės temperatūrai esant 3 K, abiejose struktūrose tiesinis integruoto PL intensyvumo kitimas buvo stebimas naudojant mažesnę nei  $9 \text{ Wcm}^{-2}$  žadinimo intensyvumą. Esant didesniai žadinimo intensyvumui integruotas PL intensyvumas mažėjo, o struktūros VGA0145 atveju net keitėsi PL spektro forma. Visgi buvo nustatyta, kad tiesinių PL intensyvumo priklausomybių nuo sužadavimo intensyvumo polinkis 3 K temperatūroje yra apie 0,95, kas rodo, kad žemoje temperatūroje dominuoja spindulinė krūvininkų rekombinacija. Tą patį atlikus 300 K temperatūroje, nustatyta, kad  $m$  vertės gula tarp 1,3 ir 1,8. Tokios vertės rodo, kad spindulinė ir nespindulinė rekombinacija šiose struktūrose yra palyginama ir jos tarpusavyje konkuruoja.

### 6.3 Apibendrinimas

Apibendrinant šiame skyriuje buvo ištirta ir palyginta skirtingų AlGaAs barjerinių sluoksnių dizainų, stačiakampių, laiptuotų ir parabolinių, įtaka GaAsBi QW PL intensyvumui. Geriausiai, net 50 kartų intensyviau nei GaAsBi QW su stačiakampiais ar laiptuotais AlGaAs barjeriais, liuminescavo GaAsBi SQW su AlGaAs paraboliniais barjeriais. Taip pat svarbu paminėti, kad parabolinių barjerių dizaino naudojimas



lėmė geresnį GaAsBi QW PL intensyvumo atsikartojamumą esant panašiai Bi koncentracijai. GaAsBi QW PL intensyvumo padidėjimas naudojant parabolinius barjerus buvo paaiškintas išaugusiu nepusiausvirųjų krūvininkų pagavimu į GaAsBi QW dėl PQW dizaino ypatybių ir krūvininkų lokalizacijos efektu atsiradusiu dėl QW nehomogeniškai pasiskirsčiusio Bi ir/ar netolygaus QW storio. Auginant GaAsBi QW AlGaAs PQW dugne perėjimas tarp barjerinės PQW ir GaAsBi QW nėra toks aštrus kaip auginant QW su stačiakampiais ar laiptuotais barjeriais ir, dėl to, krūvininkai yra lokalizuojami stipriau. GaAsBi PQW gautas lokalizuotų būsenų pasiskirstymas siekia net iki 44 meV, o tai reiškia, kad net kambario temperatūroje didžioji dalis krūvininkų yra lokalizuoti ir dėl to turi didesnę tikimybę rekombinuoti spinduliniu būdu. Dėl PQW auginimo ypatybių atsiradusi krūvininkų lokalizacija atsikartoja visuose struktūrose, o tai ir lemia geresnį GaAsBi QW su paraboliniiais barjeriais PL intensyvumo atsikartojamumą esant panašiai Bi koncentracijai, nes PL intensyvumas nebe taip stipriai priklauso nuo optinės GaAsBi QW sluoksnio kokybės.

Iš šiose Skyriuje aprašytų rezultatų buvo suformuluotas *ginamasis teiginys*:

- GaAsBi kvantinių duobių su AlGaAs paraboliniiais barjeriais intensyvumas yra daugiau nei 50 kartų didesnis nei GaAsBi kvantinių duobių su stačiakampiais barjeriais. Parabolinių barjerų naudojimas užtikrina GaAsBi kvantinių duobių optinių savybių atsikartojamumą esant toms pačioms auginimo sąlygoms.

## 7. ATKAITINTOS GaAsBi/ALAs QW: Bi QD FORMAVIMASIS

MBE metodu užaugintų sluoksnių optinė kokybė standartiškai gerinama juos termiškai atkaitinant [92–96]. Tačiau pavyzdžiai literatūroje rodo, kad terminis GaAsBi atkaitinimas yra ne vienareikšmis ir priklauso nuo daugelio veiksnių. *Rodrigo et al.* [97] darbe buvo parodyta, kad atkaitinimas po auginimo lėmė ženkliai išaugusią GaAsBi sluoksnių emisiją. Šiame darbe 1  $\mu\text{m}$  storio GaAsBi sluoksniai buvo 3 h kaitinami 200 °C temperatūroje, o jų PL intensyvumas išaugo net 120 kartų. Visgi Čechavičiaus *et al.* [98] straipsnyje buvo parodyta, kad atkaitinus storus GaAsBi sluoksnius jų optinė kokybė suprastėjo. Šiame darbe buvo tirti 1,5  $\mu\text{m}$  storio GaAsBi sluoksniai su 4% ir 6% Bi, kurie buvo 30 s kaitinami 300 – 700 °C temperatūrose patalpinant juos į greito atkaitinimo (RTA, ang. *Rapid Thermal Annealing*) krosnį. Nė vienam iš sluoksnių nebuvo stebėtas PL intensyvumo pagerėjimas po atkaitinimo, o ir elektronų gyvavimo trukmės sutrumpėjo visais atvejais. Taip pat buvo pastebėta, kad GaAsBi sluoksniai su 6% Bi atkaitinus degredavo daug stipriau nei sluoksniai su 4% Bi. Neigiamą atkaitinimo įtaką PL charakteristikoms autoriai aiškino tuo, kad stori GaAsBi sluoksniai yra dalinai relaksavę ir su įtempimais susiję defektai veikia, kaip nespindulinės relaksacijos centrai, o sluoksnius atkaitinus tokio tipo defektų kiekis padidėjo.

Kadangi kvantinėse duobėse GaAsBi sluoksniai yra pilnai įtempti, tai svarbu iširti kokią įtaką RTA procesas daro GaAsBi QW optinėms savybėms. Vienas iš tokių darbų yra *Grant et al.* [99] straipsnis, kuriame autoriai nagrinėjo, kokią įtaką skirtingos RTA temperatūros daro GaAsBi/GaAs QW. Tyrimo metu kelios skirtingo storio ir Bi

koncentracijos GaAsBi/GaAs QW buvo 60 s kaitinamos 450 – 750 °C temperatūrose. Stebint kaip keičiasi PL intensyvumas po atkaitinimo buvo nustatyta, kad optimali GaAsBi/GaAs QW atkaitinimo temperatūra yra 500 °C visoms tirtoms QW struktūroms. Taip pat buvo pastebėta, kad 450 – 700 °C temperatūrų intervale buvusi stabili PL smailės padėtis, QW atkaitinus 750 °C temperatūroje, pasislinko į didesnes energijas apie 100 meV. Autoriai šį poslinkį susiejo su Bi difuzija iš GaAsBi gardelės. *Makhloufi et al.* [100] darbe, kuriame buvo tiriamas RTA 650 – 800 °C temperatūrose įtaka GaAs<sub>0,93</sub>Bi<sub>0,07</sub>/GaAs QW. Autoriai QW 30 s atkaitinę 750 °C atkaitinimo temperatūroje taip pat stebėjo Bi difuziją iš GaAsBi gardelės.

Kur po terminio atkaitinimo iš GaAsBi gardelės difunduoja Bi atomai buvo parodyta Butkutės *et al.* [101] darbe. Paaiškėjo, kad atkaitinus GaAsBi/AlAs QW 500 – 750 °C temperatūrose (kaitinama buvo 3 min), jų PL spektruose žemų energijų srityje atsiranda papildomas PL ypatumas, o jo intensyvumas didėja didinant atkaitinimo temperatūrą. Autoriai po atkaitinimo atsiradusią papildomą PL juostą susiejo su po atkaitinimo GaAsBi QW sluoksnyje susiformavusiais ir STEM nuotraukose stebėtais bismuto kvantiniais taškais.

Detalus po GaAsBi atkaitinimo susiformavusių nanokristalitų TEM tyrimas buvo aprašytas *Wu et al.* [102] darbe. Jame buvo parodyta, kad atkaitinus 240 – 270 nm storio GaAsBi sluoksnius su skirtinga Bi koncentracija (1,3 – 4,7%), juose susiformuoja skirtingų tipų nanostruktūros: cinko blizgučio gardelę turintys ir stipriai Bi praturtinti GaAsBi klasteriai (zb-GaAsBi), romboedrinę gardelę turintys As klasteriai (rh-As) ir romboedrinę gardelę turintys Bi klasteriai (rh-Bi). Šių nanodarinių formavimosi mechanizmai buvo detaliam aprašyti ir susieti su GaAsBi auginimo sąlygomis. Taip pat šiame darbe autoriai palygino 20 K temperatūroje užregistruotus vienos struktūros PL spektrus prieš atkaitinimą ir po atkaitinimo 700 °C ir 800 °C temperatūrose. Po atkaitinimo PL spektruose žemų energijų srityje (1,2 – 1,6 μm), atsirado dviguba PL juosta, kurios atskiras komponentes autoriai susiejo su skirtingą Bi koncentraciją turinčiais zb-GaAsBi nanokristalitais. Tai prieštarauja, prieš tai aptartam Butkutės *et al.* [101] darbui, kur labai panašios formos žemose temperatūrose užregistruota ir vidinę struktūrą turinti atkaitintų GaAsBi/AlAs QW PL juosta buvo priskirta emisijai iš Bi QDs.

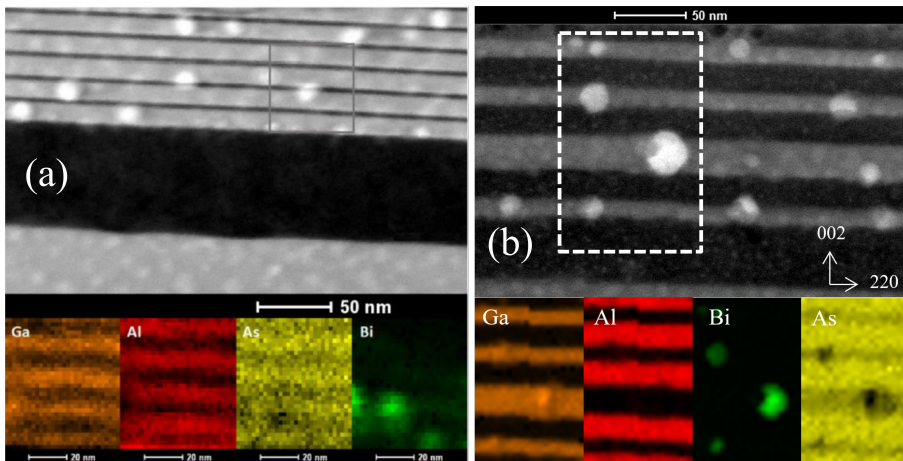
Taigi norint išsiaiškinti po GaAsBi atkaitinimo atsirandančios PL juostos prigimtį šiame skyriuje bus aprašytas detalus bismuto nanokristalitų (kvantinių taškų) susiformavusių kombinuotu MBE ir MEE metodu užaugintose ir po auginimo 3 min 750 °C temperatūroje atkaitintose GaAsBi/AlAs MQW PL tyrimas. Pagrindiniai šiame skyriuje aprašyti rezultatai publikuoti P1 [103] ir P2 [104] publikacijose.

## 7.1 Bandinių auginimas ir struktūrinė analizė

Šiame skyriuje aprašomų GaAsBi/AlAs MQW struktūrų auginimui buvo naudotas kombinuotas MBE ir migraciją paskatinančios epitaksijos (MEE, ang. *Migration-Enhanced Epitaxy*) metodas. Tirtos struktūros buvo užaugintos ant pusiau izoliuojančio GaAs (100) padėklo. Visų pirma 600 °C temperatūroje buvo užauginti GaAs buferinis ir pirmas AlAs barjerinis sluoksniai. Tada auginimas buvo sustabdytas ir padėklo temperatūra buvo sumažinta iki 330 °C. Šioje temperatūroje toliau buvo auginami GaAsBi QW ir AlAs barjeriniai sluoksniai. Žemoje temperatūroje AlAs barjerai buvo nusodinami naudojant MEE auginimo metodą. Tai tokia MBE auginimo moda, kai III ir V grupės atomai yra nusodinami atskirai vienas paskui kitą, darant auginimo pauzes ir leidžiant per jas III grupės atomams migruoti paviršiuje surandant stabilias pozicijas. Auginant barjerus, visų pirma buvo nusodintas vienas Al monosluoksnis (ML, ang. *monolayer*), tada padarius 5 s auginimo pauzę buvo nusodintas 1 ML As. Procedūra buvo kartojama kol pasiekiamas norimas AlAs sluoksnio storis. Galiausiai užauginus visas GaAsBi QW ir visus AlAs barjerus, struktūra buvo uždengta 5 nm storio GaAs sluoksniu.

Tyrimams buvo pasirinktos dvi MQW struktūros: pirmoji MQW struktūra (bandinys B730) susideda iš dvidešimties 10 nm storio GaAsBi QW sluoksnių atskirtų 4 nm storio AlAs barjeriniais sluoksniais (žr. 7.1 lentelę); antroji MQW struktūra (bandinys B658) yra sudaryta iš trijų 10 nm storio ir vienos 20 nm storio GaAsBi QW atskirtų 20 nm storio AlAs barjeriais (žr. 7.2 lentelę). Po auginimo abi struktūros buvo patalpintos į RTA krosnį ir azoto aplinkoje 3 min kaitinamos 750 °C temperatūroje.

Bismuto kiekis abiejų struktūrų  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  sluoksniuose prieš ir po



7.1 paveikslas. GaAsBi/AlAs MQW struktūrų HAADF-STEM nuotraukos (Z kontrastas) ((a) bandinys B730 ir (b) bandinys B658) prieš ir po atkaitinimo (viršuje). STEM nuotraukose stačiakampiais pažymėtų vietų Ga, Al, As ir Bi EDX žemėlapiai (apačioje) [103,104].

atkaitinimo buvo įvertintas iš (004) plokštumos atspindžio XRD matavimo. Gautos XRD svyravimo kreivės buvo derinamos laikant, kad GaBi gardelės konstanta yra  $6,234 \text{ \AA}$  [105]. Bismuto koncentracija B658 bandinyje prieš atkaitinimą buvo 6,5 %, o po atkaitinimo – 2,1 %. Tik užaugintame B730 bandinyje buvo 7,2 % bismuto, o atkaitinus jo kiekis sumažėjo iki 1,5 %.

Abiejų atkaitintų GaAsBi/AlAs MQW struktūrų STEM nuotraukos padarytos naudojant didelio kampo žiedinį tamsaus lauko (HAADF, ang. *High-Angle Annular Dark-Field*) jutiklį pavaizduotos 7.1 pav. Iš jų matyti, kad struktūras atkaitinus  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje GaAsBi sluoksnyje susiformuoja Bi QD. Taip pat buvo pastebėta, kad struktūroje su skirtingo storio QW formuojasi (bandinys B658) skirtingo dydžio Bi QD, o jų dydis koreliuoja su QW pločiu (žr. viršutinį 7.1 pav. (b)). Tai rodo, kad AlAs barjeriniai sluoksniai (tamsūs plotai nuotraukose) efektyviai riboja Bi difuziją iš GaAsBi sluoksnio. EDX jutikliu užregistruoti elementiniai pasirinktos srities žemėlapiai parodė (žr. 7.1 pav. spalvoti paveikslai apačioje), kad susiformavę nanokristalitai sudaryti iš gryno bismuto. Tai patvirtino ir išsamus šių atkaitintų GaAsBi/AlAs QW struktūrų TEM tyrimas publikuotas [106] šaltinyje.

7.1 lentelė. GaAsBi/AlAs MQW struktūros, kurią sudaro dvidešimt 10 nm storio QW (bandinys B730), auginimo protokolas.

sluoksnis (paviršius → padėklas)	storis (nm)	auginimo temperatūra (°C)
GaAs	5	330
<b>ciklo pabaiga</b>		
AlAs	5	330
GaAsBi	10	330
<b>ciklo pradžia ×20</b>		
auginimo pauzė		
AlAs	80	600
GaAs		600
S.I. GaAs padėklas		

7.2 lentelė. GaAsBi/AlAs MQW struktūros, kurią sudaro trys 10 nm storio ir viena 20 nm storio QW (bandinys B658), auginimo protokolas.

