

**СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ “СВ. КЛ. ОХРИДСКИ”
ФИЗИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ
КАТЕДРА ФИЗИКА НА КОНДЕНЗИРАНАТА МАТЕРИЯ И
МИКРОЕЛЕКТРОНИКА**

Доц. Д-р Веселин Тодоров Дончев

**Повърхностна фотоволтаична спектроскопия
на полупроводникови оптоелектронни
материали и наноструктури**

АВТОРЕФЕРАТ

**на дисертация за получаване на научната степен
“Доктор на науките”**

**Професионално направление
4.1 “Физически науки”**

София, 2022

Дисертационният труд е обсъден и насрочен за защита от катедрения съвет на катедра „Физика на Кондензираната Материя и Микроелектроника“, Физически факултет при СУ „Св. кл. Охридски“ състоял се на 06.07.2022 година.

СЪДЪРЖАНИЕ

Увод.....	1
Глава 1. Основна информация.....	4
Глава 2. Експериментални апаратура и методи.....	5
2.1. Експериментална установка и измервателни процедури за SPS в режим на работа MIS.....	5
2.2. Предимства от използването на SPV фазовите спектри.....	9
2.2.1. Оригинални подходи относно фазата на SPV.....	9
2.2.2. Векторен модел за представяне на SPV сигнала.....	14
2.3. Заключение.....	16
Глава 3. SPS на наноструктури за оптоелектронни приложения.....	17
3.1. AlAs/GaAs свръхрешетки (CP) с GaAs вградени квантови ями (ВКЯ).....	17
3.1.1. AlAs/GaAs свръхрешетки с две вградени квантови ями от GaAs (образци тип B).....	18
3.1.2. AlAs/GaAs свръхрешетки с една вградена квантова яма от GaAs (образци тип A).....	21
3.1.2.1. Образци израстнати върху подложки от n-GaAs.....	22
3.1.2.2. Образци израстнати върху подложки от полуизолиращ GaAs.....	23
3.1.3. Механизми на излъчвателна рекомбинация в квантовите ями от GaAs, вградени в AlAs/GaAs свръхрешетки.....	25
3.1.4. Заключение.....	28
3.2. Интердифузни InAs/InGaAlAs структури с квантови чертички-в-квантови ями за излъчватели на светлина.....	29
3.2.1. Структури, подложени на размиване на интерфейсите чрез бързо термично отгряване.....	29
3.2.2. Структури, подложени на размиване на интерфейсите чрез бомбардиране с азотни йони.....	33
3.2.3. Заключение.....	36
3.3. Структури с InAs квантови точки-в-квантови ями за инфрочервени фотодетектори.....	37

3.3.1. Експериментални детайли.....	37
3.3.2. Резултати и дискусия.....	38
3.3.2.1. Серия СМ-КТ (суб-монослойни КТ).....	38
3.3.2.2. Серия СК-КТ (Странски-Кръстанов КТ).....	41
3.3.3. Заключение.....	45
3.4. Многослойни структури с InP/GaAs тип-II квантови точки.....	45
3.4.1. Експериментални детайли.....	46
3.4.2. Резултати и дискусия.....	47
3.4.3. Заключение.....	52
Глава 4. SPS на материали за фотоволтаиката.....	53
4.1. Силициевы наножички, приготвени чрез химическо ецване подпомогнато от метал.....	53
4.1.1. Експериментални детайли.....	53
4.1.2. SPS измервания със силен фотонен поток.....	55
4.1.3. SPS измервания със слаб фотонен поток.....	57
4.1.4. Заключение.....	59
4.2. Разредени нитриди на основата на GaAs.....	60
4.2.1. Подробности за кристалния растеж с течна епитаксия.....	61
4.2.2. Слоеви от GaAsN и InGaAsN. Ефектът на индия.....	61
4.2.3. Слоеви от InGaAsN и InGaAsSbN. Ефектът на антимона.....	64
4.2.4. GaAsSbN слоеви и структури на слънчеви клетки.....	67
4.2.4.1. Единични слоеви от GaAsSbN.....	67
4.2.4.2. Структури на слънчеви клетки на основата на GaAsSbN.....	69
4.2.5. Заключение.....	72
Основни резултати и приноси.....	74
Списък на публикациите, включени в дисертацията.....	78
Благодарности.....	82
Цитирана литература.....	83

Увод

Прогресът в полупроводниковите оптоелектронни материали е един от основните фактори за бързото развитие на полупроводниковата оптоелектроника. Развитието на нанотехнологиите заедно с дълбокото разбиране на физическите процеси и новите концепции за устройства доведоха до появата на различни полупроводникови квантови хетероструктури, които се използват все по-често при производството на излъчватели и детектори на светлина с подобрени параметри и качествено нови функционалности [1]. Въпреки многобройните постижения, изследванията на такива наноструктури продължават, като се търсят нови комбинации от материали и по-сложни интегрирани системи с намалени размери и консумация на енергия и повишени функционалност и енергийна ефективност. В същото време тези сложни наноструктури позволяват изследването на различни явления, интересни за фундаменталната нанофизика.

Фотоволтаиката (ФВ) е ключова оптоелектронна технология за доставяне на електроенергия в достатъчни количества, на достъпна цена и по устойчив начин. Въпреки че надеждни фотоволтаични системи на основат на Si са налични в търговската мрежа и се прилагат широко, в процес на задълбочено търсене и развитие са нови фотоволтаични материали и архитектури. Целта е те да проправят пътя за следващото поколение фотоволтаични устройства, които трябва да надхвърлят границата на ефективност на Shockley-Queisser (~33 %) и да се превърнат в основен източник на устойчива енергия. Комбинирането на два или повече p-n прехода с допълващи се спектри на абсорбция води до така наречените многопреходни слънчеви клетки, за които се очаква да превъзхождат устройствата с един p-n преход. Комбинацията от забранените зони на материалите в отделните p-n преходи и кристалното качество са ключови фактори за по-нататъшни подобрения в цялостната ефективност на слънчевата клетка. В тази връзка през последните две десетилетия има голям интерес към т.нар. разредени нитриди III-V-N. Тяхното предимство пред другите материали е възможността да се регулира ширината на забранената зона около 1 eV, като същевременно се поддържа приблизително решетъчно съгласуване с GaAs подложка.

Независимо от това, все още има нерешени проблеми, свързани с рекомбинация, подпомагана от уловки и къси дължини на дифузия на неосновните токоносители.

Успешното проектиране и производство на сложни оптоелектронни материали и наноструктури с необходимите свойства и качество се нуждаят от обратната връзка, получена чрез различни подходящи техники за характеризиране. Повърхностната фотоволтаична спектроскопия (surface photovoltage spectroscopy, SPS), която се основава на анализиране на индуцираните от осветяване промени в повърхностния потенциал, наричани повърхностно фотонапрежение (surface photovoltage, SPV), заема специално място, тъй като предлага редица предимства пред други техники за характеризиране [2]. Тъй като SPV възниква от пространственото разделяне на фотогенерираните електрони и дупки, анализът на резултатите предоставя информация както за свойствата на оптично поглъщане, така и за транспортните свойства на носителите на заряд в полупроводниковия образец. По този начин SPS дава повече информация в сравнение с оптичната абсорбционна спектроскопия и за разлика от последната може да се приложи към структури, отложени върху непрозрачни подложки, което чест случай при наноструктурите. В сравнение с фотолуминесценцията (ФЛ), която детектира излъчвателните оптични преходи с най-ниски енергии, SPS предоставя информация за електронните преходи както между основните, така и между възбудените състояния. Методът е безконтактен и неразрушителен и може да се извършва *in situ* и *ex-situ*. Характеризира се с висока чувствителност [2,3], която позволява получаване на информация за повърхността, интерфейса и обемните свойства дори при работа при стайна температура. Изучаването на SPV започва в началото на 50-те години на миналия век. През годините SPS непрекъснато се развива по отношение на експерименталните инструменти и методи и алгоритмите за анализ на данните. Въпреки това все още има нерешени въпроси относно задълбочената и коректна интерпретация на данните и приложението на метода към сложни наноструктури.

Изследванията, представени в дисертацията, са посветени на

някои нерешени въпроси, свързани с SPS, и приложението на този метод за изследване на полупроводникови наноструктури и обменни материали, перспективни за оптоелектронни и фотоволтаични приложения. Целите на дисертационния труд могат да бъдат групирани в три направления:

- проектиране, изграждане и подобряване на експериментална установка и измервателна процедурата за SPS;
- разработване на нови подходи за извличане на информация от SPV спектрите;
- прилагането на разработените установка и методика при изследване на оптоелектронни материали и наноструктури.

Дисертацията включва увод, 4 глави, 85 фигури, 5 таблици, основни резултати и приноси, списък на публикациите, включени в дисертационния труд и библиографска справка с литературни източници.

Глава 1 дава основна информация за полупроводниковите наноструктури, разредените нитриди на базата на GaAs и метода SPS. Глава 2 описва експерименталните детайли на SPS в режим на работа с нахъсана светлина, известен още като *метал-изолатор-полупроводник* (MIS) [2]. Представени са също така процедурата за измерване и разработената методология за извличане на информация от SPV спектрите. Специално внимание е отделено на полезната информация, която може да се извлече от анализа на спектъра на SPV фазата като е подчертана необходимостта от паралелен анализ на SPV амплитудата и SPV фазата. Глава 3 представя SPS изследванията на четири типа полупроводникови наноструктури, предназначени за оптоелектронни приложения: i) AlAs/GaAs свръхрешетки с вградени квантови ями от GaAs; ii) интердифузни InAs/InGaAlAs структури с квантови точки-в-квантови ями за излъчватели на светлина; iii) Структури с InAs квантови точки-в-квантови ями за инфрачервени фотодетектори и iv) многослойни структури с InP/GaAs тип-II квантови точки. Глава 4 е посветена на изследванията с SPS на фотоволтаични материали: i) Si наножички за редуциране на отражението от предната повърхност на слънчеви клетки и ii) слоеве от разредени нитриди на основата на GaAs за използване в многопреходни слънчеви клетки.

Глава 1. Основна информация

Основна информация за полупроводниковите наноструктури е представена с раздел 1.1, като са подчертани техните уникални свойства, водещи до различни приложения в оптоелектронни и електронни устройства с подобрени параметри и качествено нови функционалности. Включва също кратък преглед на SPS изследванията на наноструктури в исторически план.

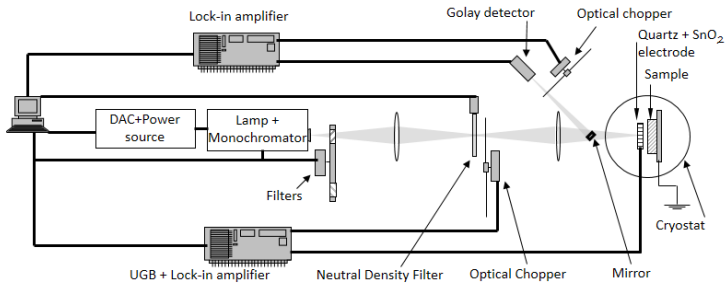
В раздел 1.2 е направен преглед на разредените нитриди на основата на GaAs, които се разглеждат в дисертационния труд, а именно GaAsN, InGaAs(Sb)N и GaAsSbN. Представени са техните основни свойства и приложения в многопреходни слънчеви клетки. Изтъкват се проблемите, свързани с епитаксиалния растеж на дебели слоеве, поспециално чрез епитаксия от течна фаза (liquid phase epitaxy, LPE). Подчертава се, че SPS рядко се използва при изследването на такива материали, както и че съществуват малко публикации за разредени нитриди, получени чрез LPE.

Раздел 1.3 описва основните принципи на генериране на SPV, като набляга на двата етапа на този процес, а именно i) оптично генериране на свободни носители и ii) тяхното разделяне в пространството. SPS техниката е приложима също за изследване на процесите на генериране и преразпределение на носители в близост до вътрешни интерфейси, тъй като индуцираните от осветяването промени на интерфейсия потенциал се разпространяват до повърхността на образеца, където се детектират като SPV сигнали. Накратко са разгледани основните експериментални методи, използвани за измерване на SPV – техниката на Келвиновата сонда и режима на работа метал-изолатор-полупроводник. Тази глава завършва с описание на приложението на SPS за оценка на дифузионната дължина на неосновните носители в полупроводникови материали.

Глава 2. Експериментална апаратура и методи

2.1. Експериментална установка и измервателни процедури за SPS в режим на работа MIS

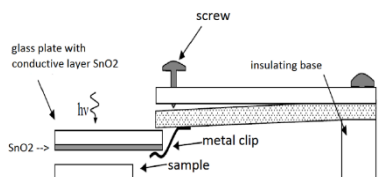
Експерименталната установка за повърхностна фотоволтаична спектроскопия в режим на работа MIS е разработена и усъвършенствана през годините под ръководството на автора на няколко дипломанти и докторанти.



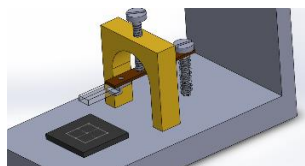
Фигура 2.1. Схема на експерименталната установка за SPS.

Фигура 2.1 представя схема на експерименталната установка. Повърхността на образеца се осветява през полупрозрачен електрод с помощта на 250W халогенна лампа волфрамова жичка заедно с 0.22m SPEX решетъчен монохроматор, филтри за отрязване на дифракцията от по-висок порядък и механичен оптичен прекъсвач (PTI OC4000 или 300CD). За измерване на амплитудата и фазата на SPV сигнала се използва двуканален синхронен усилвател (Lock-in) SR830. Сканирането е от големи към малки дължини на вълната, като плътността на фотонния поток Φ се поддържа постоянна за всяка дължина на вълната. За тази цел част от светлината се отклонява с малко огледало през втори оптичен прекъсвач (8 Hz) към Golay детектор (Oriell IR50), който има плосък спектър. Сигналът от детектора се подава към

синхронен усилвател (Brookdeal 9530). Тази обратна връзка се използва за регулиране на позицията на сив филтър с градуирана оптична плътност на пътя на светлината. По този начин се постига контрол в квази-реално време на плътността на фотонния поток за всяка дължина на вълната с точност от около 1 %. За спектралната област 800 - 1800 nm използваме решетка с 600 gr/mm, оптимизирана за 1000 nm (дисперсия 8 nm/mm), докато за областта 450 – 900 nm решетката е с 1200 gr/mm, оптимизирана за 500 nm (дисперсия 4 nm/mm). Монохроматорът е оборудван със серия от процеци от 0.25 mm до 5 mm, които се използват за постигане на дадена спектрална разделителна способност и регулиране на интензитета на светлината в определен диапазон.



Фигура 2.2. Схема на образеца и държача на сондата, използвани в криостата.



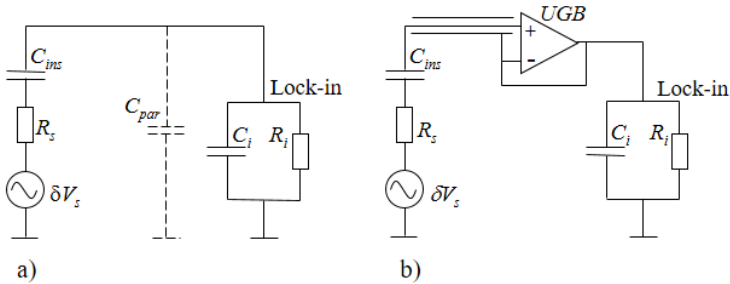
Фигура 2.3. Схема на образеца и държача на сондата, използвани извън криостата.

Образецът е монтиран върху заземена медна платформа. Полупрозрачният електрод (наричан по-нататък сонда) е SnO_2 филм, отложен върху долната страна на кварцовото стъкло. Неговото оптично пропускане е постоянно в работния диапазон от дължини на вълните без интерференчни ефекти. Има две устройства за фиксиране и регулиране на сондата към образеца. Първото (Фиг. 2.2.) се използва в оптичен криостат Leybold-Heraeus с непрекъснат поток (65 – 300K), а второто (фиг. 2.3.) – извън криостата. И в двата случая, с помощта на винт рамото, което държи сондата, може да се огъне надолу, за да я притисне внимателно към образеца. В някои случаи между образеца и сондата се поставя лист слюда (обикновено 15-25 μm). Второто устройство

осигурява по-добър контрол на височината и ъгъла на сондата спрямо пробата и позволява по-лесна и бърза смяна на проби до $10 \times 20 \text{ mm}^2$.

Фигура 2.4 (а) показва еквивалентната верига на измервателната схема, която действа като делител на напрежение. Пренебрегвайки C_{par} е лесно да се покаже, че коефициентът на предаване на напрежението, дефиниран като съотношението между измерената δV_{meas} и истинската стойност δV на SPV, се дава от израза (2.1):

$$k = \frac{\delta V_{meas}}{\delta V_s} = \frac{1}{\left(1 + \frac{R_s}{R_i} + \frac{C_i}{C_{ins}}\right) + j\left(\omega C_i R_s - \frac{1}{\omega C_{ins} R_i}\right)} \quad (2.1.)$$



Фигура 2.4. Еквивалентна верига на измервателната схема в MIS режим: а) и б) са съответно със и без повторител на напрежение (UGB). Образецът е представен като източник на променливо напрежение със съпротивление R_s , C_{ins} – капацитет на MIS структурата, C_{par} – паразитен капацитет на кабелите, C_i , R_i – входен капацитет и входно съпротивление на измерителя [4].

Вижда се, че δV_{meas} е по-близо до δV_s ако са изпълнени следните неравенства: $R_i \gg R_s$; $C_{ins} \gg C_i$; $(R_i C_{ins})^{-1} \ll \omega \ll (R_s C_i)^{-1}$. Първите две

определят амплитудата на k , а последното - честотната област, в която комплексната част на (2.1.) не влияе на амплитудата, нито на фазата на измервания сигнал. Паразитният капацитет C_{par} се добавя към C_i и по този начин има отрицателен ефект както върху амплитудните, така и върху честотните характеристики на k . За да се реши този проблем, SPV сигналът от сондата спрямо земя се подава на повторител на напрежение, имащ висок входен импеданс и усилване единица (UGB) с операционен усилвател LF356. В допълнение, уплетката и жилото на кабела, носещ SPV сигнала, се поддържат при един и същ потенциал, за да се намали ефектът на кабелния капацитет. За тази цел уплетката на кабела е електрически свързана към изхода на UGB (виж Фиг.2.4 (b)).

Коефициентът на предаване на напрежението на електрическата верига $|k|$ се измерва по следния начин. Задният контакт на образеца се разкача от земя и между него и земя се прилага външно променливо напрежение с известна стойност, като в същото време MIS кондензатора се държи на тъмно. По този начин фотонапрежението се заменя от известното напрежение на източника. При това положение $|k|$ е равно на съотношението между напрежението, измерено от веригата, и известното външно напрежение. Типични стойности са между 0.3 и 0.4 когато се използва слюда между сондата и образеца.

За да се изследва правилно фазовото закъснение на SPV спрямо възбуждащата светлина, е необходимо да се отчетат, или елиминират възможните фазови отмествания между i) реалното SPV и напрежението, измерено от синхронния усилвател и ii) модулацията на светлината и опорния сигнал, генериран от оптичния прекъсвач. Първият проблем се решава при определяне на коефициента на предаване на напрежението чрез записване на фазовото закъснение на измереното напрежение спрямо това на известното външно напрежение. За честотите, използвани в дисертацията, това забавяне в повечето случаи беше незначително. За да се реши вторият проблем, на мястото на образеца се позиционира бърз фотодетектор и измереното фазово забавяне се записва. То се елиминира чрез фазово отместване на опорния сигнал посредством вградена функция на драйвера на оптичния прекъсвач РТІ ОС4000, или чрез настройка на тази фазова стойност на

SR830 синхронния усилвател. Процедурите за премахване на нежелани фазови отмествания позволяват да се дефинира нулевата стойност на SPV фазата - това е фазата на възбуждащата светлина. По този начин всички ненулеви фазови стойности, наблюдавани в експеримента, се приписват на процеси, протичащи в изследвания образец, което позволява да се правят заключения за техния произход и кинетика.

SPV измерванията, представени в дисертацията, са извършени при стайна температура (освен ако не е посочено друго) с нормално падаща светлина и постоянна плътност на фотонния поток (между $\times 10^{13}$ и $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ в зависимост от конкретния случай) сканирайки от големи към малки дължини на вълната.

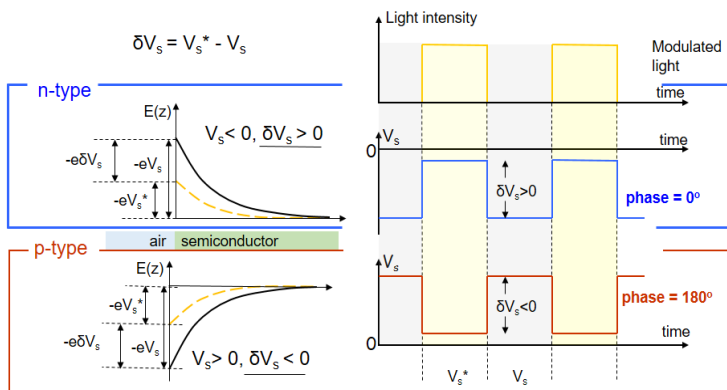
2.2. Предимства от използването на SPV фазовите спектри

2.2.1. Оригинални подходи относно фазата на SPV

Широко прието е, че амплитудата на SPV емулира спектъра на коефициента на оптично поглъщане, $\alpha(h\nu)$. От друга страна, фазата на SPV беше обект на относително по-малко изследвания [5–7]. SPV фазови спектри бяха рядко съобщавани и се разглеждаха главно относителните промени на фазата при определени критични дължини на вълната, без да се дефинира нулева стойността на фазата [5–7].

Първи оригинален подход. Фазата φ на SPV сигнала, съответстваща на единичен процес на генериране на SPV, е свързана с посоката на огъване на енергетичните зони на мястото, където сигналът се генерира.

Това е илюстрирано на Фиг. 2.5. за случая, когато огъването на зоните намалява при осветяване, което е най-често срещаният случай. За огъване нагоре повърхностният потенциал $V_s < 0$, следователно неговата промяна при осветяване е $\delta V_s > 0$, докато за огъване надолу е вярно обратното: $V_s > 0$, $\delta V_s < 0$. В идеалния случай на много бързи процеси на генериране, преразпределение и рекомбинация на носители, които не въвеждат никакво фазово забавяне на SPV сигнала, SPV фазата, измерена спрямо светлинното възбуждане, би била нула за огъване нагоре ($\delta V_s > 0$) и 180° за огъване на надолу ($\delta V_s < 0$).



Фигура 2.5. Отляво: огъване на ръба на проводимата зона на повърхността на тъмно (плътни линии) и при осветяване (пунктирани линии) в полупроводници n-тип и p-тип при обеднение; Вдясно: Повърхностният потенциал като функция от времето в случай на полупроводници от n-тип и p-тип сравнен с импулсите на светлинно възбуждане в идеалния случай, когато не съществува фазово забавяне [4].

В реалния случай, поради забавяне на сигнала спрямо светлинното възбуждане, SPV фазата е в IV-ти квадрант при огъване на зоните нагоре и във II-ри квадрант при огъване надолу. С други думи, фазата е в IV-ти квадрант (II-ри квадрант), когато фотогенерираните електрони се движат към обема (повърхността), а дупките се движат към повърхността (обема). Следователно фазовото закъснение, $\Delta\varphi$ се изчислява като $\Delta\varphi = |\varphi|$ при огъване нагоре и $\Delta\varphi = 180^\circ - \varphi$ при огъване надолу, където φ е измерената стойност на фазова. Препоръчва се да се разглежда фазовият спектър на SPV, а не само стойността на фазата при една дължина на вълната. При сканиране от ниски към високи енергии $h\nu$, включването на оптичните преходи зона-зона обикновено води до сравнително бърз SPV процес с голяма амплитуда. В резултат на това φ

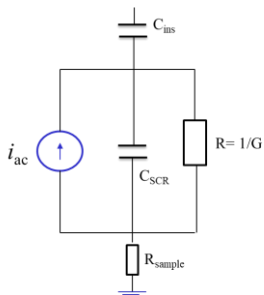
се променя към $\pm 0^\circ$ в случай на огъване на зоните нагоре и към $\pm 180^\circ$ в случай на огъване надолу. И в двата случая фазовото закъснение $\Delta\varphi$ намалява.

Описаното по-горе може да се използва за определяне типа на изследвания полупроводник. Наистина, повечето полупроводникови повърхности при равновесие са или в обеднение, или в инверсия, което означава, че огъването на зоните на повърхността е нагоре (надолу) за полупроводник n-тип (p-тип). Следователно, скок във фазовия спектър свързан с включването на преходи зона-зона, който приближава фазата към $\pm 0^\circ$ ($\pm 180^\circ$), ще показва полупроводник от n-тип (p-тип). Ограничение на този подход възниква в случай на слабо огъване на зоните, при който в измервания SPV сигнал доминира ефектът на Demer, свързан с различната подвижност на електрони и дупки. В този случай, ако електроните дифундират по-бързо (по-бавно) от дупките, SPV фазата е в IV-ти (II-ри) квадрант. Друг момент, който трябва да имате предвид, е, че в повърхности с акумулация на основни носители огъването на зоните е противоположно на обсъденото по-горе и квадрантите на SPV фазата ще бъдат разменени.

Вторият оригинален подход се отнася за връзката между SPV фазата и скоростта на генерация на свободни носители $\beta\alpha(h\nu)\Phi$ (β е квантовата ефективност). Доколкото ни е известно, все още не са докладвани числени изследвания, нито аналитични изрази, описващи зависимостта на φ от $\alpha(h\nu)$ и/или Φ . По-долу е представена качествена дискусия за това как повишаването на генерацията на свободни носители води до намаляване на SPV фазовото закъснение.

Еквивалентната схема на полупроводника при възбуждане с накъсана светлина е представена на Фиг. 2.6 съгласно дискусията в [6]. Тя включва източник на фототок, i_{ac} , капацитета C_{SCR} на повърхностния слой на пространствен заряд (СПЗ) и проводимост G , която отчита различните механизми на загуба, дължащи се на рекомбинация на носители [6]. Като се има предвид, че $\delta V_s = i_{ac}Z$, импедансът Z на веригата индуцира SPV фазово забавяне $\Delta\varphi$ дадено от следния израз:

$$\operatorname{tg}(\Delta\varphi) = \omega \frac{C_{SCR}}{G} . \quad (2.2)$$



Фигура 2.6. Еквивалентна схема на полупроводника при възбуждане с накъсана светлина, действащ като източника на променливо напрежение δV_s от Фиг. 2.4. Капацитетът на MIS структурата C_{ins} и съпротивлението на образеца R_{sample} също са показани.

Разширявайки дискусията от [6], за да разгледаме зависимостта на SPV фазата от $\beta\alpha(h\nu)\Phi$, можем да кажем, че според уравнение (2.2), $\Delta\varphi$ намалява, когато G нараства и се увеличава, когато C_{SCR} нараства. Ширината на слоя на пространствен заряд (СПЗ) w обикновено намалява при усилване на оптичното възбуждане поради екраниране на повърхностното електрично поле от фотогенерираните носители. Това води до увеличаване на капацитета C_{SCR} съответно би увеличило и $\Delta\varphi$. Въпреки това, като се има предвид, че $w \sim \sqrt{V_s}$, този ефект се очаква да е много слаб при достатъчно голямо огъване на зоните на повърхността и ниски и умерени нива на възбуждане, защото в тези случаи промяната на повърхностния потенциал δV_s е много по-малка от неговата равновесна стойност V_s .

Проводимостта G е обратно пропорционална на ефективното време на живот на носителите [6] и следователно ще се увеличава, когато то намалява. Увеличаването на скоростта на генерация на свободни носители може да доведе до намаляване на тяхното ефективното време на живот чрез различни механизми в зависимост от особеностите на полупроводниковия образец и експерименталните условия. Такива механизми водят до нелинейна рекомбинация.

1) *Рекомбинация през уловки.* Много полупроводници съдържат уловки на носители в забранената зона, които са ефективни центрове на

рекомбинация. При биполярно възбуждане ($\Delta n = \Delta p$) с ниски и умерени нива, тези рекомбинационни канали може да не са наситени и рекомбинацията на електрони и дупки през тях може да доминира, или да има съществен принос. Както е обсъдено в [8], в този случай кинетиката на рекомбинация е нелинейна, тъй като концентрацията на неравновесните неосновни носители не може да бъде пренебрегната спрямо тяхната равновесна концентрация, която е много ниска. Това води до ефективно време на живот на носителите, което е зависимо от възбуждането и следователно до нелинейна рекомбинация дори при ниски и умерени скорости на генериране на неравновесни носители.

2) *Плитки уловки.* В някои материали, например CdS, примесни състояния с плитки нива в забранената зона могат да уловят електрони или дупки за известно време и след известно време термично да ги освободят [9]. В резултат на това ефективното време на живот на носителите е по-голямо от неговата „нормална“ стойност при отсъствие на уловки. Този ефект се наблюдава при ниски нива на възбуждане. С увеличаване на скоростта на генерация на свободни носители тези уловки постепенно се насищат и ефектът им става все по-незначителен. Това води до намаляване на ефективното време на живот на носителите.