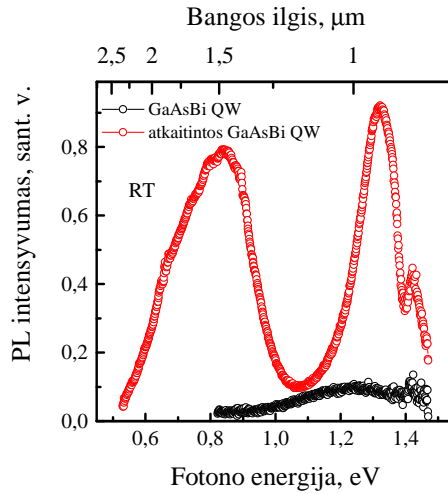
sluoksnis (paviršius → padėklas)	storis (nm)	auginimo temperatūra (°C)
GaAs	5	330
AlAs	20	330
GaAsBi	10	330
AlAs	20	330
GaAsBi	10	330
AlAs	20	330
GaAsBi	20	330
AlAs	20	330
GaAsBi	10	330
pauzė auginime		
AlAs	40	600
GaAs	350	600
S.I. GaAs padėklas		

## 7.2 Atkaitinimo įtaka GaAsBi/AlAs MQW emisijai

Visų pirma buvo palyginti GaAsBi/AlAs MQW struktūros, turinčios dvidešimt 10 nm storio QW (bandinys B730), RT PL spektrai prieš ir po atkaitinimo (žr. 7.2 pav.). Matyti, kad nekaitinto B730 bandinio PL spektras kambario temperatūroje dideliu fotoluminescencijos intensyvumu nepasižymėjo, o jį sudarė viena plati PL juosta ties 1,24 eV, kurią galima priskirti optiniams šuoliams GaAsBi/AlAs kvantinėje duobėje. Struktūrą 180 s pakaitinus 750 °C temperatūroje ir užregistravus jos RT PL spektrą matyti, kad jis drastiškai pasikeitė. PL juostos, siejamos su šuoliais QW, pusplotis sumažėjo, intensyvumas išaugo beveik 9 kartus, o pati PL juosta pasislinko į didesnes energijas. Be viso to, po atkaitinimo žemesnių energijų srityje 0,55 – 1,05 eV atsirado papildomas PL ypatumas, kurio intensyvumas palyginamas su GaAsBi MQW PL intensyvumu. Labai svarbu paminėti, kad papildomos PL juostos intensyvumo maksimumas yra apie 1,5 μm, o tai yra arti telekomunikacijose naudojamo 1,55 μm bangos ilgio.

Išaugęs PL juostos, priskirtos emisijai iš GaAsBi/AlAs QW, intensyvumas ir sumažėjęs FWHM siejamas su po atkaitinimo pagerėjusia kvantinių duobių optine kokybe, t.y. sumažėjusiu taškinių defektų skaičiumi. PL juostos siejamos su šuoliais QW mėlynasis poslinkis ir PL spektre atsiradęs papildomas PL ypatumas yra nulemti po atkaitinimo atsiradusių struktūrinių kvantinių duobių pokyčių. Atkaitinimo metu bismuto atomai difunduoja iš GaAsBi gardelės ir suformuoja Bi nanokristalitus. Tai patvirtino ir struktūriniai GaAsBi/AlAs MQW darinių matavimai: po atkaitinimo XRD matavimai rodė, kad Bi kiekis GaAsBi QW sluoksnyje sumažėjo, o elementinė TEM analizė parodė, kad GaAsBi QW susiformavo Bi QD. Dėl to po atkaitinimo atsiradęs papildomas PL ypatumas buvo priskirtas emisijai iš Bi kvantinių taškų.

Atlikus temperatūrinius B730 struktūros PL matavimus (7.3 pav. (a)) buvo stebėta abiejų spektre matomų PL juostų dinamika 3 – 300 K temperatūrų intervale. Atidėjus kaip nuo temperatūros keičiasi PL smailių padėtis (7.3 (b) pav.) matyti, kad su QW susijusios PL smailės temperatūrinė priklausomybė yra S-formos, kas rodo krūvininkų lokalizaciją. Detalesnė analizė parodė, kad QW PL juosta sudaryta iš dviejų komponentų: pirmoji komponentė apie 1,27 eV dominuoja žemose tem-

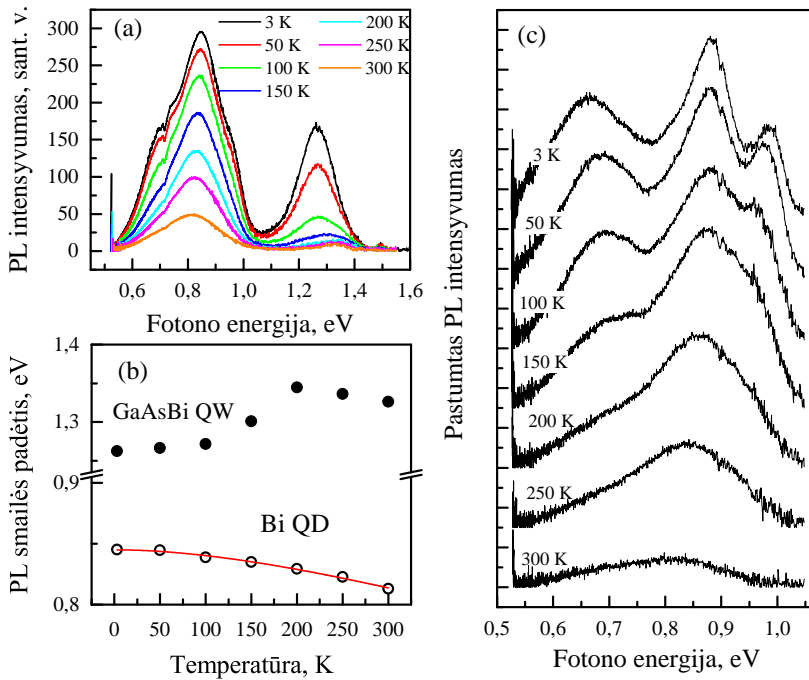


7.2 paveikslas. GaAsBi/AlAs MQW struktūros (bandinys B730) kambario temperatūros fotoluminescencijos spektrai prieš ir po 3min atkaitinimo 750 °C temperatūroje.

peratūrose ir yra susijusi su lokalizuotais eksitonais; aukštose temperatūros dominuoja ties 1,35 eV esanti ir su delokalizuotais krūvininkais susijusi antroji PL komponentė. Sekant kaip keliant temperatūrą keičiasi žemų energijų srityje esančios QD PL juostos padėtis, matyt, kad ji silpnai priklauso nuo temperatūros. Žemesnių energijų PL smailės padėtis temperatūrinis kitimas buvo derintas Varshni dėsnium (4.1), o geriausias modelio sutapimas su eksperimentu gautas su derinimo parametrais:  $E_0 = 0,846$  eV,  $\alpha = 0,140$  meV/K ir  $\beta = 102,3$  K. Iš derinimo rezultatų matyti, kad Bi QD parametras  $\alpha$ , kuris parodo temperatūrinę draustinių energijų tarpo priklausomybę, yra mažesnis nei daugelio optoelektronikoje naudojamų puslaidininkių, kurių  $\alpha$  parametrai yra 0,3 – 0,55 meV/K intervale. Draustinių energijų tarpo nejautrumas temperatūrai yra labai patrauklus Bi QD bruožas norint juos naudoti optoelektronikoje.

Užregistravus kitos GaAsBi/AlAs MQW struktūros (bandinys B658), kurią sudaro viena 20 nm storio ir trys 10 nm storio kvantinės duobės, PL spektrus 3 – 300 K temperatūrų intervale buvo pastebėta, kad šios struktūros žemų energijų srityje esantis QD PL ypatumas žemose temperatūrose turi vidinę struktūrą (žr. 7.3 pav. (c)). Matyti, kad QD PL ypatumas 3 K temperatūroje yra sudarytas iš 3 kompo-





7.3 paveikslas. Temperatūriniai bandinio B730, kuriame yra dvidešimt 10 nm storio GaAsBi/AlAs QW, PL spektrai po atkaitinimo ir (b) PL smailių esančių aukštų ir žemų energijų srityse spektrinių padėčių temperatūrinės priklausomybės. PL juostos, priskirtos emisijai iš Bi QD, spektrinės padėties priklausomybė buvo derinama Varshni (4.1) funkcija (raudona kreivė). (c) Atkaitinto bandinio B862, kuris sudarytas iš trijų 10 nm storio ir vienos 20 nm storio GaAsBi/AlAs QW, QD PL ypatumo temperatūrinė priklausomybė užregistruota 3 – 300 K temperatūrų intervale. Spektrai dėl vaizdumo paslinkti vertikaliai.

nenčių: 0,67, 0,88 ir 0,98 eV. Šios PL smailės buvo susietos su emisija iš skirtingo dydžio Bi QD, susiformavusių skirtingo storio QW. Grįžtant prie B730 struktūros, sudarytos iš dvidešimties vienodo storio QW ( $d_{QW} = 10$  nm), temperatūrinių PL spektrų matyti, kad žemų energijų srityje visame temperatūrų intervale dominavo viena 0,86 eV komponentė, kurią galima susieti su emisija iš 10 nm skersmens QD. Tai rodo homogeniškesnę QD pasiskirstymą struktūroje su vienodo storio duobėmis.

Nors tūrinis bismutas yra pusmetalas, bet dar 1966 metais eksperimentiškai buvo parodyta, kad dėl dimensinio kvantavimo efektų ploni Bi sluoksniai tampa puslaidininkiais [110]. Tūriniame bismute elektronai ir skylės yra lokalizuoti  $L$  ir  $T$  Brillouin zonos taškuose ir atitinka

7.3 lentelė. Tūrinio Bi energinės struktūros parametrai [107–109].  $m_0$  – laisvo elektrono masė.

Simetrijos taškas	$E_g$ , (eV)	$E_{Fermi}$ , (meV)	Efektinės masės komponentės	Efektinė masė
$T$	0,407	11,6	$m_1 = m_2 = 0,059 m_0$ $m_3 = 0,634 m_0$	$\bar{m} = 0,0846 m_0$
$L$	0,015	26,6	$m_1 = 0,00521 m_0$ $m_2 = 1,21 m_0$ $m_3 = 0,0136 m_0$	$\bar{m} = 0,0113 m_0$

elipsoidinius izoenergetinius paviršius (Lentelė 7.3). Pagrindinė elipsoidinio slėnio elektrono (skylės) būseną sferiniame kvantiniame taške yra apytiksliai

$$W = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\bar{m}r_0^2} \quad (7.1)$$

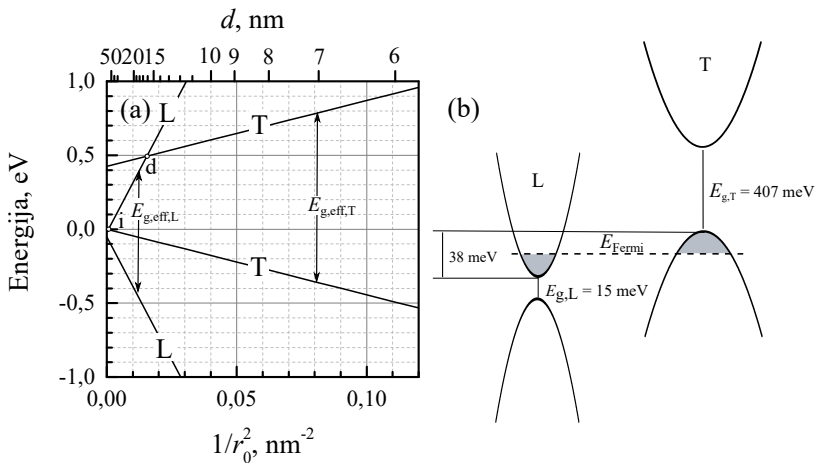
Čia  $r_0$  yra QD spindulys,  $\bar{m}$  – vidutinė invertuota efektinė masė,

$$\bar{m} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \right), \quad (7.2)$$

o  $m_1$ ,  $m_2$  ir  $m_3$  yra elipsoidinio slėnio efektinės masės.

Pasinaudojant 7.1 formule galima gana tiksliai ir lengvai įvertinti begalinio gylio sferinio QD pagrindinės būsenos energiją  $\varepsilon_1 = W$ . Laikant, kad izoenergetinis paviršius yra sferinis ( $m_1 = m_2 = m_3$ )  $\varepsilon_1$  nustatomas su 12% tikslumu, o kitais ribiniais atvejais t.y. laikant, kad izoenergetinis paviršius yra ištempta ( $m_1 = m_2$ ,  $m_3 \rightarrow \infty$ ) ar suplota ( $m_1 \rightarrow \infty$ ,  $m_2 = m_3$ ) sfera  $\varepsilon_1$  tikslumas yra 25%. Dėl to naudojantis formule 7.1 gaunamas efektyvioji draustinių energijų tarpo  $E_{g,eff} = E_g + W_e + W_h$ , kur  $E_g$  yra tūrinio kristalo draustinių energijų tarpas, o  $W_e$  ir  $W_h$  – elektronų ir skylių dimensinio kvantavimo energijos, įvertinimas su didesniu nei 25% tikslumu. Suskaičiuoti draustinių energijų tarpai  $T$  ir  $L$  taškuose grafiškai pavaizduoti 7.4 pav. (a). Skaičiavimuose laikyta, kad elektronų ir skylių masės abiejuose  $T$  ir  $L$  taškuose yra vienodos.

Tūriniame bismute,  $L$  slėnio laidumo juostos krašto minimumas yra 38 meV žemiau nei  $T$  slėnio valentinės juostos maksimumas (žr. 7.4 pav. (b)). Kai mažiname bismuto kristalo matmenis, dėl mažesnių



7.4 paveikslas. (a) Bi QD energijos spektro priklausomybė nuo QD dydžio ( $r_0$  ir  $d$  yra QD spindulys ir skersmuo, atitinkamai.) (b) Bismuto juostinės struktūros arti *Fermi* lygmens schema. Parametrai paimti iš [107–109].

efektyvių masių  $L$  slėnyje draustinių energijų tarpas didėja greičiau nei taške  $T$  ir dėl to, galiausiai bismutas iš pusmetaliu virsta netiesioginiu puslaidininkiu ( $i$  - taškas 7.4 pav. (a)) su laidumo juostos minimumu taške  $L$  ir valentinės juostos maksimumu taške  $T$ . Toliau mažinant Bi nanokristalito diametrą laidumo juostos maksimumas atsiduria taške  $T$  ir Bi QD tampa tiesioginiu puslaidininkiu ( $d$  - taškas 7.4 pav. (a)).

Teorinis modelis yra gana apytikslis, bet anksčiau emisijai iš 10 nm dydžio Bi QD priskirtas PL ypatumas ties 0.85 eV, pakankamai gerai sutampa su teorinio modelio numatyta efektyvio draustinių energijų tarpo verte 10 nm dydžio QD  $E_{g,\text{eff}} = 0,76 \text{ eV}$ . Tai patvirtina prielaidą, kad po atkaitinimo atsiradęs PL ypatumas žemesnių energijų srityje yra emisija iš Bi QD.

### 7.3 Apibendrinimas

Apibendrinant, šiame Skyriuje buvo parodyta, kad kombinuotu MBE/MEE metodu užaugintose ir 3 min 750 °C temperatūroje atkaitintose GaAsBi/AlAs MQW struktūrose optinė GaAsBi/AlAs QW struktūra pagerėja, bet atkaitinimo metu dalis Bi iš GaAsBi gardelės išsina ir susikaupia į nanoklasterius, taip suformuodamas Bi kvantinius taškus. Teoriniai skaičiavimai parodė, kad sumažinus tūrinio Bi, kuris

yra pusmetalis, dydį iki  $\sim 50$  nm jis tampa netiesioginiu puslaidininkiu, o Bi nanokritaliti, kurių skersmuo  $< 17$  nm yra puslaidininkiniai su tiesioginiu draustinių energijų tarpu. Dėl to, po atkaitimo žemų energijų srityje atsiradusi papildoma PL juosta buvo priskirta emisijai iš Bi QD. Temperatūrinis PL tyrimas parodė, kad Bi QD  $E_g$  labai silpnai priklauso nuo temperatūros. Galiausiai TEM ir žematemperatūriai PL matavimai parodė, kad Bi QD dydis koreliuoja su GaAsBi/AlAs QW, kurioje jie susiformavo, dydžiu ir, kad AlAs yra efektyviai stabdo Bi difuziją iš GaAsBi sluoksnio. Atkaitintoje GaAsBi/AlAs MQW struktūroje, kurią sudarė 10 nm storio QW duobės, susiformavo apytiksliai 10 nm skersmens Bi QD, kurių liuminescencija buvo stebėta apie 0,85 eV, o tai pakankamai gerai sutapo su teorinio modelio numatytu efektiniu 10 nm skersmens Bi QD draustiniu energijų tarpu – 0,76 eV. Taigi Bi QD susiformavę atkaitinus GaAsBi/AlAs MQW yra puikus kandidatas kuriant apie 1,5  $\mu\text{m}$  veikiančius, temperatūriškai stabilius šviesos šaltinius, kurių optinis atsakas gali būti valdomas keičiant GaAsBi QW plotį ir taip kartu keičiant Bi QD dydį.

Iš šiamo skyriuje aprašytų rezultatų buvo suformuluotas *ginamasis teiginys*

- Molekulinių pluoštelių epitaksijos metodu užaugintas GaAsBi/-AlAs kvantines duobes atkaitinus 750 °C temperatūroje, ties 0,85 eV atsiradusi papildoma, silpnai nuo temperatūros priklausanči fotoluminescencijos juosta yra susijusi su emisija iš bismuto kvantinių taškų.