3) *Повърхностни състояния.* При сканиране от ниски към високи фотонни енергии $h\nu$ с постоянен фотонен поток, преминавайки през енергията на забранената зона, оптичното поглъщане нараства драстично. В резултат на това областта, където се генерират фотоносители, все повече и повече се свива към повърхността на образеца. Това увеличава ролята на рекомбинацията през повърхностни състояния и следователно намалява ефективното време на живот на носителите τ_{eff} съгласно израза:

$$1/\tau_{\text{eff}} = 1/\tau_{\text{bulk}} + 1/\tau_{\text{surf}}. \quad (2.3)$$

Описаните по-горе механизми, водещи до нелинейна рекомбинация обясняват как повишената генерация на свободни носители намалява тяхното ефективно време на живот и следователно увеличава G в уравнение (2.2). Очаква се този ефект да бъде по-силен от ефекта на намаляване на капацитета C_{SCR} в повечето случаи, използвани

в настоящото изследване. Следователно увеличаването на генерация на свободни носители води до намаляване на SPV фазовото закъснение спрямо модулацията на светлината, т.е. до промяна на SPV фазата обратно на часовниковата стрелка. Относителният принос на всеки от тези механизми ще зависи от конкретните характеристики на образца и експериментални условия.

Зависимостта на $\Delta\varphi$ от $\beta\alpha(h\nu)\Phi$ е нелинейна и сложна. Въпреки това, тъй като δV_s е монотонна функция на концентрацията на неравновесни носители Δn , се очаква, че подобно на фазовото забавяне на $\Delta n(t)$ (вж. [10]), $\Delta\varphi$ асимптотично клони към 0° (90°) за високи (ниски) стойности на $\beta\alpha(h\nu)\Phi$ и ниски (високи) стойности на честотата на светлинна модулация f . Същевременно фазата на SPV ще бъде почувствителна към промените на $\beta\alpha(h\nu)\Phi$ и f , когато техните стойности са далеч от екстремните случаи на много високи или много ниски стойности. Следователно, при междинни стойности на $\beta\alpha(h\nu)\Phi$ и f фазовият спектър на SPV ще разкрива по-добре малки особености в $\alpha(h\nu)$ спектъра. Важно е да се отбележи, че тези експериментални условия обикновено се използват в SPV експеримента.

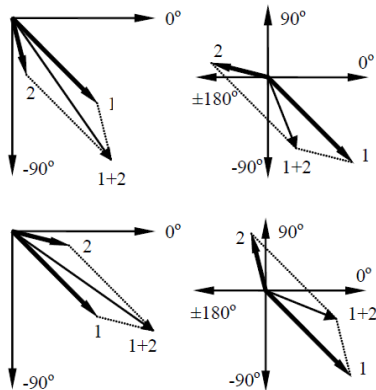
Описаните по-горе механизми могат да обяснят силното намаляване на SPV фазовото закъснение в спектралната област, съответстваща на включване на оптични преходи зона-зона, както и пиковите във SPV фазовия спектър на квантови ями (КЯ), наблюдавани при енергии, отговарящи на екситонните преходи (вж. Раздел 3.1.).

Качествената дискусия, представена по-горе, трябва да бъде допълнена от числени симулации на процесите на генериране на SPV, за да се разбере в детайли фазовото закъснение на SPV спрямо светлинната модулация и да се опише количествено неговата зависимост от коефициента на оптично поглъщане и плътността на фотонния поток. Такива симулации ще бъдат предмет на бъдещи изследвания.

2.2.2. Векторен модел за представяне на SPV сигнала

Анализът от предишния раздел показва, че за правилно разбиране на експерименталните данни е важно да се изследват паралелно SPV

амплитудните и SPV фазовите спектри. За улесняване на такъв анализ е разработен векторен модел за SPV сигнала [11]. В него SPV сигналът се представя чрез радиален вектор с големина равна SPV амплитудата и ъгъл спрямо оста X, равен на SPV фазата. Промяната в амплитудата на SPV води до промяна в големината на вектора, докато промяна на SPV фазата се представя чрез въртене на вектора. Съгласно приетата дефиниция за фазата на SPV, в случай на много бързи процеси ъгълът на SPV вектора ще бъде близо до 0° (180°) за огъване на зоните нагоре (надолу) спрямо обема. В реалния случай SPV векторът, съответстващ на единичен процес на SPV генерация е в IV-ти (II-ри) квадрант, ако мястото в образеца, където възниква, има огъване на зоните нагоре (надолу). В случаите на нелинейна рекомбинация увеличаването на генерацията на свободни носители не само ще увеличи големината на SPV вектора, но също така ще го завърти обратно на часовниковата стрелка. В случай на доминиране на ефекта на Дембър, ъгълът на SPV вектора зависи от типа носители с по-голяма подвижност.



Фигура 2.7. Различни комбинации от взаимни положения на два SPV вектора („1“ и „2“), водещи до промяна в големината и ориентацията на резултатния SPV вектор („1+2“) спрямо вектора 1.

Векторният модел е особено полезен, когато в даден спектрален диапазон възникват повече от един процес на SPV генерация. Типичен такъв случай възниква в многослойни образци, където поглъщането от подложката и от слоевете (с различни забранени зони) често води до SPV процеси с различни амплитуди и фази. Такава ситуация може да се

моделира чрез добавяне на втори SPV вектор (отговарящ на втория процес на SPV генерация) при достигане на определена спектрална област към SPV вектора, описващ процеса, който вече съществува при предишни дължини на вълната. Полученият общ вектор ще се завърти към втория вектор. Така амплитудата и фазата на резултатния SPV вектор могат да се променят и в двете посоки и една от четирите възможни комбинации, показани на Фиг. 2.7, ще се осъществи в зависимост от конкретните амплитуди и фази на двата процеса [11].

Трябва да се отбележи, че измереният SPV сигнал съответства на векторната сума на всички активни процеси/вектори и извличането на информация за отделните процеси изисква допълнителни усилия. Количественият анализ на добавянето на нов SPV процес/вектор изисква да се приеме, че двата процеса са независими. В много от случаите това не е стриктно изпълнено, което ограничава разглежданията само до качествен анализ.

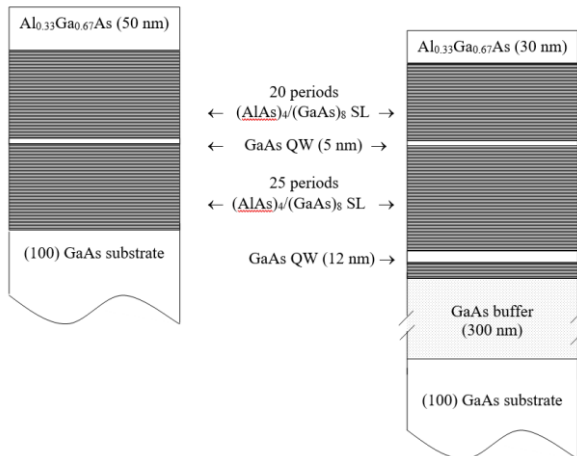
2.3. Заключение

Разработена е експериментална установка и процедура за измерване на SPS в режим на работа MIS. За първи път е дефинирана нулева стойност на SPV фазата и е използвана за интерпретация на SPV амплитудните и фазови спектри. SPV фазата е в IV-ти (II-ри) квадрант за огъване на енергетичните зони нагоре (надолу). Намалването на SPV фазовото закъснение при увеличаване на генерацията на свободни носители е обяснено качествено като са предложени няколко механизма, които намаляват ефективното време на живот на неравновесните носители и водят до нелинейна рекомбинация. В такива случаи фазовият SPV спектър отразява характеристиките на спектъра на оптично поглъщане. Разработеният векторен модел на SPV сигнала улеснява комбинирания анализ амплитудните и фазовите спектри и води до по-задълбочено разбиране на експерименталните данни. Той е особено полезен, когато в даден спектрален диапазон се включват повече от един процес на SPV генерация.

Глава 3. SPS на наноструктури за оптоелектронни приложения

3.1. AlAs/GaAs свръхрешетки с GaAs вградени квантови ями

Свръхрешетките (СР) с вградени квантови ями (ВКЯ) представляват СР, в които една, или повече от КЯ са по-широки или потесни от останалите. AlAs/GaAs СР с къс период, съдържащи ВКЯ от GaAs, са обект на значителни изследвания, тъй като имат нови физически свойства, произхождащи от взаимодействието между вградената КЯ и СР. От друга страна, те имат много предимства в сравнение с единични КЯ от GaAs с хомогенни бариери от AlGaAs. Този раздел представя нашите оригинални SPS изследвания на AlAs/GaAs СР с къс период с ВКЯ от GaAs, докладвани в статии **F2**, **F4 – F6** и **O1**. По времето, когато те бяха осъществени в литературата имаше докладвани SPS изследвания само на единични КЯ и СР от GaAs/AlGaAs [12,13].



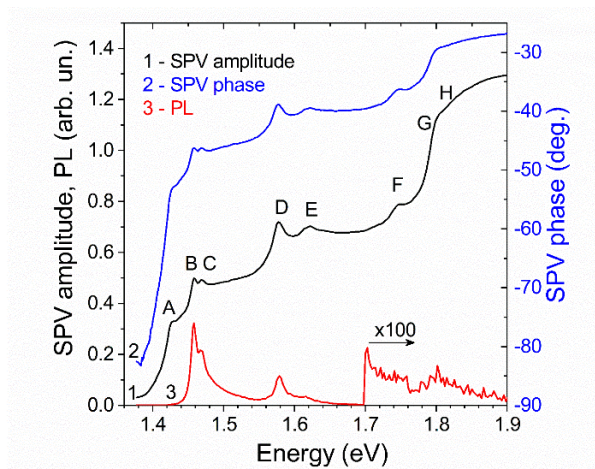
Фигура 3.1.1. Схема на експерименталните образци тип А (в ляво) и тип В (в дясно)

Изследвани са два типа образци изготвени чрез молекулярно-лъчева епитаксия (molecular beam epitaxy, MBE) във Федералния технологичен институт в Лозана, Швейцария. Тяхната структура е показана на Фиг. 3.1.1.

3.1.1. AlAs/GaAs свръхрешетки с две вградени квантови ями от GaAs (образци тип В)

Образите са израстнати при 580°C върху n-тип (100) GaAs подложки (10^{18} cm^{-3}). Буферният слой и останалата част от наноструктурата са номинално нелегирани, но се очаква леко p-тип легиране поради включване на въглерод.

Фигура 3.1.2. представя типични SPV амплитудни и фазови спектри на образец тип В, измерени с плътност на фотонния поток $\Phi \approx 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Стъпала А (1.421 eV) и Н (1.815 eV) съответстват на началото на поглъщане зона-зона съответно в обемен GaAs (буферен слой и подложка) и в слоя AlGaAs.



Фигура 3.1.2. Спектри на SPV амплитуда (крива 1), SPV фаза (крива 2) и ФЛ (крива 3) на (AlAs)*n*/(GaAs)*m* CP с две GaAs ВКЯ, израстнати върху 300 nm GaAs буферен слой. Спектърът на ФЛ за енергии по-високи от 1.7 eV е умножен по 100 [14].

За интерпретация на спектралните характеристики В–G, техните енергетични позиции (посочени в 3-та колона на Таблица 3.1.1) са сравнение с енергиите на оптични преходи, изчислени в рамките на приближението на обвивната функция (ПОФ). Изчисленията на свързаните състояния във ВКЯ са направени за моделна структура с полубезкрайни покриващ слой от $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$ и подложка от GaAs. Интерфейсното размиване също е отчетено чрез нашия модел, разглеждащ дифузен профил на концентрацията на Al [15]. В този модел дифузионната дължина L_D е параметър, определящ степента на интерфейсно размиване. Нерезкият концентрационен профил води до нерязък потенциален профил в посоката на растеж, което оказва влияние на енергиите на свързаните състояния. Уравнението за обвиващата функция в еднозонно приближение е решено числено чрез метода на крайните разлики¹ за потенциални профили, съответстващи на различни стойности на L_D . 5-та колона на Таблица 3.1.1 представя изчислените енергии на оптични преходи за интерфейсно размиване, съответстващо на $L_D = 3.7$ монослоя (МС) ($=1.05$ nm) в съгласие с предишни наши резултати по ФЛ [15]. Последната колона дава изчислените енергии на преходи, коригирани с енергиите на връзка на екситоните взети от [16].

Пикове В (1.458 eV) и С (1.469 eV) са идентифицирани като екситонни пикове на поглъщане с участие съответно на тежки (НН) и леки (ЛН) дупки във ВКЯ от 12 nm. Пикове D (1.579 eV) и E (1.616 eV) са идентифицирани съответно като НН и ЛН екситонни пикове във ВКЯ от 5 nm. Двете стъпала, които започват с пиковите дублети В-С и D-E, съответстват на двумерната комбинирана плътност на състоянията съответно във ВКЯ от 12 nm и 5 nm. Стъпало F (1.741 eV) се приписва на преходи НН3-Е3 във ВКЯ от 12 nm заедно с преходи между състояние НН3 на ВКЯ от 12 nm и първата минizona на СР. Стъпало G (1.794 eV) се дължи на оптични преходи между най-ниските минизони на СР.

Горните изводи се подкрепят от спектъра на ФЛ на Фиг. 3.1.2. В рамките на експерименталната грешка (~ 4 meV) SPV пиковете от В до Е

¹ Компютърната програма за пресмятанията по МОФ бе изготвена от Н. Щинков

имат същите енергетични позиции като четирите ФЛ пика, отговарящи на НН и ЛН екситонни преходи в двете ВКЯ. Сравнението между спектрите на SPV и ФЛ показва също, че SPS е по-информативна от ФЛ.

Таблица 3.1.1. Оптични преходи и техните енергии (в eV), определени чрез SPS, ФЛ и пресмятания в ПОФ, приемайки интерфейсно размиване, съответстващо на дифузионна дължина 3.7 МС (1.05 nm). Енергиите на връзка на екситоните са дадени в колона 6 в meV. Последната колона представя изчислените стойности, коригирани с екситонните енергии.

Преход	Озна- чение	SPS	ФЛ	пресмятания в ПОФ ($L_D = 1.05 \text{ nm}$)		
				E_{exciton}	$E - E_{\text{exciton}}$	
1	2	3	4	5	6	7
НН1-E1 (12 nm EQW)	B	1.458	1.458	1.462	9	1.453
ЛН1-E1 (12 nm EQW)	C	1.469	1.468	1.475	10	1.465
НН1-E1 (5 nm EQW)	D	1.579	1.579	1.594	12	1.582
ЛН1-E1 (5 nm EQW)	E	1.616	1.618	1.628	13	1.615
НН3 - E3(12 nm EQW)	F	1.741	1.748	9	1.739
НН3 (12 nm EQW) - E(SL)	F	1.741	1.757	9	1.748
НН(SL) - E(SL)	G	1.794	1.802	1.817	4	1.813

Структури А-Н, наблюдавани в амплитудния спектър (крива 1) на Фиг. 3.1.2, са добре разрешени и във SPV фазовия спектър (крива 2), където се появяват на същите енергетични позиции. Това подкрепя гореизложената идея за връзката между SPV фазата и коефициента на оптично поглъщане. Стъпалото във фазовия спектър, свързано с оптични преходи зона-зона в обмен GaAs (~1.421 eV) и структурите във фазовия спектър, съответстващи на екситоните пиковите на поглъщане във ВКЯ са в IV-ти квадрант и отговарят на промени на фазата към -0°. Това показва, че енергетичните зони в структурата са огънати нагоре спрямо обема. Последното се обяснява със СПЗ, възникващ на интерфейса между епитаксиалната структура с леко фоново р-тип легиране и силно п-тип легираната подложка. СПЗ се развива предимно в структурата

поради по-слабото ѝ легиране и има електрично поле, насочено към повърхността.