## 8. PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS

1. Fotoluminescencijos spektroskopija, kai keičiamas fotosužadavimo intensyvumas ir temperatūra, yra tinkamas metodas GaAsBi kvantinių darinių ir Bi kvantinių taškų charakterizavimui.
2. Stačiakampių GaAsBi/GaAs kvantinių duobių optinės savybės labai jautrios auginimo sąlygoms, tokioms kaip auginimo temperatūra, Ga/As srautų santykis ir Bi srautas.
3. Didinant Bi koncentraciją GaAsBi kvantinėse duobėse stebimas raudonasis fotoluminescencijos smailės poslinkis, o fotoluminescencijos intensyvumas mažėja.
4. Nors teoriškai kvantinių duobių skaičiaus didinimas turėtų lemti didesnę fotoluminescencijos intensyvumą, eksperimentiškai buvo parodyta, kad auginti daugiau nei penkias GaAsBi/GaAs kvantines duobes neverta, nes toliau didinant kvantinių duobių skaičių fotoluminescencijos intensyvumas nebedidėjo.
5. Auginant GaAsBi/GaAs kvantinių duobių struktūras barjerinių sluoksnių auginimo metu iki 450 °C pakelta temperatūra lemia aukštesnę GaAsBi kvantinių duobių optinę kokybę.
6. Žemose temperatūrose stebimi optiniai šuoliai iš sužadintų būsenų, santykinai intensyvi liuminescencija kambario temperatūroje ir beveik tiesinė fotoluminescencijos intensyvumo priklausomybė nuo fotosužadavimo galios kambario temperatūroje rodo aukštą 300 °C temperatūroje molekulinį pluoštelių epitaksijos metodu užaugintų GaAsBi/GaAs:Be pavienių kvantinių duobių optinę kokybę.

7. GaAsBi/GaAs:Be kvantinių duobių su  $\sim 10\%$  Bi fotoluminescencijos juosta pasislinkusi į ilgesnius nei 1350 nm bangas kambario temperatūroje, o draustinių energijų tarpo kitimas nuo temperatūros buvo beveik 2 kartus mažesnis nei GaAs. Tai labai svarbios sąlygos kuriant kompaktiškus, šaldymo nereikalaujančius, antrame telekomunikacijų lange emituojančius šviesos šaltinius.
8. Išsamus B372 kvantinių duobių struktūros su 10% Bi parodė, kad ši kvantinių duobių struktūra liuminescavo geriau už kitas tirtas GaAsBi/GaAs:Be kvantines duobes su 10% Bi dėl 7 °C aukštesnės auginimo temperatūros ir dėl to, kad didelė Be koncentracija  $N_{\text{Be}} = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  GaAs barjeriniuose sluoksniuose lėmė didesnę banginių funkcijų persiklojimą.
9. GaAsBi kvantinių duobių su paraboliniais AlGaAs barjeriais fotoluminescencijos intensyvumas daugiau nei 50 kartų didesnis už GaAsBi kvantinių duobių su stačiakampiais ar laiptuotais AlGaAs barjeriais. Tai susiję su  $\sim 15\%$  geresnių krūvininkų pagavimu į GaAsBi kvantinę duobę ir dėl parabolinės kvantinės duobės auginimo ypatybių atsiradusios didelės krūvininkų lokalizacijos smarkiai sumažėjusios tikimybės krūvininkams rekombinuoti nespinduliniu būdu.
10. Naudojant parabolinius AlGaAs barjerus stebimas geresnis fotoluminescencijos intensyvumo iš GaAsBi QW atiskartojamumas, esant panašioms auginimo sąlygoms, nei auginant stačiakampes GaAsBi/AlGaAs kvantines duobes.
11. Lokalizuotų būsenų pasiskirstymas GaAsBi kvantinėse duobėse su paraboliniais barjeriais siekia net 47 meV, kas rodo, kad krūvininkai gali būti lokalizuoti net kambario temperatūroje.
12. Tirtų GaAsBi kvantinių duobių su paraboliniais barjeriais fotoluminescencijos juostos padėtis stipriai priklauso nuo temperatūros.
13. Atkaitinus GaAsBi/AlAs kvantines duobes 3 min 750 °C temperatūroje susiformavo gryno Bi kvantiniai taškai, kurie liuminescavo apie 0,85 eV, o fotoluminescencijos maksimumo padėtis beveik nekito nuo temperatūros.

14. Atkaitintų GaAsBi/AlAs kvantinių duobių plotis koreliuoja su po atkaitinimo tose kvantinėse duobėse susiformavusių Bi kvantinių taškų dydžiu.
15. Teorinis modelis parodė, kad tūrinis Bi mažinant jo dydį iš pusmetalio virsta netiesioginiu puslaidininkiu, o Bi nanokristalito skersmeniui esant  $< 17$  nm tampa tiesioginį draustinių energijų tarpą turinčiu puslaidininkiu.

## 9. SUMMARY

### 9.1 Introduction

Gallium arsenide bismide (GaAsBi) is extensively studied since it was grown for the first time in 1998 [1]. The unique properties of GaAsBi make it very promising for developing GaAs-based optoelectronic devices operating at near- and mid-IR spectral ranges. The incorporation of bismuth into the GaAs lattice reduces the band gap of the compound by 42 – 90 meV/% Bi [2–6]. It is significant  $E_g$  reduction if compared with other alloys. Contrary to  $E_g$  shrinkage, the increase of Bi content in GaAsBi causes the strong spin-orbit splitting leading to  $\Delta_{so} > E_g$  regime, when the Bi content exceeds 10%. As a result, the non-radiative Auger recombination and inter-valence band absorption involving  $so$  band are eliminated. The CHSH processes and IVBA were identified as dominant loss mechanisms in 1.3  $\mu\text{m}$  and 1.55  $\mu\text{m}$  wavelength InGaAsP lasers used in telecommunications [7]. Moreover, it was suggested [8] and experimentally showed [1,4,9] that the band gap of GaAsBi is less sensitive to the temperature. Such a temperature stability is useful property in order to develop IR optoelectronic devices without the need of an additional cooling.

The reason that bismuth reduces the band gap of GaAs mainly due to strong VB perturbation by Bi and has little effect on CB, makes GaAsBi promising candidate to be introduced as 1 eV junction into already existing multi-junction solar cells to supplement or to replace Ge junction [10–12]. Also, due to almost not effected electron mobility and CB alignment, GaAsBi is and ideal base layer of bipolar transistor [13,14]. Moreover, very disparate values of electron and hole ionization coefficients of GaAsBi, make it suitable for development of



low noise avalanche photodiodes operating at longer wavelengths [15]. Finally, low temperature-grown GaAsBi has ultrashort electron lifetimes and high resistivity and are used as compact THz emitters and detectors [16].

This dissertation is focused on investigation of photoemission from GaAsBi structures. The examined GaAsBi samples were grown aiming to use them as an active region in LED or lasers operating at IR wavelengths. The first optically pumped GaAsBi laser with a wavelength of 982.8 nm was demonstrated in 2010 [19]. The first electrically pumped GaAsBi laser was realised 3 years later [20]. Unfortunately, the longest wavelength of those Fabry-Perot-type GaAsBi devices is 1142 nm [21]. The further progress to extend wavelengths is held back due to low growth temperatures needed to incorporate higher Bi content and lattice distortion caused by high Bi concentration due to large Bi radius. Thus, the growth defects, introduced through point defects and dislocations, lead to drastic decrease in PL intensity when the Bi content is higher than 5%. The aim of this work was to investigate in detail how the selected growth conditions determine the photoluminescence of GaAsBi QW and to identify the changes of GaAsBi optical properties due to methods used to enhance the intensity of GaAsBi QW photoluminescence.

## Major Goal

The major goal of this work is to investigate optical properties of GaAsBi QW structure using PL spectroscopy in the wide temperature range and to evaluate the influence of growth conditions, design of GaAsBi QW and annealing of GaAsBi/AlAs QW to the emission from GaAsBi QW structures and Bi QD formed after annealing of GaAsBi QW.

## Tasks of this Work

To reach the stated goal of this work the following tasks were formulated:

1. To investigate influence of increased growth temperature of barrier layer to photoluminescence of GaAsBi/GaAs QW.

2. To study PL of GaAsBi/GaAs:Be SQW with 10% of Bi dependence on temperature and excitation intensity.
3. To investigate physical reason of increased PL intensity from GaAsBi QW with parabolically graded AlGaAs barriers.
4. To characterize optical properties of thermally annealed GaAsBi/-AlAs QWs in the wide 3 – 300 K temperature range and to identify spectral changes after thermal annealing.

### **Scientific Novelty**

1. It was spectroscopically demonstrated that barrier layers of GaAsBi/GaAs QW grown at higher 450 °C temperature lead to higher optical quality of GaAsBi QW if compared to GaAsBi QW structure, where QW and barrier layers were grown at the same low temperatures, for the first time. Moreover, it was shown that carrier localization is the reason of high intensity PL from one temperature grown GaAsBi QWs.
2. Temperature- and excitation-dependent detailed PL study was performed of GaAsBi/GaAs:Be with 10% of Bi for the first time.
3. GaAsBi QW with parabolically graded AlGaAs barriers were investigated for the first time. It was showed that parabolic AlGaAs barriers leads to increased intensity from GaAsBi QW. The observed 50 times higher PL intensity from GaAsBi PQW then from GaAsBi QW with conventional rectangular or step-like barriers were explained by carrier localization up to room temperature and because of the increased probability to recombine radiatively.
4. The low energy PL band at 0.85 eV, which appears after rapid thermal annealing of GaAsBi/AlAs was assigned to Bi QD with diameter of 10 nm.

### **Statements Presented for Defence**

1. The increased growth temperature to 450 °C during the growth of barrier layers of GaAsBi/GaAs quantum wells leads to lower

carrier localization and improved optical quality of GaAsBi/GaAs quantum wells.

2. Low-temperature ( $\sim 300$  °C) molecular beam epitaxy grown GaAsBi/GaAs quantum wells with around 10% of Bi content displays relatively high photoluminescence emission at around 0.95 eV (second telecommunication (or O-band) window) with a weak temperature dependence.
3. The photoluminescence intensity of GaAsBi quantum wells with AlGaAs parabolically graded barriers is up to 50 times higher if compared to conventional rectangular AlGaAs barriers. The use of parabolically graded barrier design also ensures the stability of optical properties of GaAsBi quantum wells over the growth conditions.
4. Temperature insensitive photoluminescence band centred at around 0.85 eV, which appears in photoluminescence spectra after thermal annealing of molecular beam epitaxy grown GaAsBi/AlAs quantum wells at 750 °C, is associated with emission from Bi quantum dots.

### **Contribution of the Author**

All temperature- and excitation-dependent PL measurements and majority of analysis was performed by the author of this dissertation. Also, author took part in the preparation of scientific publications. Moreover, author presented the results in conferences either in oral or in poster sessions. It is important to mention that part of conference reports and scientific publications were prepared under author's maiden name (Poizingytė).

## 9.2 An Overview of GaAsBi

By changing part of As atoms with Bi in GaAs the new group III-V semiconductor is created with unique properties, which are very attractive for near- and mid-IR optoelectronic applications on well developed GaAs platform. The largest advantages of GaAsBi is the significant band gap reduction up to 90 meV% [2–5], a strong increase in spin-orbit splitting energy [24] and less temperature-sensitive band gap [1, 8, 9].

Many groups [2, 24, 111–113] attempted to explain these unique properties and to unfold the electronic band structure of GaAsBi by using various theoretical methods. One of the most promising methods due to much larger size of bismuth atom if compare with As is the band anti-crossing model. It was successfully applied to explain the large band gap reduction in the nitrides, wherein the much smaller N atom replaced As. However, BAC approach states that the introduction of Bi changes only VB and have no impact on CB. But tight binding analysis, which is also often used to study electronic structure of GaAsBi, predicted also the change of CB maximum with the increase of Bi.

GaAsBi structure is feasible candidate for development of near- and mid-IR emitters [19, 20, 32, 39–44], 1 eV junction in multi-junction solar cells [10–12], THz emitters and detectors [16, 53–56], the base layer in dipole transistors [13, 57] and avalanche photodiodes [15]. The progress and drawbacks of the use of GaAsBi are discussed in detail.

However, the growth of high quality GaAsBi is challenging due to several critical issues associated with large size and low electronegativity of Bi atoms. Therefore, the different MOVPE and MBE growth conditions than those used for standard growth of GaAs are required for growth of GaAsBi [1, 3, 34, 35, 37, 38]. The highest Bi concentration introduced growing GaAsBi with MOVPE is 7.4% [34], and higher Bi concentration of 22% was achieved with MBE technique [36].

Despite the effort to utilise different growth modes (e.g. growth at two-substrate-temperature mode [40]) it is hard to grow high quality GaAsBi with Bi content larger than 5%. Thus, the other methods can be used to increase the efficiency of radiative recombination from high content GaAsBi structures, such as parabolic barrier design [79, 87] or post-growth thermal annealing [97, 99, 100].

## 9.3 The Influence of Growth Conditions to PL from GaAsBi/GaAs QW

### 9.3.1 Samples

The main technological parameters of all the MBE grown GaAsBi/GaAs:Be structures investigated in this section are presented in Table 9.1. The table is divided in two parts: the first parts consists of 7 nm-width GaAsBi/GaAs QW structures, containing 1, 3, 5 or 15 QW; the second part of the table consists of seven 12 nm-width GaAsBi/GaAs:Be 5×QW structures.

Detailed PL analysis is presented for the B871 and B905 samples from the second group. Both of the GaAsBi/GaAs:Be structures are similar, but they were grown using different MBE growth modes. Sample B871 was grown using two-substrate-temperature growth: the GaAsBi QW layers were grown at low 370 °C temperature and GaAs barrier layers were grown at higher 450 °C temperature. Sample B905 was grown using single 370 °C temperature for the growth of QW and barrier layers.

Measured and fitted HR-XRD (004) plane rocking curves of both GaAsBi/GaAs:Be MQW structures are presented in Figure 9.1. The experimental curve fitting with model showed that the widths of QWs are

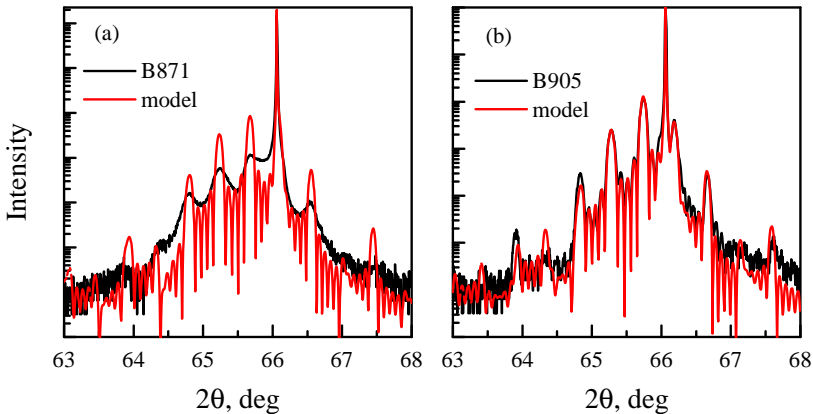


Figure 9.1.: Measured and fitted HR-XRD (004) plane rocking curves of GaAsBi MQW (a) sample B871, which was grown at two substrate temperatures and (b) sample B905 grown at single substrate temperature.

Table 9.1.: Main technological parameters of GaAsBi/GaAs QW :  $N_{QW}$ , number of QW; Bi, content of Bi (%);  $d_{QW}$ , width of QW from XRD (nm), if XRD was not measured the value of set width of QW is written in italic;  $d_b$ , width of barrier layer from XRD (nm), if XRD was not measured the value of set width of barrier is written in italic;  $N_{Be}$ , concentration of Be ( $\text{cm}^{-3}$ );  $T_{QW}$ , QW growth temperature ( $^{\circ}\text{C}$ );  $E_p$  and  $I_{PL}$ , RT PL peak position (eV) and PL intensity at the peak position (arb. u.), respectively. The title of the sample marked with \* means, that sample is grown using single substrate temperature. Other samples are grown using two-substrate-temperature method.

Sample No.	$N_{QW}$	Bi %	$d_{QW}$ , nm	$d_b$ , nm	$N_{Be}$ , $\text{cm}^{-3}$	$T_{QW}$ , $^{\circ}\text{C}$	$E_p$ , eV	$I_{PL}$ , arb. u.
B853	1	-	7	10	$5.0 \times 10^{17}$	370	1.055	1.77
B858	1	4.1	8.0	10.0	$4.0 \times 10^{17}$	370	1.07	2.23
B859	1	3.8	7.0	10.0	$4.0 \times 10^{17}$	370	1.146	2.98
B860	1	5.5	7.0	10.0	$4.0 \times 10^{17}$	370	1.01	11.4
B863	1	3.8	6.8	10.0	$4.0 \times 10^{17}$	370	1.137	2.7
B842	3	-	7	15	$1.5 \times 10^{17}$	330	0.869	0.11
B843	3	-	7	15	$2.0 \times 10^{17}$	350	0.987	3.62
B845	3	-	7	15	$4.5 \times 10^{17}$	350	1.014	10.3
B848	3	-	7	15	$1.0 \times 10^{18}$	360	1.028	44
B849	3	-	7	15	$5.0 \times 10^{17}$	370	1.01	2.9
B850	3	-	7	15	$4.5 \times 10^{17}$	350	0.909	1.28
B851	3	-	7	15	$4.5 \times 10^{17}$	350	1.058	4.67
B854	5	-	7	10	$4.0 \times 10^{17}$	370	1.15	41
B861	5	4.5	7.0	11.9	$4.0 \times 10^{17}$	370	1.055	36
B867	5	5	6.9	11.8	$1.5 \times 10^{18}$	370	1.068	58
B868	5	5.4	7.1	11.8	$5.0 \times 10^{18}$	370	1.041	45
B869	5	5	6.4	11.8	$2.0 \times 10^{19}$	370	1.05	43
B909*	5	-	7	10	$1.5 \times 10^{18}$	370	1.126	9.65
B862	15	4.5	6.8	12.0	$4.5 \times 10^{17}$	370	1.046	41
B836	5	7	12.0	15.0	-	370	1.008	23
B871	5	4.6	12.0	11.8	$6.5 \times 10^{18}$	370	1.036	85
B879*	5	3.9	12.0	11.5	$1.5 \times 10^{18}$	370	1.12	113
B880*	5	5.1	10.6	11.5	$1.5 \times 10^{18}$	370	1.065	72
B896*	5	6	11.0	10.0	$2.0 \times 10^{18}$	370	1.033	32
B905*	5	3.9	11.8	11.0	$1.8 \times 10^{18}$	370	1.147	93
B915*	5	4.1	11.7	13.0	$1.5 \times 10^{18}$	370	1.117	112

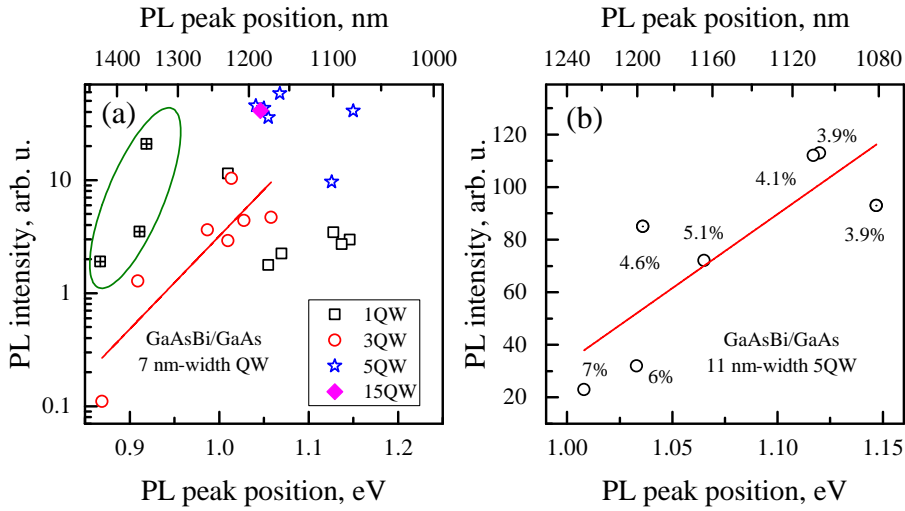


Figure 9.2.: PL intensity dependence on PL peak position at room temperature of all the investigated GaAsBi/GaAs:Be QW structures presented in Table 9.1. (a) 7 nm-width GaAsBi/GaAs:Be QW, which contains 1, 3, 5 or 15 QWs. (b) 11 nm-width GaAsBi/GaAs:Be MQW consisted of 5 QW.

12 nm and 11.8 nm for the samples B871 and B905, respectively. The estimated Bi content in GaAsBi QW layer of sample B871 is 4.6% and of sample B905 – 3.9%. It is worth mentioning that coincidence of experimental XRD rocking curve with the model is better for sample B905. It indicates higher structural quality of sample B905 if compared with sample B871. That was confirmed with STEM measurements.

### 9.3.2 PL results

Room temperature PL intensity versus PL peak position of all GaAsBi/GaAs:Be MQW structures presented in Table 9.1 are depicted in Fig. 9.2. The decrease of PL intensity with redshift of emission wavelength could be seen and this intensity decrease is related with the increased Bi concentration in GaAsBi QW layer. Also, it can be seen that the PL intensity scales up with increased number of QW. However, it looks like the 5 is optimal number of QW, because PL intensity of sample with 15 GaAsBi QWs is not higher than PL intensity of 5×QW structures. The XRD and STEM structural and temperature-dependent PL analysis revealed that structural quality of 15×QW is not sufficient.

The comparison of temperature dependence of low-excitation

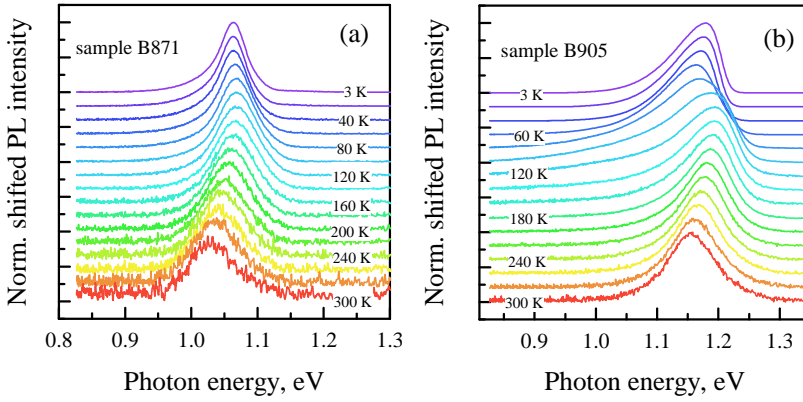


Figure 9.3.: Temperature dependent PL spectra of GaAsBi MQW (a) sample B871, which was grown at two substrate temperatures and (b) sample B905 grown at one substrate temperature.

(2 Wcm<sup>-2</sup>) PL spectra of differently grown GaAsBi/GaAs MQW structures are presented in Fig. 9.3. It can be seen that PL spectra with temperature changes differently. The dependence of PL peak position of GaAsBi/GaAs MQW, grown using TST technique, on temperature experiences small deviation from the Varshni law at low temperatures (Fig. 9.4 (a)). Moreover, the FWHM of two temperature grown MQW uniformly increased with temperature from 48 meV at 3 K to 98 meV at 300 K. However, temperature-dependent measurement performed by changing excitation intensity showed that carrier localization is responsible for non-monotonous PL peak position decrease with temperature. On the other hand, the characteristic S-shape behaviour was observed for PL peak position change with temperature in the case of MQW structure grown at one substrate temperature (Fig. 9.4 (b)). The increase in temperature-dependence of FWHM of sample B905 was also observed at temperatures where the PL peak is blueshifted with temperature. This behaviour shows strong carrier localization in MQW structure in which QW and the barrier layers were grown at the same temperature. Variation of the PL peak position with temperature of both samples were fitted using combined Varshni-Elishev function:

$$E_g(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} - \frac{\sigma}{k_B T}, \quad (9.1)$$



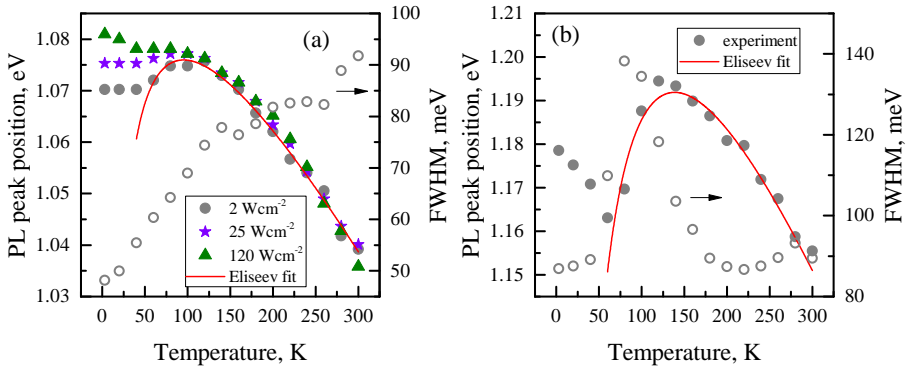


Figure 9.4.: Temperature dependence of the spectral position of of GaAsBi MQW (a) sample B871, which was grown at two substrate temperatures and (b) sample B905 grown at single substrate temperature.

where  $E_0$  is band gap 0 K temperature,  $\alpha$  shows the change of band-gap with temperature and  $\beta$  is temperature associated with Debye temperature and  $\sigma$  is Gaussian dispersion of localized states. Then the best fitting parameters for sample B871 were  $E_0 = 1.103 \pm 0.002$  eV,  $\alpha = 0.33 \pm 0.01$  meVK $^{-1}$ ,  $\sigma = 12 \pm 2$  meV and for sample B905 were,  $E_0 = 1.272 \pm 0.008$  eV,  $\alpha = 0.55 \pm 0.04$  meVK $^{-1}$ ,  $\sigma = 24 \pm 1$  meV. The  $\sigma$  value of 24 meV suggests that carrier localization is responsible for higher PL intensity of MQW structure grown at single substrate temperature at RT. Localized carriers have lower mobility and higher probability to

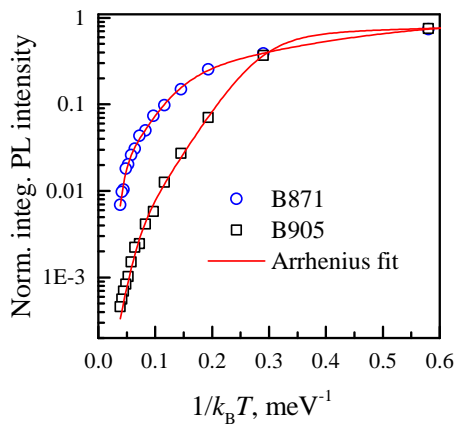


Figure 9.5.: Temperature dependence of the integrated PL intensity of GaAsBi MQW sample B871, which was grown at two substrate temperatures and sample B905 grown at single substrate temperature.

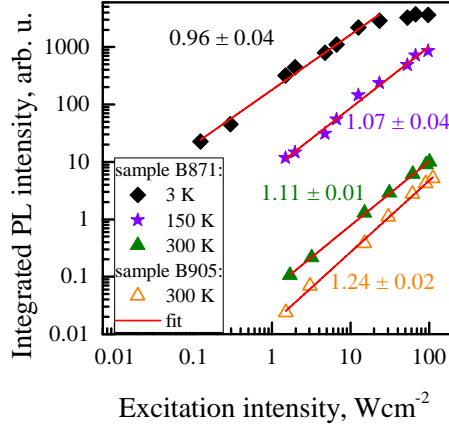


Figure 9.6.: Integrated PL intensity dependence on excitation intensity in double logarithm scale of sample B871, grown at two substrate temperatures of 3, 150 and 300 K and of sample B905, grown at single substrate temperature, at 300 K.

recombine radiatively.

Variation of the PL intensity with temperature of both investigated MQW structures are presented in Fig. 9.5. It can be seen that PL intensity quenching with temperature is faster for sample B905. That shows that quantum efficiency of MQW structure grown at two temperatures is higher. Moreover, the excitation-dependent PL study presented in Fig. 9.6 showed that fitting the experimental data at room temperature with power law  $I_{\text{PL}} \propto I_{\text{exc}}^m$  gave the best fitting  $m$  values of 1.11 and 1.24 for samples B871 and B905, respectively. The  $m$  value closer to 1 of sample B871 indicates that optical quality of GaAsBi/GaAs:Be MQW structure grown at two substrate temperatures is better. Probably, GaAsBi QW layers are annealed during the barrier growth at higher temperature.

## 9.4 PL Study of GaAsBi/GaAs QW with 10% of Bi

### 9.4.1 Samples

Three GaAsBi/GaAs:Be SQW with around 10% of Bi were grown using MBE technique. To increase Bi incorporation and to avoid Bi segregation 6–7 nm-width GaAsBi QW layers were grown at around 300 °C temperature. The 30 nm-width GaAs barrier layers of the QW

Table 9.2.: Main technological parameters of GaAsBi/GaAs:Be SQW: Bi, Bi content (%); As/Ga, As to Ga BEPR;  $T_{QW}$ , growth temperature of QW ( $^{\circ}\text{C}$ );  $d_{QW}$ , the thickness of QW (nm);  $N_{Be}$ , the concentration of Be doping ( $\text{cm}^{-3}$ );  $E_p$  and  $I_{PL}$ , the room temperature GaAsBi QW PL peak position (eV) and PL intensity at the peak position (arb. u.), respectively.

Sample No.	Bi %	As/Ga BEPR	$T_{QW}$ , $^{\circ}\text{C}$	$d_{QW}$ , nm	$N_{Be}$ , $\text{cm}^{-3}$	$E_p$ , eV	$I_{PL}$ , arb. u.
B367	10.1	1.080	300	7	$5 \times 10^{17}$	0.911	3.5
B369	11.0	1.076	300	7	$1 \times 10^{18}$	0.867	1,9
B372	10.2	1.084	307	6	$3 \times 10^{18}$	0.919	20.9

structures were grown at  $450^{\circ}\text{C}$  temperature. In order to grow  $p$ -type barriers Be doping was used. The content of Bi in the QW layers was estimated by fitting the calculated optical transitions energies to the measured PL spectra. The main technological growth conditions and characterization parameters are presented in Table 9.2. The structural TEM characterization of all GaAsBi/GaAs:Be SQW structures showed high crystalline quality of the SQW structures, sharp interfaces between the layers and homogenous Bi distribution within the QW.

#### 9.4.2 PL results

Room temperature PL spectra of all investigated GaAsBi/GaAs:Be SQW are presented at Fig.9.7 (a). It is apparent that the wavelengths of RTPL emission of all presented low-temperature grown GaAsBi SQW structures exceeds  $1.35\ \mu\text{m}$ . The highest RTPL intensity was observed for the sample B372. It can be related to a lower density of Ga- and As-related point defects caused by  $7^{\circ}\text{C}$  higher growth temperature of GaAsBi QW layer. Carrier recombination mechanisms behind RT PL were investigated by fitting integrated PL intensity dependence on the power of photoexcitation plotted in double logarithm scale by power law  $I_{PL} \propto P_{exc}^m$  (see Fig. 9.7 (b)). The fits showed that  $m$  value is around 1.2 which indicates dominant radiative recombination for all SQW structures even at room temperature [77].

The measured temperature-dependent PL spectra of GaAsBi SQW with high Bi content are presented in Fig. 9.8. It can be seen that low temperature PL spectra of samples B367 and B369 consist of two PL

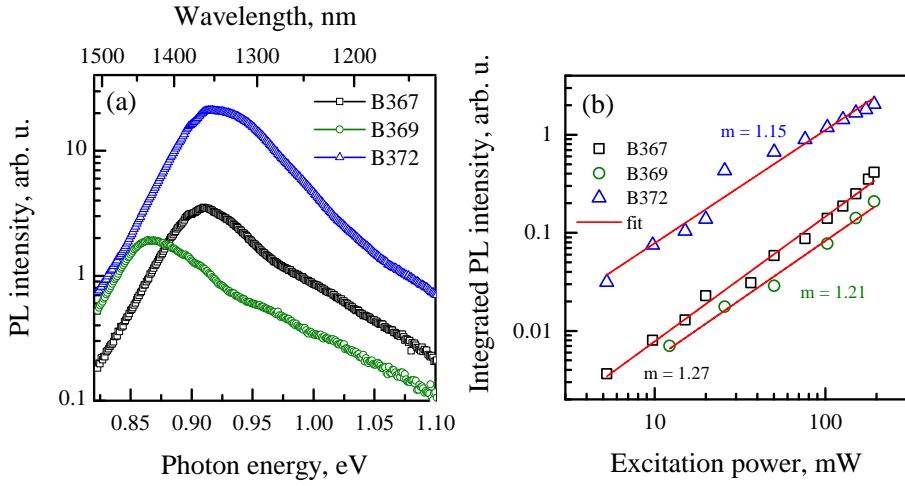


Figure 9.7.: (a) Room temperature PL of all three GaAsBi/GaAs:Be SQW structures. (b) Integrated PL intensity dependence on the excitation power at room temperature.

bands (Fig. 9.8 (a,b) ). The higher energy PL bands were assigned to emission from higher energy states of QW. The numerical calculations showed that splitting between  $hh$  and  $lh$  states are 80 meV for sample B367 and 65 meV for sample B369. These values are comparable with the differences between lower and higher energy PL peaks. Temperature-dependent PL measurements of sample B372 showed that the one PL band was observed in the whole investigated temperature range (Fig. 9.8 (c)). The calculated splitting of  $hh$  and  $lh$  was 55 meV for sample B372. Thus, it is difficult to distinguish emission from excited states for this sample due to smaller  $hh$ - $lh$  splitting and much higher PL intensity from GS.