Генерираните от светлината носители във ВКЯ-и излизат от тях към минизоните на СР чрез топлинно възбуждане и/или тунелиране подпомогнато от електричното поле на СПЗ, подобно на случая в единични КЯ. Вграденото електрично поле на СПЗ задвижва електроните (дупките) към обема (повърхността), което обяснява стойностите на фазата в IV-ти квадрант. Груба оценка на електричното поле показва, че то не е достатъчно силно да раздели минизоните на СР на дискретни нива. Следователно, транспортът на фотоносителите в СР се осъществява в режим на ниско електрично поле чрез резонансно тунелиране в минизоните.

Изследвана е зависимостта на нетните приноси (след изваждане на фона) на SPV пикове В и D от плътността на фотонния поток Φ . За ВКЯ от 12 nm (пик В) е получена степенна зависимост с коефициент $\mu = 0.51$ до максималната използвана стойност $\Phi_{\max} = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. За ВКЯ от 5 nm (пик D) се получава задоволително съответствие за в интервала $\Phi \leq \sim 0.3 \Phi_{\max}$ ($1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) с $\mu = 0.46$, докато за по-големи стойности на Φ зависимостта става по-слаба. Тези резултати могат да се разглеждат като експериментално потвърждение на теоретичните прогнози на Ruda и Shik за изолирани КЯ [17].

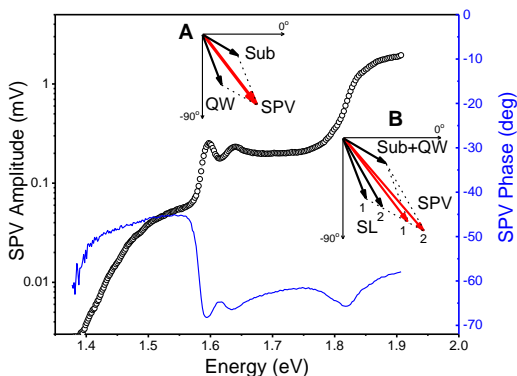
3.1.2. AlAs/GaAs свръхрешетки с една вградена квантова яма от GaAs (образци тип А)

Образците са израснати при 600°C върху два вида (100) GaAs подложки: полуизолиращ (ПИ) GaAs и GaAs:Si (10^{18} cm^{-3}) без буферен слой между подложката и първата СР.

SPV спектралните особености са идентифицирани чрез сравнение с резултатите от ФЛ и пресмятания на енергиите на оптични преходи в ПОФ. В пресмятанията е приета степен на размиване на интерфейса, съответстваща на дифузионната дължина $L_D = 4.6 \text{ MC}$ (1.30 nm) съгласно предишни ФЛ изследвания [15]. Увеличеното интерфейсно размиване в сравнение с образците от предишния раздел може да се обясни с отсъствието на буферен слой и по-високата температура на растеж.

3.1.2.1. Образци израстнати върху подложки от *n*-GaAs

Тъй като подложката е силно легирана *n*-тип, а епитаксиалната структура е номинално нелегирана, на интерфейса се развива СПЗ с огъване на енергетичните зони нагоре спрямо обема и вградено електрическо поле, ориентирано към повърхността. Този слой се простира предимно в структурата. Фигура 3.1.3. показва типични SPV спектри на амплитуда и фаза на такива структури. Стъпалото в амплитудата в областта 1.40 – 1.55 eV се дължи на преходи в подложката от GaAs ($E_g = 1.424$ eV). Нейното *n*-тип легиране води до SPV вектор в IV-ти квадрант.



Фигура 3.1.3. SPV спектри на амплитуда (символи) и фаза (линия) на образец тип A, израстнат върху *n*-тип GaAs. Вложените графики A и B са векторни диаграми, показващи взаимодействието на различни SPV процеси за две различни спектрални области. Общият SPV вектор е даден в червено. Sub, QW и SL означават векторите съответно на подложката, ВКЯ и СР.

При енергии над 1.550 eV амплитудният спектър разкрива два пика, приписани на E1-NH1 (1.597 eV) и E1-LH1 (1.639 eV) екситонни преходи във ВКЯ. Съответно, фазата на SPV показва два минимума при много близки енергии (E1-NH1 при 1.593 eV и E1-LH1 при 1.635 eV), съответстващи на въртене по посока на часовниковата стрелка. Взаимодействието между SPV сигналите (векторите) от подложката и

ВКЯ е представено чрез векторната диаграма на вложената графика А на Фиг. 3.1.3. Завъртането по посока на часовниковата стрелка на общия SPV вектор показва, че ВКЯ векторът е по-близо до -90° от вектора на подложката, което означава, че SPV процесът от ВКЯ е по-бавен. За по-високи $h\nu$ след пиковите, SPV амплитудата има постоянна стойност, която разкрива 2D комбинираната плътността на състоянията във ВКЯ.

Над 1.75 eV амплитудният спектър на SPV разкрива стъпало с инфлексна точка на при 1.822 eV, което се обяснява с преходи между електронната и дупчестата минизони на CP. Фазата на общия SPV сигнал отново е в IV-ти квадрант в съответствие с огъването на енергетичните зони нагоре. Въпреки това, тя има немонотонно поведение спрямо фотонната енергия, което се обяснява по следния начин (вж. вложена графика В на Фиг. 3.1.3.). Първоначалното нарастване на поглъщането в CP и съответно на величината на CP вектор води до въртене по посока на часовниковата стрелка на общия SPV вектор подобно на поглъщането във ВКЯ. След 1.820 eV обаче, CP векторът започва да се върти обратно на часовниковата стрелка и това води до въртене обратно на часовниковата стрелка на общия вектор. Това поведение е илюстрирано на вложената графика В на Фиг. 3.1.3, където общият SPV вектор е представен в червено за две последователни положения на CP вектора, следвайки горния сценарий. Към края на стъпалото (1.850 eV), сигналът от CP е с един порядък по-голям от сигналите от подложката и ВКЯ и доминира в спектъра. Въртенето обратно на часовниковата стрелка на SL вектора, възникващо с увеличаване на оптичното поглъщане, предполага появата на нелинеен режим на рекомбинация.

Експерименталните и изчислените енергии на оптични преходи в ВКЯ и CP са дадени в Таблица 3.1.2. Изчислените енергии, коригирани за екситонни ефекти, са дадени в последната колона. Те показват добро съответствие с експериментално получените стойности.

3.1.2.2. Образци израснати върху подложки от ПИ GaAs

Фигура 3.1.4. представя типични SPV спектри на амплитуда и фаза на такива структури. Спектралният област на ВКЯ и CP показва

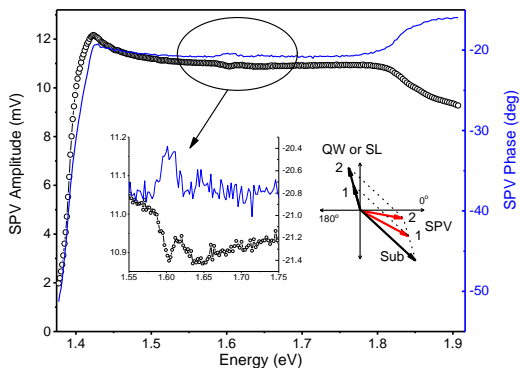
поведение, противоположно на това от Фиг. 3.1.3. Това се дължи на различния тип подложка, както е обяснено по-долу.

Таблица 3.1.2. Експериментални и изчислени енергии на оптични преходи за образците с една ВКЯ. Стойностите, получени от SPS са дадени за образците израстнати върху n-GaAs и ПИ GaAs.

Преход	SPV	ФЛ	Пресмятания в ПОФ ($L_D=1.3 \text{ nm}$)		
	E (eV)	E (eV)	E (eV)	E_{exc} (meV)	$E - E_{exc}$ (eV)
E1-НН1	1.597, 1.603	1.599	1.605	12	1.593
E1-LН1	1.639, 1.643	1.625	1.636	13	1.623
E-НН (SL)	1.822	1.838	1.828	4	1.824

В ПИ GaAs енергетичните зони са практически плоски, поради което ефектът на Дембър има доминиращ принос в генерирането на фотонапрежение. Тъй като в GaAs електроните дифундират по-бързо от дупките, този ефект води до SPV с фаза в IV-ти квадрант. Големият сигнал от подложката доминира в целия спектрален диапазон. Квантовата структура е номинално нелегирана, но тъй като най-често срещаният остатъчен примес, при растеж чрез МВЕ, е въглерод, може да се очаква леко р-тип легиране. В резултат на това енергетичните зони в епитаксиалната структура са огънати надолу в посока към повърхността. Следователно SPV процесите, генерирани във ВКЯ и СР, могат да се представят чрез вектори във II-ри квадрант. Тези вектори образуват тъп ъгъл с вектора на подложката (вж. векторната диаграма на Фиг. 3.1.4) и нарастването им води до намаляване и въртене обратно на часовниковата стрелка на общия SPV вектор. Такъв е случаят и за двете спектрални области – на ВКЯ и на СР, където SPV амплитудата намалява, а SPV фазата се увеличава. Поради големия сигнал от подложката, приносът на E1-НН1 и E1-LН1 екситонни преходи във ВКЯ

се проявява като малки спадове в амплитудния спектър съответно при 1.603 eV и 1.643 eV. Съответно, фазата разкрива малки пикове при същите енергии. Поради по-големия ѝ обем приносят на СР е добре различим като отрицателно стъпало в амплитудата и положително стъпало във фазата, в съгласие с векторната диаграма от Фиг. 3.1.4.



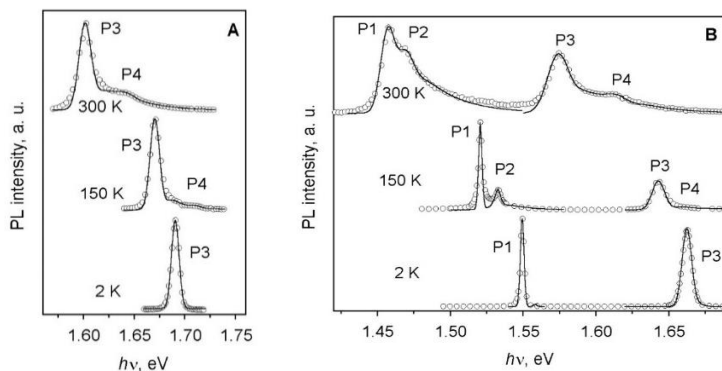
Фигура 3.1.4. SPV спектри на амплитуда (символи) и фаза (линия) на образец тип А, израстнат върху ПИ GaAs. Вложени графики: увеличени амплитуден и фазов спектри в спектралната област на ВКЯ; векторна диаграма, показваща зависимостта на общия вектор (показан в червено) от растежа на вектор във II-ри квадрант дължащ се на поглъщане във ВКЯ или СР.

3.1.3. Механизми на излъчвателна рекомбинация в квантовите ями от GaAs, вградени в AlAs/GaAs свърхрешетки

Типични PL спектри на образци тип А и В, измерени при различни температури², са представени на Фиг. 3.1.5. Пикове P1 и P2 се приписват на оптичните преходи в ВКЯ от 12 nm, докато пиковете P3 и

² ФЛ спектри при ниски температури са измерени от Иван Иванов в Университета в Линкьопинг, Швеция.

P4 – на ВКЯ от 5 nm. Разликата в позициите на P3 в образци А и В се дължи на различното интерфейсно размиване, както бе обсъдено по-горе и в [18].



Фигура 3.1.5. ФЛ спектри (символи) и фит на ФЛ пикове peaks (линии) на образци А (в ляво) и В (в дясно).

Профилът на ФЛ линии е анализиран чрез прилагане на модела, описан в [19,20]. В този модел дискретните линии (I_x) на екситонните преходи с участие на тежки и леки дупки се описват с два Гаусиана, умножени по съответните статистически разпределения на Болцман. Членовете, отговарящи на рекомбинация на свободни носители (I_c) включват разширена стъпаловидна 2D комбинирана плътност на състоянията, умножена по статистическото разпределение на Болцман и двумерния фактор на Зомерфелд, отчитащ Кулоновото взаимодействие между електрони и дупки. По този начин, интензитетът на излъчване е сума от следните членове, където A_{xi} , E_{xi} and σ_{xi} ($i = \text{HH, LH}$) означават амплитудата, енергията и параметъра на разширяване на екситонните линии; A_{ci} , E_{ci} , σ_{ci} са амплитудата, енергията и параметърът на разширяване на рекомбинацията на свободни носители; а E_{bi} са енергии на връзка на екситоните:

$$I_{xi}(h\nu) = A_{xi} \exp\left[-\frac{(h\nu - E_{xi})^2}{2\sigma_{xi}^2}\right] \exp\left(-\frac{h\nu - E_{xi}}{kT}\right), \quad (3.1.1)$$

$$I_{ci}(h\nu) = A_{ci} \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{h\nu - E_{ci}}{\sigma_{ci}}\right)} \exp\left(-\frac{h\nu - E_{ci}}{kT}\right) \times \frac{2}{1 + \exp\left(-2\pi\sqrt{\frac{E_{bi}}{|h\nu - E_{ci}|}}\right)}. \quad (3.1.2)$$

Таблица. 3.1.3. Съотношението F/X на приноса на свободните носители (F) и свободните екситони (X) към излъчвателната рекомбинация в образци тип А и тип В за различни температури.

T (K)	F/X		
	Type B		Type A
	12 nm EW	5 nm EW	5 nm EW
2	0	0	0
64	0.07	0.02	0.02
77	0.12	0.04	–
80	–	–	0.03
100	0.18	0.08	0.07
150	0.44	0.20	0.22
206	–	–	0.34
300	0.95	0.63	0.73

Фигура 3.1.5. показва, че фитът описва задоволително основните характеристики на експерименталните пикове. Приносът на свободните екситони (X) и свободните носители (F) са получени чрез интегриране съответно на изрази (3.1.1.) и (3.1.2.) по фотонната енергия. Таблица 3.1.3. представя стойностите на отношението F/X при различни температури в два образца (тип А и тип В). При 2 К излъчвателната рекомбинация е чисто екситонна ($F=0$). С повишаване на температурата,

приносът на рекомбинацията на свободни носители нараства, както и отношението F/X . Неговите стойности са по-големи за по-широката ВКЯ поради по-малките екситонни енергии на връзка в нея, водещи до полесна йонизация на екситоните. При стайна температура F е сравнимо с X , но рекомбинацията на свободни екситони все още преобладава: F/X е в интервала 0.84 – 0.95 за ВКЯ от 12 nm 0.63 – 0.82 за ВКЯ от 5 nm в различни образци. Тези резултати показват, че екситонната рекомбинация е доминираща до стайна температура.