The analysis of the PL peak position variation with temperature is presented in Fig. 9.9 (a). All three GaAsBi SQW samples have S-shape free  $E_g$  characteristics, which follow the Varshni function,

$$E_g(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{\beta + T}, \quad (9.2)$$

with parameters smaller than reported for GaAs (see Table 9.3). This means that the band gap of investigated GaAsBi SQW is less sensitive to temperature than conventional III-V semiconductors. The thermal

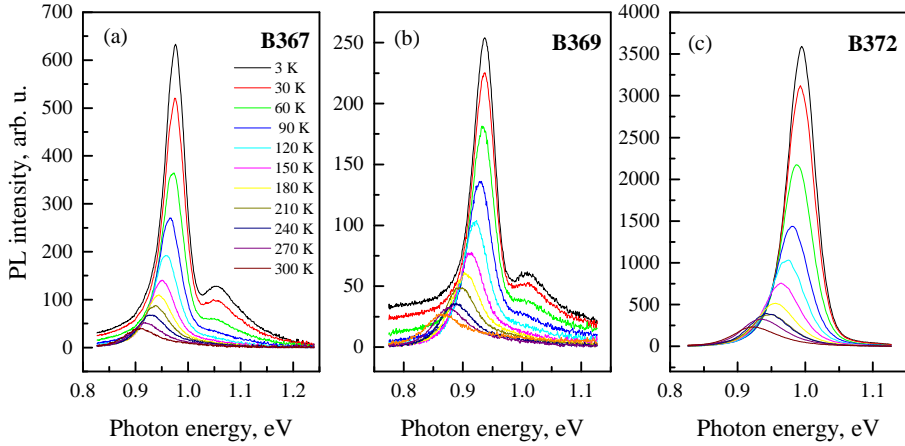


Figure 9.8.: Temperature-dependent PL of all three GaAsBi/GaAs:Be SQWs grown (a, b) at 300 °C (samples B367 and B369) and (c) at 307 °C (sample B372) temperatures.

quenching of PL intensity was investigated by fitting experimental data with modified Arrhenius-type function

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + a_i \exp(-E_{ai}/k_B T)}, \quad (9.3)$$

where  $I_0$  is integrated PL intensity at 0 K temperature,  $a_i$  is the fitting coefficient related with non-radiative recombination activation energy

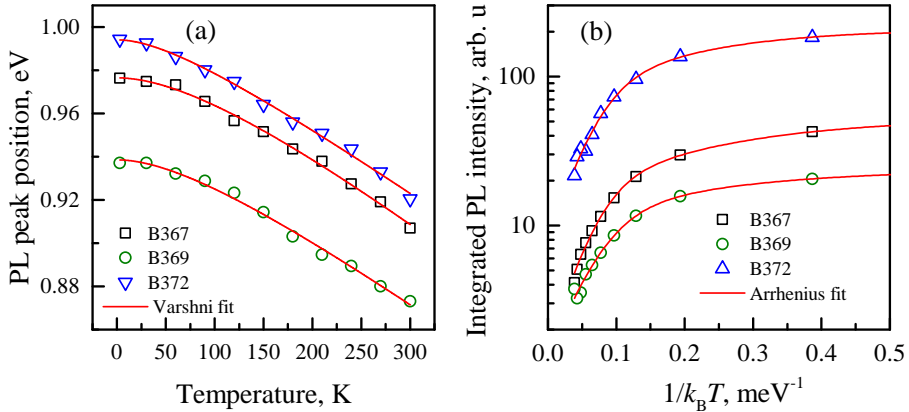


Figure 9.9.: Temperature dependences of the (a) spectral position of GaAsBi PL band and (b) normalised integrated GaAsBi PL intensity. Symbols correspond to experimental data, whereas the solid lines are fits using (a) Varshni (9.2) and (b) Arrhenius (9.3) functions.

Table 9.3.: The best fitting parameters of the PL peak position versus temperature curve using the Varshni equation (9.2).

Sample No.	$E_0$ , eV	$\alpha$ , meV/K	$\beta$ , K
GaAs [27]	1.519	0.54	204
B367	$0.976 \pm 0.001$	$0.37 \pm 0.05$	$187 \pm 59$
B369	$0.939 \pm 0.001$	$0.33 \pm 0.04$	$147 \pm 57$
B372	$0.994 \pm 0.001$	$0.32 \pm 0.03$	$104 \pm 38$

$E_{ai}$  and  $i$  is the number of non-radiative recombination channels (in this case 2). Lower activation energies  $E_{a1} = 6.2 \pm 0.4$  meV (sample B367),  $E_{a1} = 6.2 \pm 0.6$  meV (sample B369) and  $E_{a1} = 7.2 \pm 1.0$  meV (sample B372) can be related to Bi pairs and/or clusters. The higher activation energies,  $E_{a2} = 34.9 \pm 2.4$  meV (sample B367),  $E_{a2} = 31.5 \pm 0.6$  meV (sample B369) and  $E_{a2} = 33.3 \pm 4.1$  meV (sample B372) can be assigned to the delocalization of Bi induced localization states to mobility edge at higher temperatures [71].

Finally, the influence of GaAs barrier layer doping with Be was investigated using numerical calculations. The calculated band edges of light and heavy holes in the VB and CB edges at  $\Gamma$  point, together with the lowest energy eigenstates and squared moduli of their eigenfunc-

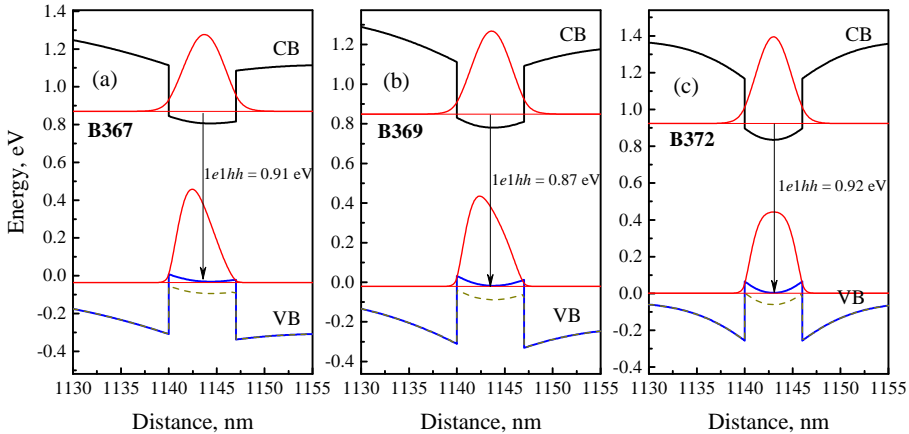


Figure 9.10.: The band structures of (a)  $\text{GaAs}_{0.899}\text{Bi}_{0.101}/\text{GaAs}:\text{Be}$  ( $N_{\text{Be}} = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), (b)  $\text{GaAs}_{0.89}\text{Bi}_{0.11}/\text{GaAs}:\text{Be}$  ( $N_{\text{Be}} = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) and (c)  $\text{GaAs}_{0.898}\text{Bi}_{0.102}/\text{GaAs}:\text{Be}$  ( $N_{\text{Be}} = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) SQW simulated with the *nextnano*<sup>3</sup> software.

ons ( $\Psi^2$ ) of all GaAsBi/GaAs:Be structures can be seen in Fig. 9.10. The  $\Psi^2$  of VB is asymmetric for the structures B367 and B369, with a lower Be doping concentration  $N_{\text{Be}} = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  and  $N_{\text{Be}} = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , respectively, leading to lower strength of the overlap integral of  $e^-$  and  $hh$  wavefunctions and lower PL intensity. Meanwhile, the symmetric  $\Psi^2$  of VB of structure B372, with the highest Be concentration ( $N_{\text{Be}} = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) means higher PL intensity.

## 9.5 The Influence of Barrier Design to PL from GaAsBi QW

### 9.5.1 Samples

Three types of GaAsBi/AlGaAs QW structures were grown by MBE and investigated:

- I type – QW with conventional rectangular AlGaAs with 30% Al barriers (see Fig. 9.11 (a));
- II type – QW with 2- or 3-step AlGaAs barriers, containing AlGaAs with 30% and 15% Al or AlGaAs with 30%, 15% Al and GaAs (see Fig. 9.11 (b, c));

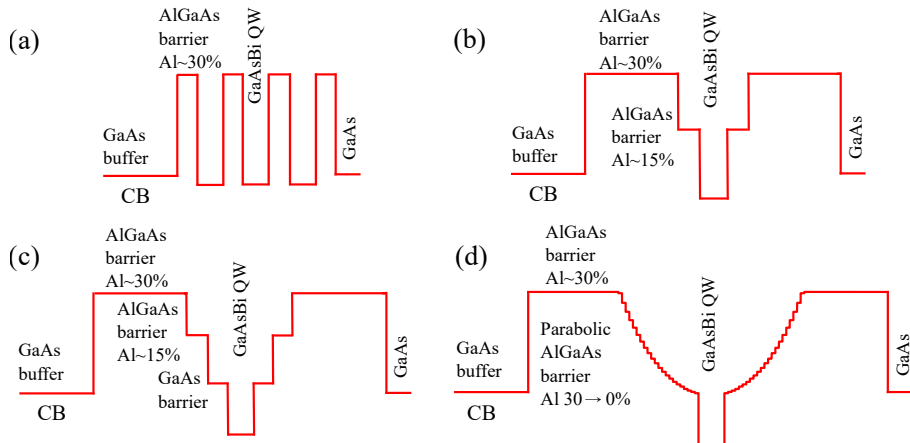


Figure 9.11.: Design types of GaAsBi/AlGaAs QW structures: (a) conventional rectangular QW, (b, c) QW with step-like barriers, (d) QW with parabolic barriers.

- III type – QW with parabolic AlGaAs barrier, in which content of Al from 30% at the top to 0% at the bottom of the barrier by 25 steps was changed by parabolic law (see Fig. 9.11 (d)).

The GaAsBi QW layer of all presented structures were grown at 425 °C substrate temperature and the As/Ga BEPR was close to 1. The width of GaAsBi QW and AlGaAs barriers for different QW structures varied between 5 – 10 nm and 10 – 25 nm, respectively. The AlGaAs cladding, GaAs buffer and GaAs cap layers were grown at higher temperature of 650 °C. The summary of main technological growth and characterisation parameters is presented in Table 9.4. Note that Bi content in GaAsBi QW layer was estimated by fitting calculated optical transitions with the measured RTPL spectra.

### 9.5.2 PL results

The RTPL measurements of all investigated GaAsBi QW are presented in Fig. 9.12. The RTPL spectra of all three types of QW consists of 2 PL bands: PL band at 1.42 eV is assigned to GaAs and PL band at lower energies is related to emission from GaAsBi QWs. It can be seen that PL

Table 9.4.: Main technological parameters of GaAsBi/AlGaAs QW structures: Bi, (%);  $N_{QW}$ , number of QW;  $d_{QW}$ , thickness of QW (nm);  $E_p$  and  $I_{PL}$ , RT PL peak position of GaAsBi QW PL band (eV) and PL intensity (arb. u.), respectively; Type of QW barrier: I – rectangular, II – step-like, III – parabolic.

Sample No	Bi %	$N_{QW}$	$d_{QW}$ , nm	$T_{gr}$ °C	$E_p$ , eV	$I_{PL}$ , arb. u.	Type of QW
VGA0113	5.2	3	7	425	1.173	0.55	I
VGA0114	5.4	3	10	425	0.97	2	I
VGA0116	8.7	3	7	425	0.967	0.42	I
VGA0118	5.4	3	7	425	1.16	45	I
VGA0119	7.6	3	7	425	1.036	4.8	I
VGA0141	3.6	1	7	425	1.27	7.5	II
VGA0142	6	1	7	425	1.11	5	II
VGA0129	6.6	1	7	425	1.08	50	III
VGA0143	3.5	1	7	425	1.256	220	III
VGA0144	6.8	1	7	425	1.069	62	III
VGA0145	4.4	1	5	425	1.208	315	III



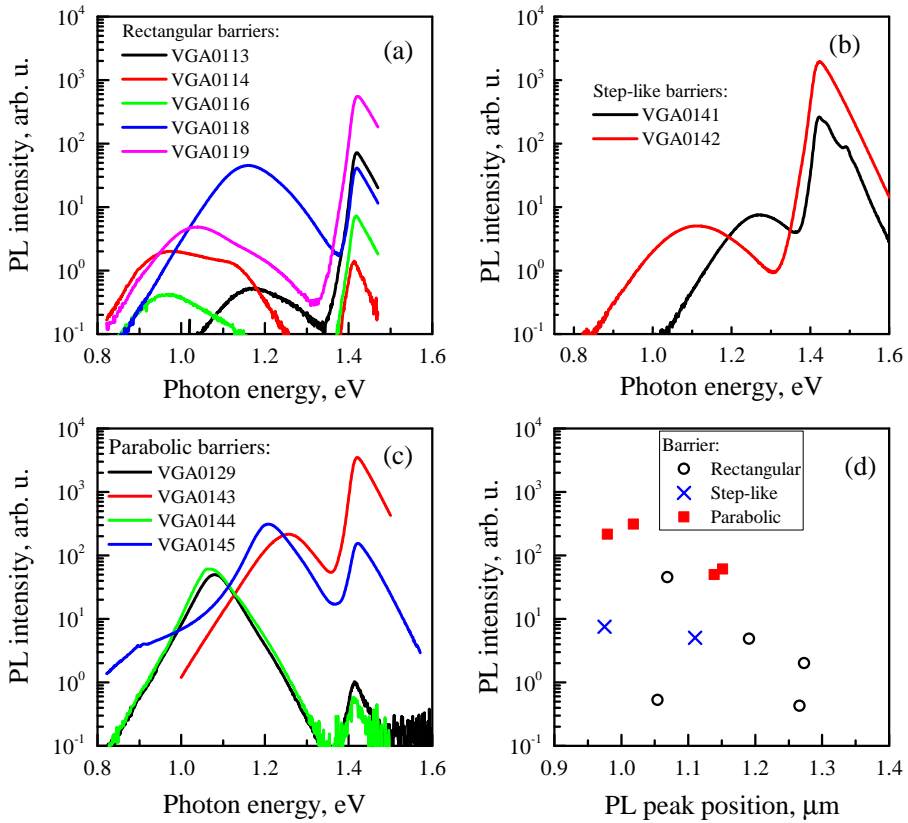


Figure 9.12.: RT PL spectra of (a) type (I) GaAsBi MQW samples with rectangular AlGaAs barriers, (b) type (II) GaAsBi SQW samples with step-like AlGaAs barriers and (c) type (III) GaAsBi SQW samples with parabolic AlGaAs barriers. (d) The PL intensity of QW PL band dependence on the emission wavelength.

intensity from GaAsBi with rectangular AlGaAs barriers are relatively weak (Fig. 9.13 (a)). The large PL intensity variation between different samples indicates strong dependence of the optical properties to growth conditions.

The step-like barrier design with 2 or 3 AlGaAs layers, which have lower Al concentrations, was introduced aiming to increase the carrier trapping to the well. It can be seen that additional AlGaAs layers with lower Al concentration allow better control over the optical properties, but radiative recombination efficiency is not sufficient enough for development of the emitters (Fig. 9.12 (b)).

The RTPL spectra of GaAsBi with parabolically graded AlGaAs bar-

riers presented in Fig. 9.12 (c) show more than 50 times higher PL intensity if compare to rectangular QW and QW structures containing step-like barriers (for comparison see Fig. 9.12 (d)). The reason of RTPL intensity increase due to use of parabolic AlGaAs barrier design could be more efficient photoexcited carrier trapping from barrier to QW. The electrons photoexcited to 50 nm wide GaAsBi QW – AlGaAs PQW area due to favourable conditions cannot escape and transit to the bottom of GaAsBi QW and recombine rather from QW than from barrier. Though, Göbel et al. [79] showed that increase in trapping efficiency is just about 15% and that is not enough to explain the 50 times higher RT PL inten-

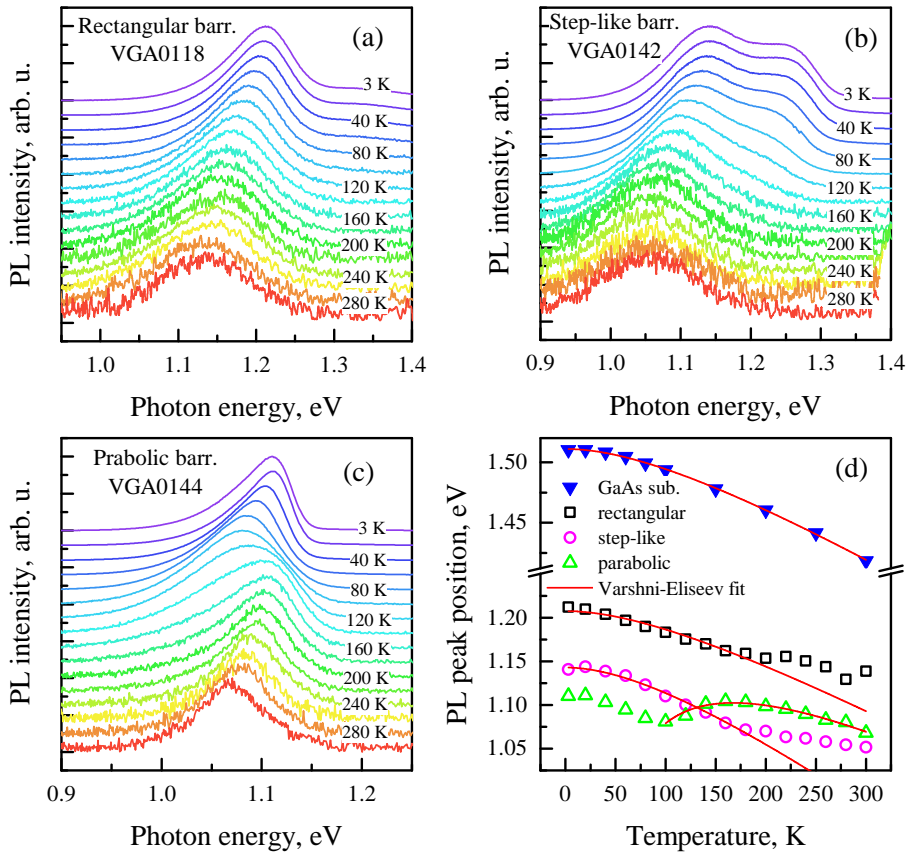


Figure 9.13.: Temperature-dependent PL spectra of (a) type (I) GaAsBi MQW samples with rectangular AlGaAs barriers, (b) type (II) GaAsBi SQW samples with step-like AlGaAs barriers and (c) type (III) GaAsBi SQW samples with parabolic AlGaAs barriers. (d) PL peak position of PL band dependence with temperature. The PL peak position of reference GaAs sample variation with temperatures is also presented [87].

sity of GaAsBi SQW with AlGaAs PQW.

Temperature-dependent PL spectra of GaAsBi QW with rectangular (sample VGA0118), step-like (sample VGA0142) and parabolic (sample VGA0144) AlGaAs barriers are presented in Fig. 9.13 (a-c). It is evident that PL spectra with temperature changes differently for QW with different AlGaAs barrier designs. Though, despite the fact that at low temperatures GaAsBi QW sample with step-like barrier was constituted of 2 PL bands (the origin of higher energy PL band was not investigated in this work), but the QW PL peak position variation with temperature is similar for QW with rectangular and step-like barriers. Temperature-dependence of PL peak position of those two QW structures were fitted with Varshni function (9.2) taking into account the range of 3 – 160 K due to deviation from the trend at higher temperatures. The PL peak position dependence of GaAsBi PQW with temperature has S-shape, which shows the carrier localization. The blue-shift of the S-shaped PL peak variation with temperature can be fitted with combined Varshni-Eliseev functions (9.1). The best Varshni or combined Varshni-Eliseev fitting parameters are presented in Table 9.5. It can be seen that PL peak position change with temperature for all QW structures with parabolic barriers had S-shape character. Using Eliseev fitting function estimated  $\sigma$  of randomly distributed potential field distribution at the bottom of QW shows distortion between 33 and 47 meV. If compared it with thermal energy 26 meV of carriers at room temperature the localization is present even at room temperature. The carrier localization means

Table 9.5.: Best fitting parameters of temperature dependence of PL peak position using Varshni (9.2) and Eliseev (9.1) equations.

Sample No	Type of QW	$E_0$ , eV	$\alpha$ , meV/K	$\beta$ , K	$\sigma$ , meV
GaAs	lit. [27]	1.519	0.54	204	0
GaAs	sub.	$1.511 \pm 0.001$	$0.52 \pm 0.03$	$212 \pm 28$	0
VGA0118	I	$1.207 \pm 0.002$	$0.64 \pm 0.03$	204	0
VGA0142	II	$1.143 \pm 0.001$	$0.89 \pm 0.03$	204	0
VGA0129	III	$1.30 \pm 0.01$	$0.87 \pm 0.06$	204	$44 \pm 2$
VGA0144	III	$1.23 \pm 0.01$	$0.64 \pm 0.05$	204	$33 \pm 1$
VGA0145	III	$1.27 \pm 0.03$	$0.8 \pm 0.1$	204	$47 \pm 3$

that carriers have lower mobility together with lower probability to meet non-radiative recombination centre, which leads to higher probability to recombine radiatively. Indeed, the growth conditions of GaAsBi with parabolic AlGaAs is more favourable to facilitate the carrier localization due to blurred well-barrier interface if compare to abrupt interfaces in the cases of nongraded barriers.

Hence, the significant RT PL increase in GaAsBi SQW with parabolic barriers can be explained by more efficient photoexcited carriers trapping from the barrier to QW and the carrier localization of non-equilibrium carriers caused by Bi fluctuations in GaAsBi layer and width of QW deviation. Moreover, the self organised nature of carrier localization in the GaAsBi explains the stability of optical properties over the growth conditions.

## 9.6 Annealing of GaAsBi/AlAs QW: Bi QD Formation

### 9.6.1 Samples

Two different GaAsBi/AlAs MQW structures were investigated. The first sample B730 contains twenty 10 nm wide GaAsBi QWs (MBE grown at 330 °C) separated by 4 nm AlAs barriers (MEE grown at 330 °C). The second sample B658 contains three 10 nm width and one 20 nm width QW separated by 20 nm width barriers grown at similar conditions as sample B730. Both MQW structure after growth were thermally annealed for 180 s at 750 °C temperature in RTA oven at nitrogen ambient.

The content of Bi in GaAsBi was estimated by XRD. For as-grown samples B730 and B658 Bi content in GaAsBi was 7.2% and 6.5%, respectively. Annealed GaAsBi/AlAs MQW structure had lower Bi content – 1.5% for sample B730 and 2.1% for sample B658. Furthermore, the Z-contrast HAADF-STEM images of both samples displayed numerous nanocrystals formed in GaAsBi QW after annealing (see Fig. 9.14). Moreover, the EDX elemental mapping of selected area of the sample showed that these nanocrystals are composed of Bi. Therefore, during thermal annealing bismuth out-diffuse from GaAsBi and form clusters.

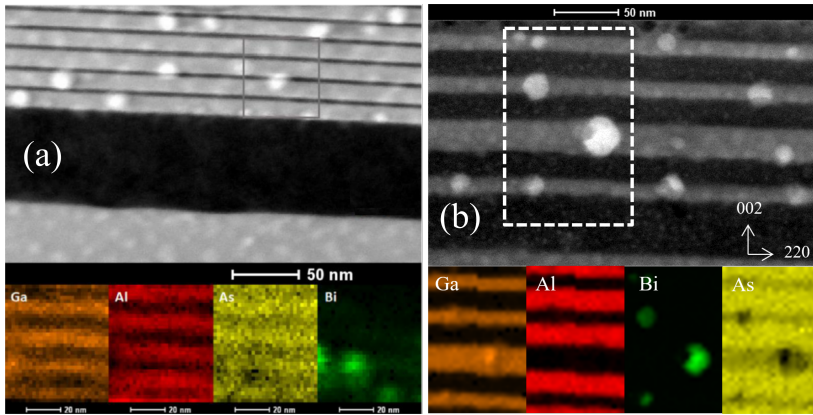


Figure 9.14.: (above) Z-contrast HAADF-STEM image of annealed GaAsBi/AlAs MQW structures of (a) sample B730 and (b) sample B658. (below) The EDX images representing the elemental mapping of Ga, Al, Bi and As.

The detailed TEM analysis confirmed QD formed during GaAsBi/AlAs MQW annealing are made of pure bismuth [106]. Also, the correlation between Bi size and width of QW can be seen.

### 9.6.2 PL results

The comparison of room temperature PL spectra of GaAsBi/AlAs MQW (sample B730) before and after annealing shows the drastic changes in the RTPL spectra of thermally treated part of MQW structure (see Fig. 9.15). The RTPL spectra of as-grown B730 sample had one low intensity PL band centred at 1.24 eV, which was assigned to emission from GaAsBi QW. The 180 s annealing at 750 °C temperature of MQW structure caused the PL intensity increase up to 9 times, decrease in FWHM and blue-shift of PL band assigned to GaAsBi QW. Moreover, the additional PL band was observed at low energy side of the PL spectra. The changes of PL band of QW is related to improved optical quality of GaAsBi QW and Bi out-diffusion from GaAsBi lattice to form Bi QDs after thermal annealing. The low-energy PL band was, naturally, assigned to emission from Bi QDs. Note that intensity maximum of Bi QDs PL band is around 1.5  $\mu\text{m}$ , which is close to important telecom window used for long distance information transfer.

Temperature-dependent PL spectra of annealed GaAsBi/AlAs

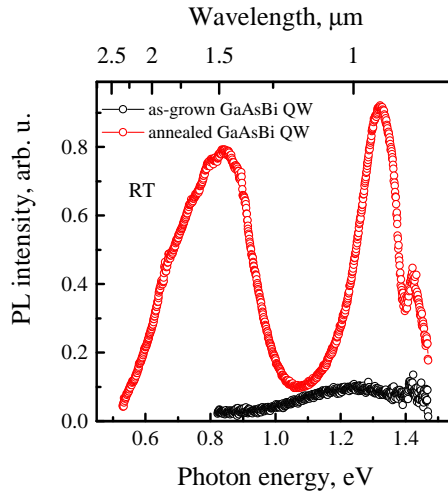


Figure 9.15.: Room temperature PL spectra of GaAsBi/AlAs QW structure (sample B730) containing 20 10 nm width QWs before and after annealing for 180 s at 750 °C.

MQW structure (sample B730) presented in Fig. 9.16 (a,b) showed that QW-related PL peak position change with temperature is S-shaped, which indicates the carrier localization. Bi QD-related PL peak positioned at low photon energies shows much weaker temperature dependence, which was fitted by Varshni equation (9.2), with parameters  $E_0 = 0.846$  eV,  $\alpha = 0.14$  meVK<sup>-1</sup> and  $\beta = 102.3$  K. It should be noted that value of  $\alpha$  parameter, which shows how fast  $E_g$  changes with temperature, is much smaller than its value for the majority of semiconductors, 0.3 – 0.55 meVK<sup>-1</sup>. This makes Bi QD an attractive candidate for the temperature stable light sources emitting at telecom wavelengths.

The temperature-dependent PL measurements of MQW structure consisted of different widths of QW showed that low energy PL band at low temperatures is composed of three PL peaks (see Fig. 9.16 (c)). If compared with temperature-dependent PL measurements of MQW structure containing equal QW, at low temperatures the three components, which were well resolved in sample B658, can be traced, but QD-related PL band is dominated by its 0.85 eV component in the whole investigated temperature range. Therefore, it could be inferred that at low-temperatures observed 3 PL bands of MQW structure, containing

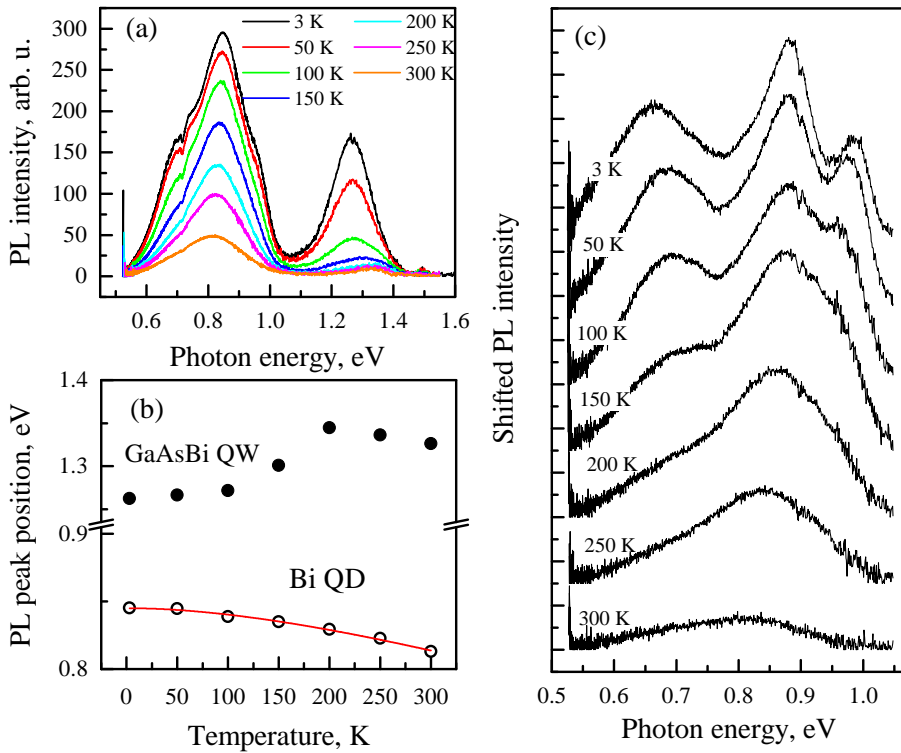


Figure 9.16.: (a) Temperature-dependent PL spectra of annealed GaAsBi/AlAs MQW sample (B730) containing twenty 10 nm width QWs. (b) Low and high energy PL peak position of the annealed B730 sample variations with temperature. (c) Temperature dependence of low energy PL band of MQW structure (sample B658) constituted of one 20 nm width and three 10 nm width QWs.

10 and 20 nm QWs, can be assigned to emission from Bi QDs with different diameters.

Finally, simple theoretical estimates of Bi QD spectra were done and rough scheme of Bi QDs energy spectrum is presented in Fig. 9.17 (a). The bulk Bi is semi-metal, with the CB minima of  $L$  valley is 38 meV below the  $T$ -valley VB maximum (Fig. 9.17 (b)). Reduction of the Bi size leads to increase of the effective bandgap at the points  $L$  and  $T$ , but due to smaller effective masses at  $L$ -valey the increase of bandgap at  $L$ -point is faster than that at  $T$ -point. Eventually, that leads to semimetal-to-semiconductor with the indirect band gap transition ( $i$ -crossover point in Fig. 9.17 (a)). With further decrease of the size of Bi QD, both VB and CB edges emerge at the  $T$ -point and Bi QDs become direct semiconductor ( $d$ -crossover point in Fig. 9.17 (a)). Therefore, the calculated

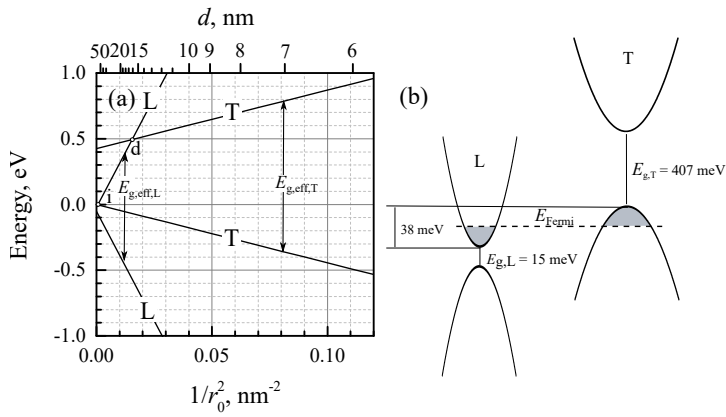


Figure 9.17.: (a) Evolution of Bi QD spectrum with a decrease of QD size. (b) Bi band structure close to Fermi level.

$E_{g,eff} = 0.76$  eV for Bi QD with diameter of 10 nm is comparable with assumption that 0.85 eV PL peak is associated with emission from 10 nm Bi QDs.



## 9.7 Main Results and Conclusions

1. Temperature- and excitation-dependent precise photoluminescence spectroscopy is suitable method for characterization of GaAsBi quantum structures and Bi quantum dots.
2. Optical properties of rectangular GaAsBi/GaAs quantum wells is very sensitive to growth conditions such as growth temperature, Ga/As beam equivalent pressure ratio and Bi flux.
3. The photoluminescence peak energy and intensity decreases with increase of Bi content in GaAsBi QW.
4. Photoluminescence intensity indicates that optimal number of GaAsBi/GaAs quantum wells is five. The growth of more than five GaAsBi/GaAs quantum wells did not lead to higher PL intensity.
5. The increased substrate temperature to 450 °C during the growth of barrier layers in GaAsBi/GaAs multi-quantum wells leads to improved optical properties of GaAsBi quantum wells.
6. Optical transitions from excited states at low temperatures, relatively high photoluminescence intensity together with almost linear photoluminescence dependence on excitation power at room temperature show high optical quality of GaAsBi/GaAs:Be quantum wells grown at 300 °C by molecular beam epitaxy.
7. The PL band of GaAsBi/GaAs:Be quantum wells with 10% of bismuth is shifted to the longer than 1350 nm wavelengths and the band gap of GaAsBi/GaAs quantum wells is more than 2 times less sensitive than the bandgap of GaAs. It makes them promising candidates for compact, uncooled emitters operating at the 2nd telecom window.
8. Sample B372, which contains single GaAsBi/GaAs:Be quantum well with 10.2% of Bi, displays the highest PL intensity if compared with other investigated GaAsBi/GaAs:Be quantum wells, with ~10%. It is caused by the 7 °C higher growth temperature

than for other samples and because of Be concentration of  $N_{\text{Be}} = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  in the barrier layers enabling thus to better overlap of eigenfunctions of ground states.