3.1.4. Заключение

Енергиите на екситонни преходи във ВКЯ и СР, определени от SPS, са в много добро съответствие със стойностите, получени от ФЛ и пресмятания в ПОФ. Степента на интерфейсно размиване е оценена от сравнението между пресметнатите и експерименталните енергии на преходни. То е по-голямо в образци, израстнати при по-високи температури и без буферен слой. Фотоносителите излизат от ВКЯ чрез топлинно възбуждане и/или тунелиране подпомогнато от електричното поле на СПЗ и техният транспорт в СР е в режим на ниско електрично поле чрез резонансно тунелиране в минизоните. Спектралната профил на SPV в наноструктурите може да бъде значително повлиян от типа на използваната подложка. Рекомбинацията на свободни екситони доминира във ФЛ излъчване на ВКЯ чак до стайна температура

3.2. Интердифузни InAs/InGaAlAs структури с квантови чертички-в-квантови ями за излъчватели на светлина

Полупроводниковите хетероструктури с квантови точки (КТ) са широко изследвани, тъй като тяхната ниска размерност е подходяща за реализацията на съвременни оптоелектронни устройства. На основата на квантови точки от InAs/GaAs са демонстрирани различни излъчватели на светлина с дължини на вълната от 1 до 1.3 μm . С тази система обаче е трудно да се получат дължини на вълната над 1.3 μm . Като алтернатива нарастващ интерес има към получаване на самоорганизирани КТ, или квантови чертички (КЧ) от InAs върху подложки от InP, за да се постигне дълговълново излъчване необходимо за телекомуникационни приложения с оптични влакна, сензори на газ и молекулярната спектроскопия. Въпреки това, КТ и квантовите чертички (КЧ) от InAs/InP излъчват около 1.6 μm и за да се постигне оптималната за влакнестите телекомуникации дължина на вълната от 1.55 μm е необходима допълнителна модификация на техните характеристики.

Този раздел описва нашите оригинални SPS изследвания на структури от InAs/InGaAlAs квантови чертички-в-квантови ями (КЧКЯ) за излъчватели на светлина, докладвани в статии **F3**, **R1** и **R2**. Изследвани са оптичните свойства на тези структури и как те се влияят от размиването на интерфейсите, получено чрез две различни техники, с цел настройка на дължината на вълната на излъчване към оптималната стойност за телекомуникационни влакна 1.55 μm .

3.2.1. Структури, подложени на размиване на интерфейсите чрез бързо термично отгряване

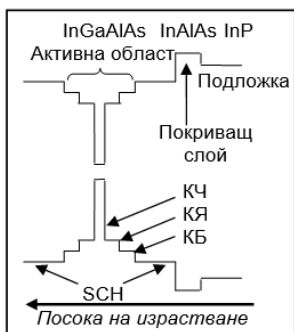
Експериментални детайли

Образците са лазери структури от InAs/InGaAlAs КЧКЯ получени чрез МВЕ³. Активната им област се състои от четири нелегирани слоя КЧ от InAs. Всеки от тях е с дебелина 5 МС (1МС = 0.303 nm) и е вложен

³ Получаването на образците, размиването на интерфейсите, структурните изследвания и ФЛ измервания са направени от колаборатори в Университета в Лехай, САЩ.

в КЯ от $\text{In}_{0.64}\text{Ga}_{0.16}\text{Al}_{0.2}\text{As}$ с дебелина 7.6 nm, която има за бариери слоеве (КБ) $\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.32}\text{Al}_{0.18}\text{As}$ с дебелина 15 nm. При избраните състави решетъчните константи на четворните съединения са такива, че КЯ е подложена на напрежение на свиване, а КБ - на напрежение на разтягане. Активната област е вложена в хетероструктура, ограничаваша носителите и допълнително играеща ролята на вълновод за излъчените фотони - separate confinement heterostructure (SCH). Това са два нелегирани слоя от $\text{In}_{0.52}\text{Ga}_{0.28}\text{Al}_{0.2}\text{As}$ с дебелина 160 nm под и над активната област. Между долния SCH слой и подложката е израснат 200 nm буферен слой от $\text{In}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{As}$, легиран със Si ($1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Тези два слоя са съгласувани с кристалната решетка на подложката от (100) InP, която е легирана със S ($3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Структура завършва с горния SCH слой. Последователността на слоевете в един период от активната област е схематично представена на Фиг. 3.2.1.

ТЕМ измерванията показват, че КЧ имат средна височина от 3 до 4 nm и са удължени по посока $[0\bar{1}1]$, като дължината варира от 30 до 60 nm, а ширината между 15 и 22 nm. За процеса на интерфейсно размиване



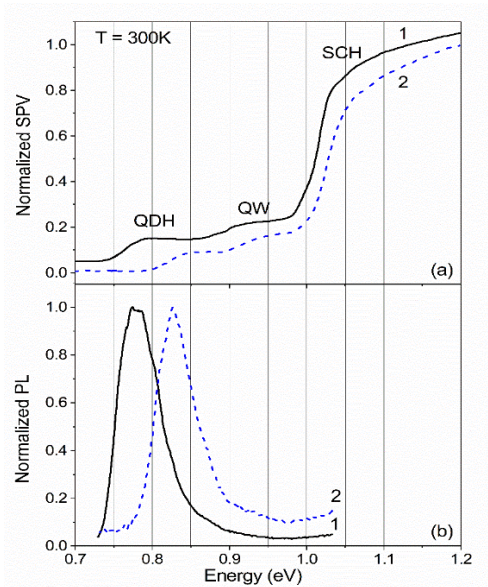
Фигура 3.2.1. Схема на зонната структура на образците.

е използвана техниката на *безпримесно смесване, спомогнато от ваканции (impurity-free vacancy disordering, IFVD)* [21]. За целта пробите първо са покрити с 150 nm предпазващ слой от Si_xN_y , отложен чрез плазмено химично отлагане от газова фаза (PECVD) и след това са подложени на бързо термично отгряване при 800 °C в азотна среда за 30 s. Диелектричният слой е отстранен химически след отгряването. SPS измерванията са извършени режим на мек контакт при стайна температура с плътност на фотонния поток от $\sim 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$

s^{-1} и светлина, модулирана при 94 Hz. За ФЛ измервания са използвани диоден лазер (980 nm), многомодово оптично влакно и 0.25 m монохроматор с InGaAs фотодетектор.

Резултати и дискусия

Тъй като подложката и буферният слой са силно п-тип легирани, докато останалата част от структурата е номинално нелегирана, енергетичните зони в структурата са огънати нагоре спрямо подложката. SPV сигналът, свързан с КЧКЯ, се дължи главно на фотоносители, които излизат чрез термична емисия и тунелиране от активната област към слоевете SCH, където те се разделят от вграденото електрическо поле на по-големи разстояния – дупките се движат към повърхността, докато електроните се движат към подложката. Това се потвърждава и от SPV фазата (не е показано к).



Фигура 3.2.2. Спектри на SPV (a) и ФЛ (b) на базов (пътни линии) и отгрят (пунктирани линии) КЧКЯ образец. Крива 1 в a) е транслирана вертикално за яснота.

Фигура 3.2.2 представя спектри на SPV (a) и ФЛ (b) на базов (пътни линии) и отгрят (пунктирани линии) КЧКЯ образец. SPV спектърът разкрива стъпаловидни структури, които са свързани с междузонните оптични абсорбционни преходи в слоевете КЯ, КЯ и SCH. ФЛ спектърът показва само един пик, съответстващ на преходите

в КЯ, които имат най-ниските основни състояния в цялата структура и предлагат ефективен рекомбинационен канал. Широката SPV спектрална област ($\sim 58 \text{ meV}$) на стъпалото КЯ се дължи на нехомогенното разпределение на КЯ по размери, проявено също от TEM и AFM измервания. Следователно SPV спектърът е съставен от серия от широки Гаусиани [22], съответстващи на оптични преходи между основните, както и между възбудени състояния на КЧ. Тъй като е трудно е да се разделят Гаусианите, съответстващи на различни преходи, в SPV спектъра се наблюдава стъпало (КЧ), а не пикове. Инфлексната точка на това стъпало е приета за оценка на енергията на прехода между основните състояния на КЧ. Получената стойност (0.764 eV) е много близка до позицията на ФЛ пик (0.775 eV).

Криви 2 на Фиг. 3.2.2 показват, че отгряването води до синьо отместване на енергиите на оптични преходи на КЧ, КЯ и слоевете SCH. Отместването на енергията на преходите в КЧ, определено от SPV и ФЛ спектри, е от един и същ порядък и е $\sim 52 \text{ meV}$. Синьото отместване се дължи на термично индуцирано смесване на атоми от група III (главно In и Ga) между InAs КЧ и околния InGaAlAs. Смесването променя композиционния профил от рязък интерфейс към размит, което води до размит потенциал на интерфейсите. В резултат на това потенциалът се увеличава в областта на InAs КЧ, докато намалява в заобикалящата InGaAlAs бариера, т.е. в областта на КЯ. Първият ефект изтласква енергетичните нива на свързаните състояния на КЧ нагоре, докато вторият ги изтласква надолу. Тъй като вълновите функции на основните състояния на КЧ са локализирани предимно в централната част на КЧ, първият ефект е по-силен. По този начин техните енергии и следователно енергията на оптичния преход се увеличават, което води до наблюдаваното синьо отместване на SPV и ФЛ спектри.

Синьото отместване на енергията на преходите в КЯ е $\sim 27 \text{ meV}$. Два интерфейсни ефекта влияят върху потенциала в КЯ: i) смесването на интерфейсите КЯ/КЧ намалява потенциала в слоя на КЯ; ii) смесването на интерфейсите КЯ/КБ увеличава потенциала в слоя на КЯ. Тъй като обемът на КЧ е по-малък от този на КЯ и КБ, вторият ефект е по-силен, което води до синьо отместване на енергетичните нива на свързаните

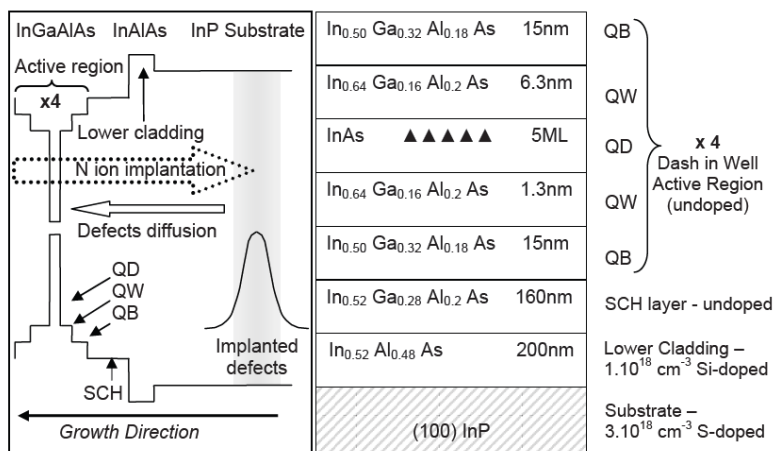
състояния в КЯ и съответно на енергията на оптичните преходи в КЯ след отгряване. Стойността на отместване е по-малка от тази на преходите в КЧ. Това се дължи на по-голямото съотношение повърхност - обем на КЧ, поради което те са по-силно повлияни от промените на интерфейсия потенциал. Синьото отместване намалява допълнително с увеличаване обема на съответния слой: енергията на преходите в SCH (стъпало SCH) се отмества само с ~ 7 meV, докато в подложката от InP (не е показана) остава непроменена след отгряване. Фигура 3.2.2 показва също, че смесването подобрява хомогенността на разпределението по размер на КЧ. Това личи от стесняването на SPV стъпалото КЧ, както и на ФЛ пик в криви 2 в сравнение с криви 1. Стесняването е еднакво и в двата случая (~ 10 -11 %).

3.2.2. Структури, подложени на размиване на интерфейсите чрез бомбардиране с азотни йони

Експериментални детайли

Образците представляват частични лазерни КЧКЯ структури от InAs/InGaAlAs, израснати чрез МВЕ, аналогични на описаните в точка 3.2.1. но без горният SCH слой. За интерфейсно размиване е използвано бомбардиране с азотни йони плюс отгряване (*nitrogen ion-implantation induced disordering*, NIID [23]). За целта образците са покрити с 1 μm слой SiO₂ и имплантирането на азотни йони е проведено при стайна температура, с доза 5×10^{12} cm⁻² и енергия 1500 keV. При тези условия максимумът на разпределението на вградените дефекти се получава на 0.8 μm под активната област. Тази индиректна имплантация цели да намали вероятността за формиране на клъстери от дефекти в активната област, което би влошило оптичните й характеристики [24]. След това слоят SiO₂ е премахнат чрез химично ецване и образците са отгрити в бърз термичен реактор при 700°C за 2 min без покриващ слой по време на отгряването, за да се елиминира евентуален ефект на IFVD. При това отгряване дефектите дифундират към активната област, и предизвикат смесване на материалните компоненти. Зонната структура и последователността на слоевете в образците са показани на Фиг. 3.2.3, която също дава представа за имплантирането на N и дифузията на

дефектите. За сравнение изследвахме и контролен образец, отгрят при същите условия, но без йонна имплантация, както и образец без интервенции след израстването (наречен „базов“). SPS и ФЛ измерванията са извършени, както е описано по-горе, с единствената разлика, че за ФЛ е използван диодно напмпван твърдотелен лазер (532 nm, 1.5 kWcm⁻²).

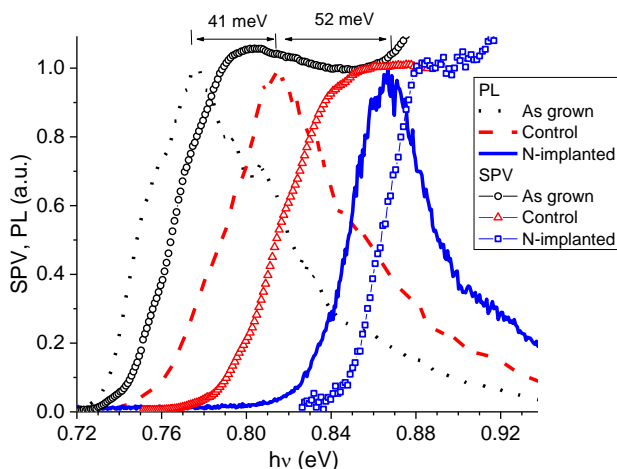


Фигура 3.2.3. Зонна структура и последователност на слоевете в изследваните образци, бомбардирани с азотни йони. Със стрелки са представени враждането на азотните йони и последващата дифузия на дефекти по време на отгряването.

Резултати и дискусия

Фигура 3.2.4 показва спектри на SPV и ФЛ и за трите образца. SPV спектрите са стъпаловидни структури, съставени от серия от широки Гаусиани, съответстващи на оптични преходи между основните, както и между възбудени състояния на КЧ. Техните енергетични области съвпадат много добре с позициите на съответните ФЛ пикове. В SPV спектрите на контролния и базовия образци се

наблюдава слабо рамо при ниски енергии, което се интерпретира с проява на оптични преходи между основните състояния на КЧ. Енергетичната позиция на тези преходи може да се определи по-точно от позицията на съответния ФЛ пик.



Фигура 3.2.4. Спектри на SPV (символи) и ФЛ (линии) на базов, контролен и имплантиран образец с КЧ от InAs/InGaAlAs.

Фигура 3.2.4 показва, че има синьо отместване от 93 meV (176 nm) между базовия образец и този, имплантиран с азот, определено от стъпалата в SPV спектрите и позициите на ФЛ пикове. То се обяснява по следния начин. Имплантирането на N йони въвежда ваканции и дефекти в междувъзлията в кристалната решетка, които по време на отгряването дифундират към активната област (виж Фиг. 3.2.3). Там те подсилват термично индуцираното смесване на атоми от група III (главно In и Ga) между InAs КЧ и заобикалящата InGaAlAs КЯ [24]. Това модифицира композиционния профил от рязък интерфейс към размит, което води до размит потенциал на интерфейсите. В резултат се получава синьо отместване на свързаните състояния и съответните енергии на преход,

както е обяснено в точка 3.2.1. За сравнение, синьото отместване на контролната проба е само 41 meV (80 nm), тъй като смесването в този случай се дължи на породена от отгряването дифузия само на дефекти, в образеца, получени при самото израстване. Нетният ефект от имплантирането на N се вижда от сравнението между спектрите на контролния и N-имплантиран образци–отместването на забранената зона също е значително, а именно 52 meV (96 nm), което отново доказва ролята на създадените от имплантацията дефекти в процеса на смесване. Трябва да се отбележи, че, както бе описано в раздел. 3.2.1, същото синьо отместване (52meV) се получава за подобни проби, обработени с IFVD техниката, използваща 100°C по-висока температура на отгряване.

Сравнението на спектрите на контролния и N-имплантиран образци от Фиг. 3.2.4 показва, че имплантирането на N също води до стесняване на стъпалото в SPV спектъра (приблизително 50%), както и на ФЛ линия (приблизително 40%) в съответствие с резултатите от [24]. Това се дължи на подобрената хомогенност на разпределението по размер на КЧ по време на смесването. Друга възможна причина за това стесняване може да бъде фактът, че след смесването, свързаните състояния на КЧ стават по-близки по енергия, тъй като потенциалната яма на КЧ става по-плитка. Това не позволява да се разрешат Гаусианите, съответстващи на преходите на основното и възбудени състояния, което води до по-гладко SPV стъпало на N-имплантирания образец, без рамо при ниски енергии (противно на SPV спектрите на другите два образеца).

3.2.3. Заключение

С помощта на SPS е получена информация за енергиите на междузонните оптични преходи в различните слоевете на InAs/InGaAlAs структурите, включително КЧ, КЯ и SCH. Също така е добре проявено синьото отместване на тези енергии в резултат на размиване на интерфейсия потенциал, породено от смесване на материалните компоненти. Отместването е най-голямото за КЧ поради голямото им съотношение повърхност–обем. Използването на техниката NIID води до по-голямо синьо отместване в сравнение с техниката IFVD, дори при използване на по-ниски температури на отгряване.

3.3. Структури с InAs квантови точки-в-квантови ями за инфрачервени фотодетектори

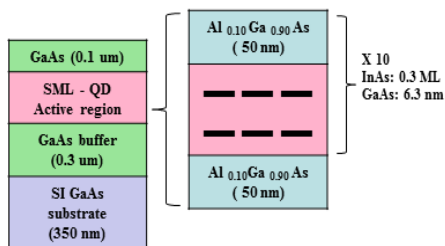
Инфрачервените фотодетектори, базирани на КТ, имат няколко предимства пред детекторите, базирани на КЯ, като възможността за детектиране на нормално падаща светлина, по-ниска температурна чувствителност, увеличено време живот на носителите и по-нисък тъмнови ток. Въпреки тези предимства, съществуват някои технически проблеми, като например трудности при постигане на хомогенност в размерите и формата на КТ както и получаване на масиви с големи плътности на КТ с по-малки по размери КТ. Решенията на тези проблеми се търсят в израстване на i) структури с квантови точки-в-квантови ями (КТКЯ); ii) многослойни структури със суб-монослойни КТ (СМ-КТ), или и двете. Този раздел представя нашите оригинални SPS изследвания, докладвани в статия **F9** на междузонните оптични преходи и транспорта на фотоносителите в два вида многослойни структури с КТКЯ, предназначени за ИЧ фотодетектори. Едните структури съдържат СМ-КТ от InAs/GaAs, докато в другите структури КТ са получени по метода на Странски-Кръстанов.

3.3.1. Експериментални детайли

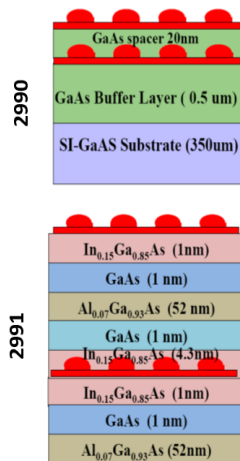
Изследвани са две серии образци, всяка включваща два образца израстнати чрез МВЕ върху подложки от ПИ GaAs⁴. В първата серия (Фиг. 3.3.1.), наричана СМ-КТ (образци 3001 и 3002), активната област се състои от десет периода от КЯ от GaAs (6.3 nm) с бариери от AlGaAs (50 nm). В образец 3002 в КЯ от GaAs са вградени СМ-КТ от InAs (0.3 монослоя). Образец 3001 няма КТ и служи за сравнение. В образците от втората серия (Фиг. 3.3.2), наричани СК-КТ (образци 2990 и 2991), има два слоя КТ, израстнати по стандартния режим на Странски-Кръстанов. В образец 2990 слоевете от КТ са разделени от 20 nm GaAs слой, докато в образец 2991 долният слой КТ е вграден в двойна КЯ от InGaAs/GaAs/AlGaAs. SPS измерванията са извършени в режим на мек

⁴ Образците са израстнати в Университета на Ново Мексико, САЩ, където са измерени и ФЛ спектри.

контакт при стайна температура с плътност на фотонния поток $1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ и светлина модулирана с 94 Hz и 469 Hz. ФЛ спектри са измерени с помощта на He-Ne лазер и InGaAs детектор.



Фигура 3.3.1. Последователност на слоевете в образец 3002 със СМ-КТ схематично представени с черни правоъгълници.



Фигура 3.3.2. Схема на образци 2990 и 2991 със Странски-Кръстанов КТ.

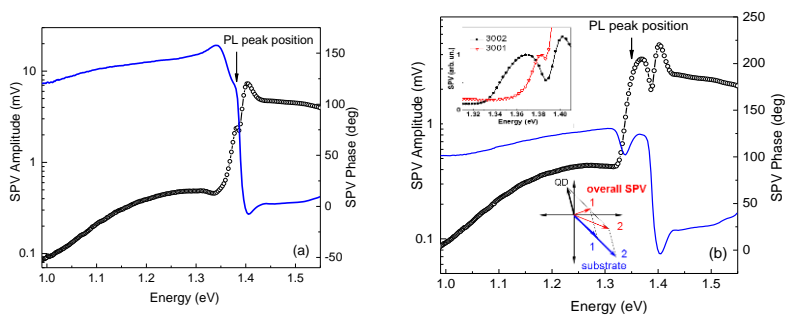
3.3.2. Резултати и дискусия

Поради фоновото р-тип легиране ($\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) на повърхността се развива СПЗ с енергетични зони, огънати надолу спрямо обема и електрично поле, насочено от повърхността към обема. Ширината на СПЗ е оценена на около 900 nm. Следователно епитаксиалната структура и в двете серии от образци попада в СПЗ.

3.3.2.1. Серия СМ-КТ (суб-монослойни КТ)

Фигура 3.3.3 представя спектрите на SPV амплитуда и фаза на двата СМ-КТ образца, измерени при 469 Hz. В образец 3001 (Фиг.3.3.3 (а)) няма КТ, следователно всички спектрални характеристики в областта 1.0 – 1.42 eV произлизат от оптични преходи в подложката от

ПИ GaAs. Получената информация се използва за сравнение при анализа на резултатите на останалите образци. Плавното нарастване на SPV амплитудата в областта 1.0 – 1.30 eV и фазовите стойности във II-ри квадрант показва доминиране на електронни преходи между проводимата зона и дълбоки нива, което водят до свободни дупки и заловени електрони. При по-високи енергии $h\nu$ се появяват два остри пика при 1.38 eV (с фаза във II-ри квадрант) и 1.40 eV (с фаза в IV-ти квадрант), последвани от плато над 1.42 eV. В съгласие с дискусиата в [25], пикът при 1.38 eV се приписва на електронните преходи между валентната зона и плитки уловки близо до проводимата зона на ПИ GaAs, което води до свободни дупки и заловени електрони. Пикът при 1.40 eV се приписва на преходи между плитки акцептори и проводимата зона, генериращи свободни електрони и заловени дупки. Така рязката промяна във фазата от II-ри до IV-ти квадрант в областта 1.35 – 1.40 eV се обяснява с промяната на доминиращия SPV процес. Стрелката на Фиг. 3.3.3 (a) маркира позицията на ФЛ пик на образец 3001 (не е показан). Той съвпада по енергия с SPV пика при 1.38 eV. Преходите, съответстващи на SPV пика при 1.40 eV, не са активни във ФЛ, тъй като плитките акцептори са запълнени с електрони при стайна температура.



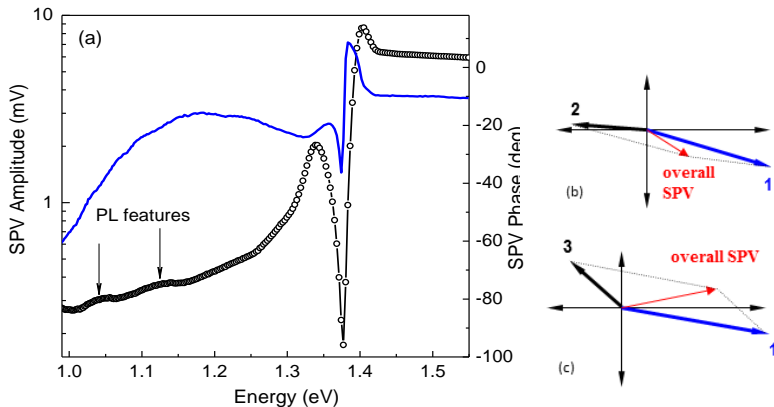
Фигура 3.3.3. Спектри на SPV амплитуда (символи) и фаза (линии) на образци 3001 (a) и 3002 (b), измерени при 469 Hz. Стрелките показват позицията на ФЛ пик. В (b) долната вмъкната графика е векторна диаграма, показваща взаимодействието на SPV процесите, свързани с КТ и подложката в областта 1.37 - 1.40 eV. Горната вмъкната графика сравнява SPV амплитудните спектри на двата образца.

Спектрите на SPV амплитуда и фаза на образец 3002 със СМ-КТ, измерени при 469 Hz, са показани на Фиг. 3.3.3(b). Под 1.30 eV спектрите са подобни на тези на образец 3001 и произлизат от преходи в подложката, свързани с дълбоки нива. Над 1.31 eV фазата започва да намалява към 0°, което се дължи на опашката на преходите между плитките акцептори и проводимата зона, както се наблюдава в образец 3001. Въпреки това, при 1.34 eV тя се увеличава отново, за да образува пик от 140° при 1.37 eV. Амплитудният SPV спектър разкрива стъпало в областта 1.33 eV – 1.37 eV. То съответства добре на позицията на ФЛ пик при 1.35 eV, отбелязана със стрелка на Фиг. 3.3.3 (b). Това ни позволява да припишем SPV процеса в областта 1.33 eV – 1.37 eV на оптични преходи между основните състоянията на електрони и дупки в СМ-КТ. SPV сигналът се дължи на фотоносители, които термично излизат от КТ в КЯ от GaAs и бариерите от AlGaAs, където се разделят от вграденото електрично поле на СПЗ. Като се има предвид посоката на електрическото поле, спомената по-горе, електроните се движат към повърхността и дупките — към обема, което води до SPV фаза във II-ри квадрант. Възможни са и процеси на залавяне и повторно изпускане на носители от потенциалните ями (КТ и/или КЯ) на следващите слоеве.

За да се демонстрира по-добре приноса на КТ, горната вложена графика на Фиг. 3.3.3 (b) сравнява SPV амплитудните спектри на образци 3002 (с КТ) и 3001 (без КТ). Вижда се, че наличието на КТ съществено модифицира спектъра чрез изместване на ръба на оптично поглъщане към по-ниски енергии. SPV процесът, свързан с КТ, доминира в областта 1.33 – 1.37 eV.

Непосредствено след стъпалото, свързано със СМ-КТ на Фиг. 3.3.3 (b), се наблюдава намаляване на SPV амплитудата и рязък скок на SPV фазата от II-ри към IV-ти квадрант. Това се дължи на включването на обсъждания по-горе SPV процес с фаза в IV-ти квадрант, произлизащ от преходите между плитките акцептори и проводимата зона в подложката от ПИ GaAs. Появата на вектора в IV-ти квадрант намалява големината на резултантния SPV вектор и го завърта по часовниковата стрелка, както е илюстрирано на векторната диаграма в долната част на Фиг. 3.3.3 (b). Като се има предвид всичко това, SPV пикът при 1.37 eV е артефакт

поради комбинацията от два SPV процеса и следователно неговата позиция не трябва да се сравнява с позицията на ФЛ пик.



Фигура 3.3.4. (a) Спектри на SPV амплитуда (символи) и фаза (линии) на образец 2990 (съдържащ InAs/GaAs СК-КТ), измерени при 94 Hz. Стрелките показват позицията на ФЛ пик и рамото му при по-високи енергии; (b) и (c) Векторни диаграми, показващи взаимодействието на различни SPV процеси в области 1.35 – 1.37(4) eV (b), и 1.37(4) – 1.38(4) eV (c) (вж. текста).