9. Photoluminescence intensity of GaAsBi quantum wells with parabolic AlGaAs barriers was more than 50 times higher than photoluminescence intensity of GaAsBi quantum wells with conventional rectangular or step-like AlGaAs barriers. The room temperature photoluminescence intensity is enhanced by  $\sim 15\%$  increased carrier trapping efficiency due to parabolic barrier and carrier localization effect, which limits the carrier mobility and significantly enhances the radiative recombination.
10. The use of parabolic barriers due to self-organised nature leads to reproducibility of photoluminescence intensity enhancement of GaAsBi quantum wells over the growth conditions.
11. The energy distribution of localized states in GaAsBi with parabolic barriers is up to 47 meV providing carriers hence localization even at room temperature.
12. The PL spectral position of investigated GaAsBi quantum wells with parabolic barriers was strongly temperature-dependent.
13. Thermal annealing of 10 nm-width GaAsBi/AlAs multi-quantum wells for 180 s at 750 °C temperature results in formation of Bi quantum dots with temperature insensitive band gap and emission at around 0.85 eV.
14. The correlation between the size of Bi quantum dot and the width of GaAsBi quantum well was observed.
15. Theoretical model showed the transition from semimetallic Bi to indirect semiconductor Bi by reducing the size of Bi particle. Eventually, Bi nanoparticles with diameter  $< 17$  nm become direct semiconductor.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS / REFERENCES

- [1] K. Oe and H. Okamoto. New semiconductor alloy  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  grown by metal organic vapor phase epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, **37**(11A):1–4, 1998.
- [2] K. Alberi, O. D. Dubon, W. Walukiewicz, K. M. Yu, K. Bertulis, and A. Krotkus. Valence band anticrossing in  $\text{GaBi}_x\text{As}_{1-x}$ . *Applied Physics Letters*, **91**(5):89–92, 2007.
- [3] S. Tixier, M. Adamcyk, T. Tiedje, S. Francoeur, A. Mascarenhas, Peng Wei, and F. Schiettekatte. Molecular beam epitaxy growth of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ . *Applied Physics Letters*, **82**(14):2245–2247, 2003.
- [4] S. Francoeur, M. J. Seong, A. Mascarenhas, S. Tixier, M. Adamcyk, and T. Tiedje. Band gap of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ ,  $0 < x < 3.6\%$ . *Applied Physics Letters*, **82**(22):3874–3876, 2003.
- [5] B. Fluegel, S. Francoeur, A. Mascarenhas, S. Tixier, E. C. Young, and T. Tiedje. Giant spin-orbit bowing in  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ . *Physical Review Letters*, **97**(6):11–14, 2006.
- [6] Z. Chine, H. Fitouri, I. Zaied, A. Rebey, and B. El Jani. Photo-reflectance and photoluminescence study of annealing effects on  $\text{GaAsBi}$  layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Semiconductor Science and Technology*, **25**(6), 2018.
- [7] A. F. Phillips, S. J. Sweeney, A. R. Adams, and P. J. A. Thijs. Compressively Strained  $\text{InGaAs(P)}$  MQW Semiconductor Lasers. *IEEE Journal of selected topics in Quantum Electronics*, **5**(3):401–412, 1999.

- [8] K. Oe and H. Asai. Proposal on a temperature-insensitive wavelength semiconductor laser. *IEICE transactions on electronics*, **79**(12):1751—1759, 1996.
- [9] 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, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, **42**(2A):371–374, 2003.
- [10] T. Thomas, A. Mellor, N. P. Hylton, M. Fuhrer, D. Alonso-Álvarez, A. Braun, N. J. Ekins-Daukes, J. P.R. David, and S. J. Sweeney. Requirements for a GaAsBi 1 eV sub-cell in a GaAs-based multi-junction solar cell. *Semiconductor Science and Technology*, **30**(9), 2015.
- [11] A. Zayan, M. Stevens, and T. E. Vandervelde. GaAsBi alloys for photovoltaic and thermophotovoltaic applications. *2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference, PVSC 2017*, **5**(2):3256–3259, 2017.
- [12] R. D. Richards, A. Mellor, F. Harun, J. S. Cheong, N. P. Hylton, T. Wilson, T. Thomas, J. S. Roberts, N. J. Ekins-Daukes, and J. P.R. David. Photovoltaic characterisation of GaAsBi/GaAs multiple quantum well devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **172**:238–243, 2017.
- [13] Inshiro Hase. Heterojunction transistor with a base layer that contains bismuth. JAV Patentas 7,067,858 B2, 2006.
- [14] Y. C. Wu, J. H. Tsai, T. K. Chiang, and F. M. Wang. Comparative investigation of InGaP/GaAs/GaAsBi and InGaP/GaAs heterojunction bipolar transistors. *Semiconductors*, **49**(10):1361–1364, 2015.
- [15] Y. Liu, X. Yi, N. J. Bailey, Z. Zhou, T. B.O. Rockett, L. W. Lim, C. H. Tan, R. D. Richards, and J. P. R. David. Valence band engineering of GaAsBi for low noise avalanche photodiodes. *Nature Communications*, **12**(1), 2021.

- [16] Ekspla GaAsBi THz emiteriai ir detektoriai. <https://ekspla.cn/wp-content/uploads/2011/05/thz-emitters-and-detectors.pdf>. Tikrinta: 2022-02-11.
- [17] TeraVil GaAsBi THz emiteris. <https://www.teravil.lt/emitter.php>. Tikrinta: 2022-02-11.
- [18] TeraVil GaAsBi THz detektorius. <https://www.teravil.lt/detector.php>. Paskutinį kartą tikrinta: 2022-02-11.
- [19] Y. Tominaga, K. Oe, and M. Yoshimoto. Low temperature dependence of oscillation wavelength in GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> laser by photo-pumping. *Applied Physics Express*, **3**(6):13–16, 2010.
- [20] P. Ludewig, N. Knaub, N. Hossain, S. Reinhard, L. Nattermann, I. P. Marko, S. R. Jin, K. Hild, S. Chatterjee, W. Stolz, S. J. Sweeney, and K. Volz. Electrical injection Ga(AsBi)/(AlGa)As single quantum well laser. *Applied Physics Letters*, **102**(24):1–4, 2013.
- [21] X. Wu, W. Pan, Z. u Zhang, Y. Li, C. Cao, J. Liu, L. Zhang, Y. Song, H. Ou, and S. Wang. 1.142 μ m GaAsBi/GaAs Quantum Well Lasers Grown by Molecular Beam Epitaxy. *ACS Photonics*, **4**(6):1322–1326, 2017.
- [22] S. Francoeur, S. Tixier, E. Young, T. Tiedje, and A. Mascarenhas. Bi isoelectronic impurities in GaAs. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **77**(8):1–5, 2008.
- [23] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz. Band anticrossing in GaInNAs alloys. *Physical Review Letters*, **82**(6):1221–1224, 1999.
- [24] M. Usman, C. A. Broderick, A. Lindsay, and E. P. O'Reilly. Tight-binding analysis of the electronic structure of dilute bismide alloys of GaP and GaAs. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **84**(24):1–13, 2011.
- [25] Z. Batool, K. Hild, T. J.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), 2012.
- [26] V. Pačebutas, K. Bertulis, G. Aleksejenko, and A. Krotkus. Molecular-beam-epitaxy grown GaBiAs for terahertz optoelectronic applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **20**(SUPPL. 1):363–366, 2009.
- [27] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. *Journal of Applied Physics*, **89**(11 I):5815–5875, 2001.
- [28] F. Sarcan, Ö. Dönmez, K. Kara, E. Erol, A. and Akalın, M. Çetin A., H. Makhloufi, A. Arnoult, and C. Fontaine. Bismuth-induced effects on optical, lattice vibrational, and structural properties of bulk GaAsBi alloys. *Nanoscale Research Letters*, **9**(1):2–8, 2014.
- [29] A. R. Mohmad, F. Bastiman, C. J. Hunter, J. S. Ng, S. J. Sweeney, and J. P.R. David. The effect of Bi composition to the optical quality of GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>. *Applied Physics Letters*, **99**(4):1–4, 2011.
- [30] A. R. Mohmad, F. Bastiman, C. J. Hunter, R. D. Richards, S. J. Sweeney, J. S. Ng, J. P.R. David, and B. Y. Majlis. Localization effects and band gap of GaAsBi alloys. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, **251**(6):1276–1281, 2014.
- [31] E. Dudutienė, A. Jasinskas, B. Čechavičius, R. Nedzinskas, M. Jokubauskaitė, A. Bičiūnas, V. Bukauskas, G. Valušis, and R. Butkutė. Photoluminescence properties of GaAsBi single quantum wells with 10% of Bi. *Lithuanian Journal of Physics*, **61**(2):142–150, 2021.
- [32] R. D. Richards, C. J. Hunter, F. Bastiman, A. R. Mohmad, and J. P. R. David. Telecommunication wavelength GaAsBi light emitting diodes. *IET Optoelectronics*, **10**(2):34–38, 2016.
- [33] R. Kudrawiec, M. Syperek, P. Poloczek, J. Misiewicz, R. H. Mari, M. Shafi, M. Henini, Y. Galvão Gobato, S. V. Novikov, J. Ibáñez,

- M. Schmidbauer, and S. I. Molina. Carrier localization in Ga-BiAs probed by photomodulated transmittance and photoluminescence. *Journal of Applied Physics*, **106**(2), 2009.
- [34] P. Ludewig, Z. L. Bushell, L. Nattermann, N. Knaub, W. Stolz, and K. Volz. Growth of Ga(AsBi) on GaAs by continuous flow MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, **396**:95–99, 2014.
- [35] M. Yoshimoto, S. Murata, Ak. Chayahara, Y. Horino, J. Saraie, and K. Oe. Metastable GaAsBi Alloy Grown by Molecular Beam Epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, **42**(10 B), 2003.
- [36] 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**(8):1–5, 2012.
- [37] X. Lu, D. A. Beaton, R. B. Lewis, T. Tiedje, and M. B. Whitwick. Effect of molecular beam epitaxy growth conditions on the Bi content of GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>. *Applied Physics Letters*, **92**(19):1–4, 2008.
- [38] 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**:56–61, 2016.
- [39] R. B. Lewis, D. A. Beaton, Xianfeng Lu, and T. Tiedje. GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> light emitting diodes. *Journal of Crystal Growth*, **311**(7):1872–1875, 2009.
- [40] P. K. Patil, E. Luna, Te. Matsuda, K. Yamada, K. Kamiya, F. Ishikawa, and S. Shimomura. GaAsBi/GaAs multi-quantum well LED grown by molecular beam epitaxy using a two-substrate-temperature technique. *Nanotechnology*, **28**(10):1–8, 2017.
- [41] I. P. Marko, S. R. Jin, K. Hild, Z. Batool, Z. L. Bushell, P. Ludewig, W. Stolz, K. Volz, R. Butkute, V. Pačebutas, A. Geizutis, A. Krotkus, and S. J. Sweeney. Properties of hybrid MOVPE/MBE grown GaAsBi/GaAs based near-infrared emitting quantum well lasers. *Semiconductor Science and Technology*, **30**(9), 2015.

- [42] R. Butkutė, A. Geižutis, V. Pačebutas, B. Čechavičius, V. Bukauskas, R. Kundrotas, P. Ludewig, K. Volz, and A. Krotkus. Multi-quantum well Ga(AsBi)/GaAs laser diodes with more than 6% of bismuth. *Electronics Letters*, **50**(16):1155–1157, 2014.
- [43] J. Liu, W. Pan, X. Wu, C. Cao, Y. Li, X. Chen, Y. Zhang, L. Wang, J. Yan, D. Zhang, Y. Song, J. Shao, and S. Wang. Electrically injected GaAsBi/GaAs single quantum well laser diodes. *AIP Advances*, **7**(11), 2017.
- [44] X. Liu, L. Wang, X. Fang, T. Zhou, B. Xiang, G. and Xiang, X. Chen, S. Hark, H. Liang, S. Wang, and Z. Zhang. Continuous wave operation of GaAsBi microdisk lasers at room temperature with large wavelengths ranging from 127 to 141  $\mu\text{m}$ . *Photonics Research*, **7**(5):508, 2019.
- [45] J. F. Geisz, R. M. France, K. L. Schulte, M. A. Steiner, A. G. Norman, H. L. Guthrey, M. R. Young, T. Song, and T. Moriarty. Six-junction III–V solar cells with 47.1% conversion efficiency under 143 Suns concentration. *Nature Energy*, **5**(4):326–335, 2020.
- [46] J. Li, A. Aierken, Y. Liu, Y. Zhuang, X. Yang, J. H. Mo, R. K. Fan, Q. Y. Chen, S. Y. Zhang, Y. M. Huang, and Q. Zhang. A Brief Review of High Efficiency III-V Solar Cells for Space Application. *Frontiers in Physics*, **8**:1–15, 2021.
- [47] J. F. Geisz, Sarah Kurtz, M. W. Wanlass, J. S. Ward, A. Duda, D. J. Friedman, J. M. Olson, W. E. McMahon, T. E. Moriarty, and J. T. Kiehl. High-efficiency GaInP/GaAs/InGaAs triple-junction solar cells grown inverted with a metamorphic bottom junction. *Applied Physics Letters*, **91**(2):1–4, 2007.
- [48] S. Kurtz, S. Johnston, and H. M. Branz. Capacitance-spectroscopy identification of a key defect in N-degraded GaInNAs solar cells. *Applied Physics Letters*, **86**(11):1–3, 2005.
- [49] M. Wiemer, V. Sabnis, and H. Yuen. Proc. SPIE 8108, High and Low Concentrator Systems for Solar Electric Applications VI. In *43.5% efficient lattice matched solar cells*, page 810804, 2011.



- [50] A. Muhammetgulyyev, O. Goksel Erbas, B. Kinaci, O. Donmez, Y. Gurkan Celebi, and A. Erol. Characterization of a GaAs/GaAsBi pin solar cell. *Semiconductor Science and Technology*, **34**(8), 2019.
- [51] D. Roy, D. P. Samajdar, and A. Biswas. Photovoltaic performance improvement of GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> nanowire solar cells in terms of light trapping capability and efficiency. *Solar Energy*, **221**:468–475, 2021.
- [52] R. Richards, F. Bastiman, C. J. Hunter, A. R. Mohmad, J. P.R. David, and N. Ekins-Daukes. GaAsBi MQWs for multi-junction photovoltaics. *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 303–305, 2013.
- [53] K. Bertulis, A. Krotkus, G. Aleksejenko, V. Pačebutas, R. Adomavičius, G. Molis, and S. Marcinkevičius. GaBiAs: A material for optoelectronic terahertz devices. *Applied Physics Letters*, **88**(20), 2006.
- [54] V. Pačebutas, A. Bičiūnas, K. Bertulis, and A. Krotkus. Optoelectronic terahertz radiation system based on femtosecond 1 um laser pulses and GaBiAs detector. *Electronics letters*, **44**(19), 2008.
- [55] V. Pačebutas, A. Bičiūnas, S. Balakauskas, A. Krotkus, G. Andriukaitis, D. Lorenc, A. Pugžlys, and A. Baltuška. Terahertz time-domain-spectroscopy system based on femtosecond Yb: fiber laser and GaBiAs photoconducting components. *Applied Physics Letters*, **97**(3):1–4, 2010.
- [56] A. Arlauskas, P. Svidovsky, K. Bertulis, R. Adomavičius, and A. Krotkus. GaAsBi photoconductive terahertz detector sensitivity at long excitation wavelengths. *Applied Physics Express*, **5**(2):8–11, 2012.
- [57] H. Hurst. Fabrication of GaAsBi Heterojunction Bipolar Transistors. *The 2011 NNIN REU Convocation Proceedings*, pages 66–67, 2011.