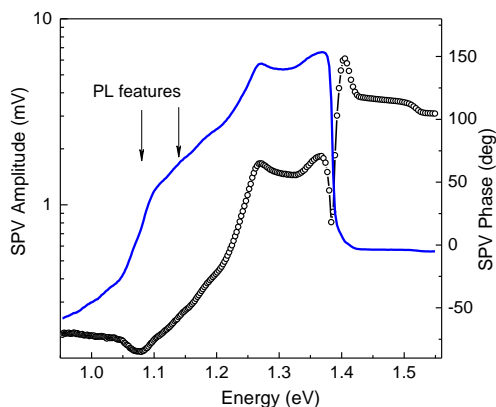
3.3.2.2. Серия СК-КТ (Странски-Кръстанов КТ)

Фигура 3.3.4 (a) показва спектрите на SPV амплитуда и фаза на образец 2990 (съдържащ InAs/GaAs СК-КТ), измерени при 94 Hz. Доминиращият сигнал в SPV амплитудата за $h\nu < 1.30$ eV произлиза от преходи между дълбоки нива и проводимата зона в ПИ GaAs, което води до SPV фаза в IV-ти квадрант. В областта 1.00 - 1.16 eV се наблюдават две стъпала в амплитудния спектър и плавно изменение на фазата към 0° . Тази област съответства на енергетичната позиция на ФЛ пик при 1.04 eV и неговото рамо при 1.12 eV (не е показан), отбелязани със стрелки на Фиг. 3.3.4 (a). Следователно, тези SPV характеристики се приписват на оптични преходи между състояния на КТ. Като се има

предвид, че преходите в КТ водят до SPV вектор във II-ри квадрант, докато доминиращият процес, свързан с дълбоки нива в тази област, има фаза в IV-ти квадрант, включването на процесите в КТ трябва да намали амплитудата на SPV и да промени SPV фазата към II-ри квадрант. Следователно, свързаните с КТ преходи се проявяват като малки спадове, а не пикове в амплитудния спектър на SPV. Спадът при 1.06 eV се приписва на преходи между основните състояния на електрони и дупки, докато този при 1,14 eV – на преходи между възбудени състояния. В сравнение с ФЛ енергии тези преходи са при малко по-високи енергии (20 meV), което е проява на Стоксово отместване между поглъщане (SPV) и излъчване (ФЛ). Енергетичното отстояние между енергиите на преходи между основни и възбудени състояние обаче е същото и в двата случая (80 meV). Фотогенерираните електрони и дупки термично излизат от КТ в слоевете от GaAs, където се разделят от вграденото електрическо поле на СПЗ. Електроните се движат към повърхността около 20 nm, което е дебелината на слой от GaAs. Дупките се движат към обема в буферния слой от GaAs изминавайки по-дълги разстояния. Следователно, дрейфът на фотогенерирани дупки към подложката представлява основният механизъм за разделянето на носителите в генерирането на SPV сигнала в този случай.

За енергии над 1.30 eV SPV амплитудата нараства по-бързо. Въпреки това, между 1.34 eV и 1.40 eV, тя разкрива рязък и дълбок минимум при 1.37 eV, докато фазата показва спад при 1.37 eV и след това положителен пик при 1.38 eV. Това странно поведение се обяснява с помощта на векторните диаграми на Фиг. 3.3.4 (b) и (c). Процесът, отбелязан като вектор 1 в IV-ти квадрант, се дължи на преходите между плитките акцептори и проводимата зона в подложката. Както бе споменато по-горе, те започват още от около 1.30 eV. Появата на вектор 2 (с тъп ъгъл спрямо вектор 1, ориентиран надолу) води до остри минимума в амплитудата и фазата при 1.37 eV. Той се приписва на оптични преходи между основните състояния на електроните и дупките в мокрешия слой в съответствие с резултатите по фотопроводимостна спектроскопия [26]. Появата на вектор 3 (с тъп ъгъл спрямо вектор 1, ориентиран нагоре) завърта общия SPV вектор обратно на

часовниковата стрелка, принуждавайки фазата му да влезе за кратко в I-ви квадрант, описвайки пика при 1.38 eV. Той се приписва на преходи между валентната зона и плитки уловки близо до ръба на проводимата зона в подложката, както бе дискутирано за образец 3001. При по-високи енергии процес 1 доминира, което води до пик на амплитудата при 1.40 eV и фазови стойности в IV-и квадрант над 1.42 eV.



Фигура 3.3.5. Спектри на SPV амплитуда (символи) и фаза (линии) на образец 2991, измерени при 94 Hz. Стрелките показват позициите ФЛ пик и рамото му при по-високи енергии.

SPV спектрите на образец 2991, съдържащ КТКЯ, измерени при 94 Hz, са представени на Фиг. 3.3.5. За енергии под 1.05 eV SPV фазата е в IV-ти квадрант, което отново показва доминиране на преходите между дълбоки нива и проводимата зона в подложката. В областта 1.05 – 1.10 eV обаче, тя бързо се променя обратно на часовниковата стрелка към I-ви квадрант, разкривайки стъпало с инфлексна точка при 1.08 eV. Такова поведение показва включването на SPV процес във II-ри квадрант, съответстващ на движението на електрони (дупки) към повърхността (обема). Следователно това стъпало произхожда от СПЗ в квантовата структура. В същата спектрална област се наблюдава минимум в SPV амплитудния спектър, центриран също при 1.08 eV. Позициите на PL пик

(1.08 eV) и неговото рамо (1.14 eV) са отбелязани със стрелки Фиг. 3.3.5. Съвпадението с енергията на ФЛ пик дава основание наблюдаваните SPV характеристики в областта 1.05 – 1.10 eV да се припишат на оптични преходи между основните състояния на електрони и дупки в КТ. Както в случая с образец 2990, включването на процеса, свързан с КТ намалява SPV амплитудата и променя SPV фазата обратно на часовниковата стрелка към II-ри квадрант. Отново, поради геометрията на образца, дрейфът на дупките към подложката е на по-големи разстояния от този на електроните към повърхността и следователно е доминиращият процес на разделяне на носителите.

При по-високи енергии се наблюдава пик при 1.27 eV в SPV амплитудата и, както и в SPV фазата във II-ри квадрант. Той е обяснен с електронни преходи между основните състояния в КЯ от $\text{In}_{0.15}\text{GaAs}_{0.85}/\text{GaAs}$. След 1.37 eV фазата скача в IV-ти квадрант, докато амплитудата показва рязък минимум при 1.38 eV и отново се увеличава, за да образува пик при 1.40 eV. Това поведение отново се обяснява с включването на обсъдените по-горе преходи (при 1.40 eV) между плиткни акцептори и проводимата зона в подложката. Събирането на съответните SPV вектори е подобно на схемата, показана във вложената графика на Фиг. 3.3.3 (b).

Накрая, сравняваме SPV сигнала, генериран от КТ в двете серии от образци. СК-КТ (образци 2990 и 2991) показват по-ниски енергии на преход и много по-слаби SPV сигнали от СМ-КТ (образец 3002). По-ниските енергии на преход са резултат от по-ниските енергии на свързаните състояния в СК-КТ, което се дължи на по-големия им размер. Една от причините за по-малкия сигнал е различният брой слоеве от КТ в двете серии (10 в СМ-КТ срещу 2 в СК-КТ). Въпреки това, наблюдаваната разлика в сигнала е повече от 10 пъти. Следователно има друга причина за този резултат и тя е свързана с различната вероятност за излизане на носителя от КТ. По-ниските енергии на свързаните състояния в СК-КТ водят до по-малка вероятност за излизане на генерираните фотоносители и по този начин по-нисък SPV сигнал. Това от друга страна е предимство за фотодетекторни приложения, тъй като допринася за постигане на по-нисък тъмнови ток.

3.3.3. Заключение

Използвайки SPS и ФЛ са определени енергиите на оптични преходи в КТ в сложни наноструктури от типа КТКЯ, съдържащи InAs CM-КТ и InAs СК-КТ, перспективни за ИЧ фотодетектори. СК-КТ показват по-нисък SPV сигнал и по-ниски енергии на преход, което се обяснява с по-големия им размер. Дрейфът на дупките към подложката е основният механизъм за разделяне на носителите в процеса на генериране на SPV. Подложката от ПИ GaAs има значителен принос към SPV спектрите. Взаимодействието на нейния SPV сигнал със сигналите от наноструктурата води до нетривиални SPV спектрални характеристики. Последните са успешно обяснени с помощта на векторния модел, което подчертава неговия потенциал за извличане на информация за различни насложени SPV сигнали.

3.4. Многослойни структури с InP/GaAs тип-II квантови точки

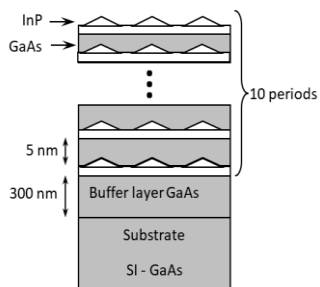
Квантовите точки от InP/GaAs (КТ) са хетероструктури от тип II, в които електронът е ограничен в InP, докато дупката остава в слоя GaAs около КТ, поради Кулоновото привличане. Пространственото разделяне на носителите води до по-слаба енергия на връзка на екситона в сравнение с КТ от тип I. Пространственото припокриване на вълновите функции на електрона и дупката също е много по-малко за КТ тип II, което води до относително дълго време живот на екситона. Поради тези свойства и тяхната забранена зона в близката ИЧ област ($\sim 0.95 \mu\text{m}$) КТ от InP/GaAs са обещаващи кандидати за оптични паметни и оптични комуникационни устройства. Те са по-сложни системи в сравнение с КТ от тип I, поради различните възможности за разположение на вълновата функция на дупката около КТ, което е много чувствително към геометрията на КТ. Изследването на многослойни КТ от тип II е допълнително усложнено поради структурните и електронните

взаимодействия между точките, съседни по посоката на растеж, което зависи от параметрите на слоевете, разделящи отделните равнини с КТ.

Този раздел представя нашите оригинални изследвания на многослойни структури с InP/GaAs тип-II квантови точки, докладвани в статии **F7–F8**. По времето, когато бе проведено изследването, публикуваните работи, посветени на оптичните свойства на КТ от InP/GaAs, се основаваха главно на ФЛ измервания. В литературата бяха налични малко резултати относно оптичното поглъщане на системи с КТ от тип II. Като алтернатива на оптичното поглъщане ние сме използвали високочувствителната SPS. Измерванията са извършени при температура на течен азот (73 K), което позволи директно сравнение с резултатите от ФЛ, като се има предвид, че при стайна температура не беше получен ФЛ сигнал.

3.4.1. Експериментални детайли

Изследваните образци са самоорганизиранни КТ от InP/GaAs, израстнати по метода на Странски-Кръстанов чрез химично лъчева епитаксия (Chemical Beam Epitaxy, CBE)⁵. Те съдържат 10 слоя с КТ от InP, разделени от слоеве GaAs с дебелина 5 nm. Последният слой КТ е оставен непокрит за AFM измервания. Цялата структурата е израстната върху буферен слой от GaAs с дебелина 300 nm, и подложка от (001) ПИ GaAs (Фиг.3.4.1). Хетероструктурата и буферният слой имат фоново р-тип легиране от порядъка на 10^{16}cm^{-3} , тъй като основният замърсител при CBE е въглерод, който в GaAs е плитък акцептор. Измерванията на PL са извършени от автора по време на изследователския му престой в



Фигура 3.4.1. Схема на слоевете в структурите с InP/GaAs тип-II КТ.

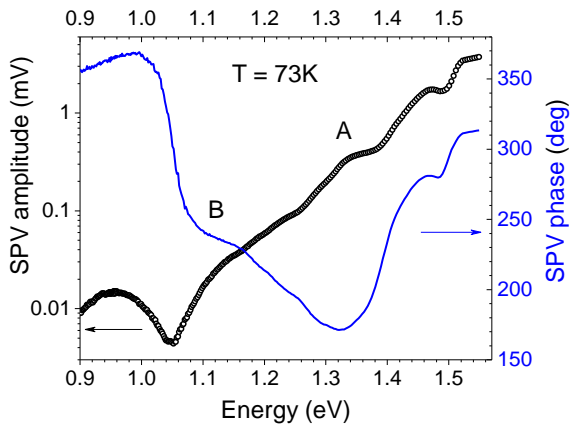
⁵ Получаването на образците и структурното характеризирание са направени в Университета на Кампинас, Бразилия.

Университета Кампинас с помощта на 200 mW диоден лазер (532 nm), монохроматор с една решетка SPEX (1200 gr/mm), Ge детектор, свързан към синхронен усилвател. SPV спектрите са измерени с установката и процедурата, описани в раздел. 2.1.

3.4.2. Резултати и дискусия

AFM измерванията показаха средна височина на КТ от (3.2 ± 0.9) nm, среден радиус от (18 ± 3) nm и плътност от 3.5×10^{10} cm⁻². ТЕМ изследвания показаха, че КТ в първия слой са по-малки от дебелината на разделящия слой от GaAs, като по този начин тези КТ са физически отделени от следващия слой с InP КТ. Това разделяне обаче намалява за следващите слоеве и точките след четвъртия слой се сливат в структура, подобна на квантови стълбчета (quantum posts, QPs) [27,28].

Типични спектри на SPV амплитуда и фаза, измерени при 73 K, са представени на Фиг. 3.4.2. За улеснение на анализа, те могат да бъдат разделени на две области: ниско енергетична за фотонни енергии $h\nu < 1.38$ eV и високо енергетична за $h\nu > 1.38$ eV.

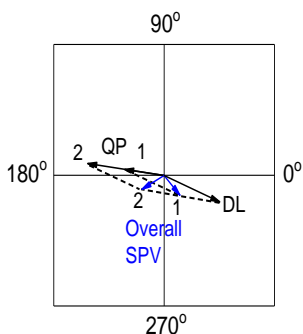


Фигура 3.4.2. Спектри на SPV амплитуда (символи) и фаза (линия) на образеца с InP/GaAs КТ измерени при 73 K.

Ниско енергетична област ($h\nu < 1.38$ eV) на SPV спектрите

Поради фоновото р-тип легиране на многослойната структура и буферния слой, енергетичните зони на повърхността са огънати надолу спрямо обема. Така структурата и част от буферния слой са разположени в повърхностен СПЗ, чиято дебелина е оценена на ~ 215 nm [27]. За $h\nu < 1.0$ eV SPV сигналът се дължи на оптични преходи, свързани с дълбоки нива (ДН) в подложката от ПИ GaAs. SPV фазата е близо до 360° , което показва преобладаващо движение на свободни електрони към обема, и/или дупки към повърхността.

В областта $1.0 < h\nu < 1.16$ eV амплитудата на SPV разкрива минимум при 1.05 eV, докато фазата драстично се променя по посока на



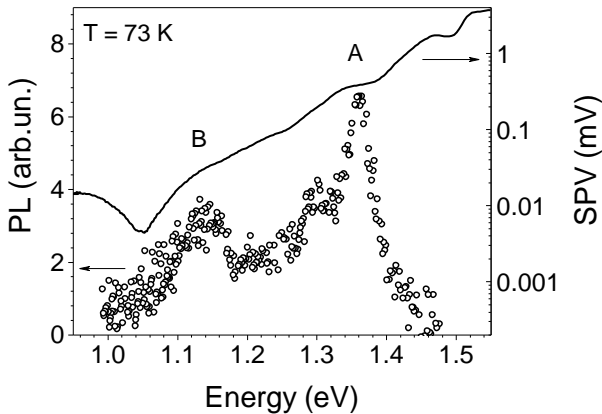
Фигура 3.4.3. Векторна диаграма представяща SPV процесите за $1.0 < h\nu < 1.16$ eV.