- [58] A. Janotti, Su Huai Wei, and S. B. Zhang. Theoretical study of the effects of isovalent coalloying of Bi and N in GaAs. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **65**(11):1–5, 2002.
- [59] Y. I. Mazur, V. G. Dorogan, L. Dias, D. Fan, M. Schmidbauer, M. E. Ware, Z. Y. Zhuchenko, S. S. Kurlov, G. G. Tarasov, S. Q. Yu, G. E. Marques, and G. J. Salamo. Luminescent properties of GaAsBi/GaAs double quantum well heterostructures. *Journal of Luminescence*, **188**:209–216, 2017.
- [60] B. Yan, Xi. Chen, Li. Zhu, W. Pan, L. Wang, L. Yue, X. Zhang, L. Han, F. Liu, S. Wang, and J. Shao. Bismuth-induced band-tail states in GaAsBi probed by photoluminescence. *Applied Physics Letters*, **114**(5), 2019.
- [61] C. Cetinkaya, E. Cokduygulular, F. Nutku, O. Donmez, J. Puustinen, J. Hilska, A. Erol, and M. Guina. Optical properties of n- and p-type modulation doped GaAsBi/AlGaAs quantum well structures. *Journal of Alloys and Compounds*, **739**:987–996, 2018.
- [62] D. Fan, P.C. Grant, S.-Q. Yu, V. G. Dorogan, X. Hu, Z. Zeng, C. Li, M. E. Hawkrige, Y.I. Benamara, M. and Mazur, G. J. Salamo, S. R. Johnson, and Z. M. Wang. MBE grown GaAsBi/GaAs double quantum well separate confinement heterostructures. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **31**(3):03C105, 2013.
- [63] H. Kim, Y. Guan, S. E. Babcock, T. F. Kuech, and L. J. Mawst. Characteristics of OMVPE grown GaAsBi QW lasers and impact of post-growth thermal annealing. *Journal of Applied Physics*, **123**(11), 2018.
- [64] 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> alloys. *Applied Physics Letters*, **95**(4):1–4, 2009.
- [65] S. Pūkienė, A. Jasinskas, V. Bukauskas, V. Agafonov, M. Kamauskas, A. Lukša, A. Bičiūnas, B. Čechavičius, A. Šetkus, and R. Butkutė. Electro-optical Characteristics of NIR Light Emitting Sources for High Resolution Sensing Systems. In *Frontiers in Optics 2020*, pages FM5C–1, 2020.

- [66] M. Masnadi-Shirazi, R. B. Lewis, V. Bahrami-Yekta, T. Tiedje, M. Chicoine, and P. Servati. Bandgap and optical absorption edge of GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> alloys with 0 < x < 17.8%. *Journal of Applied Physics*, **116**(22):0–8, 2014.
- [67] M. Usman, C. A. Broderick, Z. Batool, K. Hild, T. J.C. Hosea, S. J. Sweeney, and E. P. O'Reilly. Impact of alloy disorder on the band structure of compressively strained GaBi<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **87**(11):1–10, 2013.
- [68] T. B.O. Rockett, R. D. Richards, Y. Gu, F. Harun, Y. Liu, Z. Zhou, and J. P.R. David. Influence of growth conditions on the structural and opto-electronic quality of GaAsBi. *Journal of Crystal Growth*, **477**:139–143, 2017.
- [69] A. R. Mohmad, F. Bastiman, J. S. Ng, S. J. Sweeney, and J. P.R. David. Room temperature photoluminescence intensity enhancement in GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> alloys. *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, **9**(2):259–261, 2012.
- [70] P. G. Eliseev, P. Perlin, J. Lee, and M. Osiński. "Blue" temperature-induced shift and band-tail emission in InGaN-based light sources. *Applied Physics Letters*, **71**(5):569–571, 1997.
- [71] T. Wilson, N.P. Hylton, Y. Harada, P. Pearce, Di. Alonso-Álvarez, A. Mellor, R. D. Richards, J. P.R. David, and N. J. Ekins-Daukes. Assessing the Nature of the Distribution of Localised States in Bulk GaAsBi. *Scientific Reports*, **8**(1):1–10, 2018.
- [72] T. Schmidt, K. Lischka, and W. Zulehner. Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors. *Physical Review B*, **45**(16):8989–8994, 1992.
- [73] A. R. Adams. Band-Structure Engineering for Low-Threshold High-Efficiency Semiconductor Lasers. *Electronics Letters*, **22**(5):249–250, 1986.
- [74] S. J. Sweeney, A. F. Phillips, A. R. Adams, E. P. O'Reilly, and P. J.A. Thijs. The effect of temperature dependent processes on the performance of 1.5- $\mu$ m compressively strained InGaAs(P) MQW

- semiconductor diode lasers. *IEEE Photonics Technology Letters*, **10**(8):1076–1078, 1998.
- [75] R. Maspero, S. J. Sweeney, and Marian Florescu. Unfolding the band structure of GaAsBi. *Journal of Physics Condensed Matter*, **29**(7), 2017.
- [76] V. Karpus, R. Norkus, R. Butkutė, S. Stanionytė, B. Čechavičius, and A. Krotkus. THz-excitation spectroscopy technique for band-offset determination. *Optics Express*, **26**(26):33807, 2018.
- [77] N. A. Riordan, C. Gogineni, S. R. Johnson, X. Lu, T. Tiedje, D. Ding, Y. H. Zhang, K. Fritz, R. and Kolata, S. Chatterjee, K. Volz, and S. W. Koch. Temperature and pump power dependent photoluminescence characterization of MBE grown GaAsBi on GaAs. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **23**(10):1799–1804, 2012.
- [78] J. Feldmann, G. Peter, E. O. Göbel, K. Leo, H. J. Polland, K. Ploog, K. Fujiwara, and T. Nakayama. Carrier trapping in single quantum wells with different confinement structures. *Applied Physics Letters*, **51**(4):226–228, 1987.
- [79] E. O. Gobel, J. Feldmann, and G. Peter. Non-equilibrium carrier kinetics in quantum wells. *Journal of Modern Optics*, **35**(12):1965–1977, 1988.
- [80] L. Brey, N. F. Johnson, and B. I. Halperin. Optical and magneto-optical absorption in parabolic quantum wells. *Physical Review B*, **40**(15):10647–10649, 1989.
- [81] J. Ulrich, R. Zobl, K. Unterrainer, G. Strasser, E. Gornik, K. D. Maranowski, and A. C. Gossard. Temperature dependence of far-infrared electroluminescence in parabolic quantum wells. *Applied Physics Letters*, **74**(21):3158–3160, 1999.
- [82] H. Dakhlaoui. Tunability of the optical absorption and refractive index changes in step-like and parabolic quantum wells under external electric field. *Optik*, **168**:416–423, 2018.

- [83] M. Karaliūnas, A. Udal, and G. Valušis. Depopulation mechanism for incoherent terahertz source - THz torch - based on GaAsBi/GaAs quantum well in GaAs/AlGaAs parabolic quantum well. *Lithuanian Journal of Physics*, **60**(2):113–124, 2020.
- [84] R. C. Miller, A. C. Gossard, D. A. Kleinman, and O. Munteanu. Parabolic quantum wells with the GaAs-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As system. *Physical Review B*, **29**(6):3740–3743, 1984.
- [85] R. F. Kopf, M. H. Herman, M. Lamont Schnoes, A. P. Perley, G. Livescu, and M. Ohring. Band offset determination in analog graded parabolic and triangular quantum wells of GaAs/AlGaAs and GaInAs/AlInAs. *Journal of Applied Physics*, **71**(10):5004–5011, 1992.
- [86] W. Q. Chen. Inverse parabolic quantum wells grown by MBE using digital and analog techniques. *Physical Review B*, **48**(19):264–268, 1993.
- [87] S. Pūkienė, M. Karaliūnas, A. Jasinskas, E. Dudutienė, B. Čechavičius, J. Devenson, R. Butkutė, A. Udal, and G. Valušis. Enhancement of photoluminescence of GaAsBi quantum wells by parabolic design of AlGaAs barriers. *Nanotechnology*, **30**(45):1–11, 2019.
- [88] M. Karaliūnas, E. Dudutienė, A. Čerškus, Ju. Pagalys, Si. Pūkienė, A. Udal, R. Butkutė, and G. Valušis. High precision parabolic quantum wells grown using pulsed analog alloy grading technique: Photoluminescence probing and fractional-dimensional space approach. *Journal of Luminescence*, **239**, 2021.
- [89] M. A. Pinault and E. Tournié. On the origin of carrier localization in Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N<sub>y</sub>As<sub>1-y</sub>/GaAs quantum wells. *Applied Physics Letters*, **78**(11):1562–1564, 2001.
- [90] E. Kuokstis, J. Zhang, M. Y. Ryu, J. W. Yang, G. Simin, M. Asif Khan, R. Gaska, and M. S. Shur. Localization of carriers and polarization effects in quaternary AlInGaN multiple quantum wells. *Applied Physics Letters*, **79**(26):4375–4377, 2001.

- [91] M. Karaliunas, E. Kuokstis, S. Y. Ting, J. J. Huang, and C. C. Yang. Temperature dependent double blueshift of photoluminescence peak position in MgZnO epitaxial layers. *Journal of Applied Physics*, **116**(12), 2014.
- [92] H. S. Kang, J. S. Kang, J. W. Kim, and S. Y. Lee. Annealing effect on the property of ultraviolet and green emissions of ZnO thin films. *Journal of Applied Physics*, **95**(3):1246–1250, 2004.
- [93] E. Tournié and M. A. Pinaultá. Mechanisms affecting the photoluminescence spectra of GaInNAs after post-growth annealing. *Applied Physics Letters*, **80**(22):4148–4150, 2002.
- [94] J. I. Kim, J. Kim, J. Lee, D. R. Jung, H. Kim, H. Choi, S. Lee, S. Byun, S. Kang, and B. Park. Photoluminescence enhancement in CdS quantum dots by thermal annealing. *Nanoscale Research Letters*, **7**:1–7, 2012.
- [95] Y. Mao, X. Mao, Ho. Zhao, N. Zhang, X. Shi, and J. Yuan. Enhancement of photoluminescence efficiency in GeSe ultrathin slab by thermal treatment and annealing: experiment and first-principles molecular dynamics simulations. *Scientific Reports*, **8**(1):1–9, 2018.
- [96] S. J. Xu, X. C. Wang, S. J. Chua, C. H. Wang, W. J. Fan, J. Jiang, and X. G. Xie. Effects of rapid thermal annealing on structure and luminescence of self-assembled InAs/GaAs quantum dots. *Applied Physics Letters*, **72**(25):3335–3337, 1998.
- [97] J. F. Rodrigo, D. L. Sales, M. Shafi, M. Henini, L. Turyanska, S. Novikov, and S. I. Molina. Effect of annealing on the structural and optical properties of (311)B GaAsBi layers. *Applied Surface Science*, **256**(18):5688–5690, 2010.
- [98] B. Čechavičius, R. Adomavičius, A. Koroliov, and A. Krotkus. Thermal annealing effect on photoexcited carrier dynamics in GaBi<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>. *Semiconductor Science and Technology*, **26**(8), 2011.
- [99] P. C. Grant, D. Fan, A. Mosleh, S.-Q. Yu, V. G. Dorogan, M. E. Hawkrige, Y.I. Mazur, M. Benamara, G. J. Salamo, and S. R.

- Johnson. Rapid thermal annealing effect on GaAsBi/GaAs single quantum wells grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **32**(2):02C119, 2014.
- [100] H. Makhloufi, P. Boonpeng, S. Mazzucato, J. Nicolai, A. Arnoult, T. Hungria, G. Lacoste, C. Gatel, A. Ponchet, H. Carrère, X. Marie, and C. Fontaine. Molecular beam epitaxy and properties of GaAsBi/GaAs quantum wells grown by molecular beam epitaxy: effect of thermal annealing. *Nanoscale Research Letters*, **9**:1–5, 2014.
- [101] R. Butkutė, K. Stašys, V. Pačebutas, B. Čechavičius, R. Kondrotas, A. Geižutis, and A. Krotkus. Bismuth quantum dots and strong infrared photoluminescence in migration-enhanced epitaxy grown GaAsBi-based structures. *Optical and Quantum Electronics*, **47**(4):873–882, 2015.
- [102] M. Wu, E. Luna, J. Puustinen, M. Guina, and A. Trampert. Formation and phase transformation of Bi-containing QD-like clusters in annealed GaAsBi. *Nanotechnology*, **25**(20), 2014.
- [103] R. Butkutė, G. Niaura, E. Pozingytė, B. Čechavičius, Al. Selskis, M. Skapas, V. Karpus, and A. Krotkus. Bismuth Quantum Dots in Annealed GaAsBi/AlAs Quantum Wells. *Nanoscale Research Letters*, **12**, 2017.
- [104] V. Pačebutas, R. Butkutė, B. Čechavičius, S. Stanionytė, E. Pozingytė, M. Skapas, A. Selskis, A. Geižutis, and Ar. Krotkus. Bismides: 2D structures and quantum dots. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **50**(36), 2017.
- [105] G. Feng, M. Yoshimoto, K. Oe, A. Chayahara, and Y. Horino. New III-V semiconductor InGaAsBi alloy grown by molecular beam epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, **44**(37-41), 2005.
- [106] M. Skapas, S. Stanionytė, T. Paulauskas, and R. Butkutė. HR-TEM Study of Size-Controlled Bi Quantum Dots in Annealed GaAsBi/AlAs Multiple Quantum Well Structure. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, **256**(5):2–7, 2019.

- [107] G. E. Smith, G. A. Baraff, and J. M. Rowell. Effective  $g$  factor of electrons and holes in bismuth. *Physical Review*, **135**(4A), 1964.
- [108] A. G. Williams. Alfvén-Wave Propagation in Solid-State Plasmas. I. Bismuth. *Physical Review*, **139**(3A):A771–A778, 1965.
- [109] P. Omaggio, J. R. Meyer, J., and A. Hoffman, C. Magneto-optical determination of the T-point energy gap in bismuth. *Physical Review B*, **48**(15):439–442, 1993.
- [110] Y. F. Ogrin, V. N. Lutskii, and V. A. Elinson. Observation of quantum size effects in thin bismuth films. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, **3**:71, 1966.
- [111] C. A. Broderick, M. Usman, S. J. Sweeney, and E. P. O’Reilly. Band engineering in dilute nitride and bismide semiconductor lasers. *Semiconductor Science and Technology*, **27**(9), 2012.
- [112] I. P. Marko, C. A. Broderick, S. Jin, P. Ludewig, W. Stolz, K. Volz, J. M. Rorison, E. P. O’Reilly, and S. J. Sweeney. Optical gain in GaAsBi/GaAs quantum well diode lasers. *Scientific Reports*, **6**:1–10, 2016.
- [113] B. Fluegel, R. N. Kini, A. J. Ptak, D. Beaton, K. Alberi, and A. Mascarenhas. Shubnikov-de Haas measurement of electron effective mass in GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>. *Applied Physics Letters*, **99**(16):2009–2012, 2011.



## 10. CURRICULUM VITAE

### **Apie autorę**

Evelina Dudutienė gimė 1990 metais. 2009 metais baigė Klaipėdos „Vėtrungės“ gimnaziją. 2013 metais baigė Fizikos bakalauro programą Vilniaus universiteto Fizikos fakultete. 2016 metais baigė Aplinkos ir Cheminės Fizikos magistro programą Vilniaus universiteto Fizikos fakultete. 2016 metais pradėjo doktorantūros studijas Fizinių ir Technologijos Mokslų Centre.

### **About the author**

Evelina Dudutienė was born in 1990. In 2009 she graduated from "Vėtrungė" gymnasium in Klaipėda. In 2013 she received her bachelor degree in Physics at Faculty of Physics, Vilnius University. In 2016 she received her master degree in Environmental and Chemical Physics at Faculty of Physics, Vilnius University. In the 2016 she started doctoral studies in Center for Physical Sciences and Technology.

## 11. PUBLIKACIJOS

Pagrindiniai rezultatai buvo atspausdinti 5 mokslinėse publikacijose. Dalis publikacijų buvo paruoštos autorės mergautine pavarde (E. Pozingytė).

- P1 R. Butkutė, G. Niaura, **E. Pozingytė**, B. Čechavičius, A. Selskis, M. Skapas, V. Karpus, A. Krotkus, Bismuth quantum dots in annealed GaAsBi/AlAs quantum wells, *Nanoscale Research Letters*, **12**, 436 (2017)
- P2 V. Pačebutas, R. Butkutė, B. Čechavičius, S. Stanionytė, **E. Pozingytė**, M. Skapas, A. Selskis, A. Geižutis, A. Krotkus, Bismides: 2D structures and quantum dots, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **50**(36) 364002 (2017)
- P3 S. Pūkienė, M. Karaliūnas, A. Jasinskas, **E. Dudutienė**, B. Čechavičius, J. Devenson, R. Butkutė, A. Udal, G. Valušis, Enhancement of photoluminescence of GaAsBi quantum wells by parabolic design of AlGaAs barriers, *Nanotechnology*, **30** 455001 (2019)
- P4 **E. Dudutienė**, A. Jasinskas, B. Čechavičius, R. Nedzinskas, M. Jokubauskaitė, A. Bičiūnas, V. Bukauskas, G. Valušis, R. Butkutė, Photoluminescence properties of GaAsBi single quantum wells with 10%, *Lithuanian Journal of Physics*, **61**(2), 142 – 150 (2021)
- P5 M. Karaliūnas, **E. Dudutienė**, A. Čerškus, J. Pagalys, S. Pūkienė, A. Udal R. Butkutė, G. Valušis, High precision parabolic quantum wells grown using pulsed analog alloy grading technique: Photoluminescence probing and fractional-dimensional space approach, *Journal of Luminescence*, **239**, 118321 (2021)

# UŽRAŠAMS

Vilniaus universiteto leidykla  
Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-10222 Vilnius  
El. p. [info@leidykla.vu.lt](mailto:info@leidykla.vu.lt),  
[www.leidykla.vu.lt](http://www.leidykla.vu.lt)  
[bookshop.vu.lt](http://bookshop.vu.lt), [journals.vu.lt](http://journals.vu.lt)  
Tiražas 20 egz.