часовниковата стрелка с повече от 100° и се приближава до 240° . Такова поведение на SPV съответства на появата и увеличаването на нов SPV процес с фаза във II-ри квадрант близо до 180° , който се наслагва върху процеса, свързан с ДН. Това се обяснява с помощта на векторната диаграма на Фиг. 3.4.3, където SPV векторите на този нов процес и този свързан с ДН са обозначени съответно QP и DL. Две последователни състояния на QP и общия SPV вектори са показани и означени с „1” и „2”.

Векторът QP нараства с увеличаване на $h\nu$, образувайки тъп ъгъл с вектор DL. В резултат на това общият SPV вектор се върти по посока на часовниковата стрелка, докато неговата големина минава през минимум при $h\nu = 1.05$ eV. Фазата на новия SPV процес показва движение на дупки към подложката и/или движение на електрони към повърхността, което се дължи на огъването на лентата надолу в структурата с КТ [4]. Това означава, че новият SPV процес произлиза от структурата с КТ. Неговият сигнал преодолява сигнала от преходите с участие на ДН и

води до стъпалото в амплитудния спектър в областта 1.05 – 1.16 eV. По-нататък тази стъпка е обозначена с „В“.

За $h\nu > 1.16$ eV амплитудата на SPV непрекъснато нараства и разкрива друго стъпало в областта 1.25 – 1.38 eV, обозначено с „А“ на Фиг. 3.4.2. В същото време SPV фазата продължава промяната си по посока на часовниковата стрелка, като достига до минимум при 1.32 eV. В термините на векторния модел, това поведение се обяснява с появата и увеличаването на друг SPV вектор във II-ри квадрант, който се добавя към изобразените по-горе вектори. Този нов вектор трябва да има ориентация, подобна на тази на QP вектора [27]. Амплитудата и фазата на SPV процеса, съответстващ на стъпало А, предполага, че той настъпва в структурата с КТ, където енергетичните зони са огънати надолу. Неговата сила е по-голяма от тази на процеса, отговорен за стъпало В.



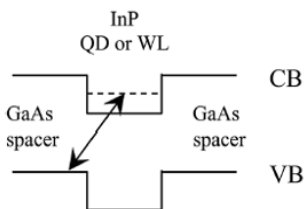
Фигура 3.4.4. Спектър на фотолуминесценция (символи) на образеца с InP/GaAs КТ измерен при 73 К при възбуждане 3 Wcm^{-2} . Спектърът на SPV амплитудата (линия) от Фиг. 3.4.2 е добавен за сравнение.

За да се оцени възможното влияние на SPV, генерирано в подложката в областта 1.0 – 1.38 eV, бяха измерени SPV спектри при 73К на чиста подложка от ПИ GaAs. Резултатите не показаха ясно изразени

спектрални ивици, а по-скоро плавен фон, т.е. различно поведение в сравнение със спектрите от Фиг. 3.4.2.

Фигура 3.4.4. представя ФЛ спектър на същия образец, измерен при 73 К заедно със спектър на SPV амплитудата от Фиг. 3.4.2. Тъй като не успяхме да получим ФЛ сигнал при възбуждане толкова ниско като това в SPV експеримента, използвахме едно от най-ниските възможни възбуждания (3 Wcm^{-2}), които дава разумен ФЛ сигнал. В областта 1.05 – 1.18 eV спектърът на ФЛ показва широк пик, означен с В, центриран на 1.14 eV, докато при по-високи енергии разкрива по-тесен пик при 1.36 eV, обозначен с А. Тези енергии попадат в спектралните области на SPV стъпалата, означени съответно с В и А.

Доброто съответствие в енергетичните позиции на структури А и В в спектрите на SPV и ФЛ позволява да се заключи, че те се дължат на оптични преходи между едни и същи енергетични състояния. Произходът на ФЛ пикове А и В беше определен в [28], където извършихме подробно ФЛ изследване при 10 К върху същата многослойна InP/GaAs структура, използвайки различни интензитети на възбуждане. Следвайки дискусията от [28], стъпало В в SPV спектърта е приписано на електронни преходи от състояния във валентната лента на разделящите слоеве от GaAs към състояния в проводимата зона на КТ от InP. Същевременно SPV стъпало А е обяснено с подобни преходи, но включващи състояния в проводимата зона на мокрещия слой (wetting layer, WL), както е показано на Фиг. 3.4.5.



Фигура 3.4.5. Схема на енергетичните зони и електронните преходи в един период от структурата с InP/GaAs КТ.

ФЛ пик В (1.14 eV) има значително по-ниска енергия (с 180 meV) от енергията (1.32 eV) на пика, наблюдаван при 7К в еднослойни InP/GaAs КТ със покриващ слой [29]. Сравнението на ФЛ спектри измерени в [27] и [28] при 7 К и 73 К с един и същ интензитет на

възбуждане показва, че червено отместване на този пик, свързаното с температурата е само 56 meV. Следователно, по-ниската енергетична позиция на пик В се дължи най-вече на вертикалното свързване на КТ, образуващи квантови стълбчета (QP) с размер, много по-голям от единичните КТ. Подобно енергия на ФЛ пик А (1.36eV) също е по-ниска от енергиите (~1.41–1.45 eV), на емисия от мокрещия слой при 10 К в еднослойни InP/GaAs КТ [30], като разликата е ~52 meV. Свързаното с температурата червено изместване от 10 К до 73 К за този пик е само 13 meV [27,28]. Следователно, основната причина за по-ниската енергия на излъчване и поглъщане от мокрещия слой (структура А) се дължи на електронното взаимодействие между отделните WL равнини на изследваните многослойни структури с относително тънки разделящи слоеве от GaAs.

Механизми за разделяне на носителите в пространството

За да изясним основните механизми на разделяне на фотоносителите в пространството, водещи до SPV сигнал, отчитаме следното: i) Фазата на SPV сигналите от QPs и WL е във II-ри квадрант, което предполага, че фотогенерираните дупки (електрони) се движат предимно към подложката (повърхността); ii) За да напуснат структурата на КТ и да се придвижат към подложката, електроните от InP QP трябва да преодолеят бариерата, образувана от по-малките КТ в първите 1-3 слоя, както и бариерата на буферните слоеве от GaAs; iii) Дупките, генерирани в разделящите слоеве от GaAs, имат много повече свобода за движение към подложката, тъй като бариерите от InP на WL са много тънки и освен това за тях не съществува допълнителна бариера между структурата и буферния слой от GaAs; iv) Електричното поле на СПЗ благоприятства движението на дупката към подложката и възпрепятства движението на електроните в тази посока; iv) Тъй като структурата с КТ много тънка (~ 40 nm), дупките се придвижват на много по-големи разстояния (включително в част от буферния слой от GaAs) от електроните.

Като се има предвид горното, можем да заключим, че основните механизми на разделяне на фотоносителите включват дрейф и дифузия

на дупките към подложката. По-малък принос има дрейфът на електрони към повърхността. Тези механизми пораждат SPV сигнал от структурата с QPs с фаза във II-ри квадрант, който се наслабва върху сигнала, свързан с ДН. Суперпозицията на двата сигнала води до наблюдавания SPV сигнал с фаза в III-ти и II-ри квадрант в ниско енергетичната област на SPV спектъра.

Високо енергетична област ($h\nu > 1.38$ eV) на SPV спектрите

За енергии на 1.38 eV поведението на SPV може да се обясни с последователната поява на два SPV процеса в обемен GaAs с фази в IV-ти квадрант, както следва. Като се има предвид йонизационната енергия на плиткия Si акцептор в GaAs (34 meV), пикът при 1.47 eV се приписва на преходи между плитки акцептори и проводимата зона в подложката. Те доставят свободни електрони и заловени дупки, което води до SPV вектор в IV-ти квадрант. При по-високи енергии стъпалото при 1.508 eV произлиза от преходи зона-зона в подложката от ПИ GaAs, които са силен и бърз процес с фаза в IV-ти квадрант по-близо до 360° поради ефекта на Дембър. Тези два процеса завъртат резултатния SPV вектор от II-ри през III-ти към IV-ти квадрант, както се наблюдава на Фиг. 3.4.2.

3.4.3. Заключение

Оптичните преходи, свързани с КТ и WL, се разкриват като две добре разделени спектрални ивици в SPV и ФЛ спектри на многослойни структури с InP/GaAs КТ от тип-II. Наблюдава се електронно взаимодействие между слоевете и вертикално срастване на КТ в квантови стълбчета. Дрейфът и дифузията на дупки от структурата с КТ към подложката е основният механизъм на разделяне на фотоносителите водещ до генерация на SPV. Поглъщането в подложката от ПИ GaAs доминира в SPV спектрите за енергии под 1.0 eV и над 1.38 eV.

Глава 4. SPS на материали за фотоволтаиката

4.1. Силициевеи наножички, приготвени чрез химическо ецване подпомогнато от метал

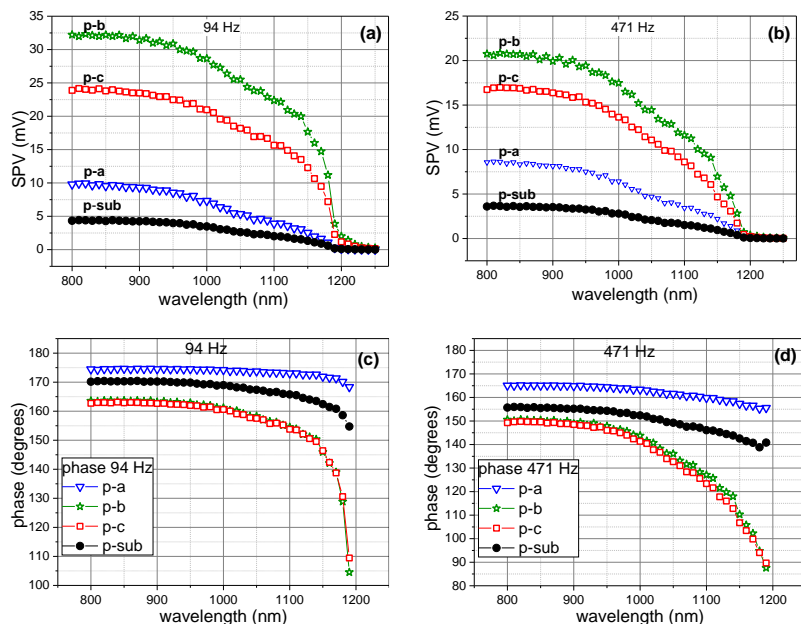
Силициевите наножички (SiNW), произведени чрез химическо ецване подпомогнато от метал (metal-assisted chemical etching, MACE) [31], представляват материал с много ниско отражение (под 2-3%). Те са перспективни за използване върху предната повърхност на c-Si слънчеви клетки за увеличаване на погълнатата светлина [32]. Един от основните проблеми при използването на такива SiNW в c-Si слънчеви клетки е рекомбинацията на носители на тяхната много голямата повърхност. До голяма степен рекомбинацията се дължи на структурни дефекти на повърхността на SiNW, които трябва да бъдат сведени до минимум чрез прилагане на подходящи методи. В този раздел описваме нашите SPS изследвания на такива SiNW, докладвани в статия **F10**. Целите на изследванията са да се оцени ефективността на химическото третиране, приложено след процеса на MACE, за намаляване на рекомбинационните центрове на повърхността на SiNW и да се получи допълнителна информация за техните свойства. По времето когато беше извършена, нашата работа беше едно от първите SPS изследвания на SiNW, изготвени чрез MACE процес.

4.1.1. Експериментални детайли

Експерименталните образци⁶ са приготвени използвайки p-тип (100)-ориентирани Si пластини със съпротивление 1-2 $\Omega\cdot\text{cm}$. За образуването на SiNW е приложен едноетапен MACE процес, както е описано в [31]. След ецването, образците са потопени в 50% HNO_3 , за да се разтворят напълно дендритите от Ag и всякакви други Ag остатъци от повърхността на SiNW. След това, образците са подложени на химическа обработка с HF/piranha (смес от H_2SO_4 и H_2O_2) /HF за отстраняване на структурни дефекти от повърхността им, които са резултат от процеса

⁶ Подготовката на образците и химическото им третиране са извършени в Националния център за научни изследвания „Демокритос“, Атина, Гърция.

на ецване. По-долу, SiNW образци получени без химическа обработка са означени като p-a, докато p-b (p-c) са съответно образци с единичен (двоен) цикъл на HF/piranha/HF обработка. За сравнение са изследвани и референтни образци от p-Si подложка, обозначени като p-sub.



Фигура 4.1.1. Спектри на SPV амплитуда (a,b) и фаза (c,d) на всички SiNW образци, измерени с висока плътност на фотонния поток при 94 Hz (a,c) и 471 Hz (b,d).

Измерени са две серии SPV спектри– една с висока плътност на фотонния поток ($\Phi \approx 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) и една с достатъчно по-ниска плътност ($\Phi < 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$), така че зависимостта на SPV от Φ да е (почти) линейна.

4.1.2. SPV измервания със силен фотонен поток

Фигура 4.1.1 представя спектри на SPV амплитуда и фаза измерени във всички изследвани образци при 94 Hz и 471 Hz. Всички SPV амплитудни спектри разкриват подобна форма, включваща слабо изразено рамо в областта 1050–1200 nm, което наричаме ниско-енергетична спектрална структура (HEC), последвано от стъпало в областта 800–1050 nm, наречено високо-енергетична спектрална структура (BEC). SPV фазата е във II-ри квадрант за всички образци, което показва огъване на енергетичните зони надолу в посока към повърхността, в съгласие с р-тип легирането [4,11]. Нейните стойности обаче са различни за различните образци и също варират в зависимост от дължината на светлинната вълна и честотата на модулация.

При анализа на SPV спектрите имаме предвид, че амплитудата на SPV нараства с увеличаване на коефициента на оптично поглъщане α , ефективното време на живот на носителите τ_{eff} и разстоянието Δx , на което се разделят фотогенерираните електрони и дупки от електричното поле на СПЗ. Както бе посочено в раздел 2.1, при огъване на зоните надолу фазовото закъснение $\Delta\phi$ се дава с $\Delta\phi = 180^\circ - \phi$.

Като се има предвид нейната спектрална област и нейната фаза близка до 180° , BEC се обяснява с преходи зона-зона. HEC в подложката се приписва на електронни преходи между плитки В акцептори (йонизационна енергия 45 meV) и проводимата зона, последвани от термично повторно заселване на акцепторните нива с електрони от валентната зона. Такъв механизъм на генериране на SPV е по-бавен от преходите зона-зона, което обяснява по-голямото фазово закъснение на HEC в сравнение с BEC.

За образец р-а, както BEC, така и HEC показват по-малки фазови закъснения в сравнение с подложката (вж. Фиг. 4.1.1 (c), (d)), т.е. съответните процеси са по-бързи. Това се обяснява с нано-грапавостта и структурните дефекти на повърхността на SiNW, които въвеждат висока плътност на повърхностни състояния (ПС). Тези състояния увеличават скоростта на повърхностна рекомбинация, като по този начин намаляват ефективното време на живот на носителите съгласно равенство (2.3.)

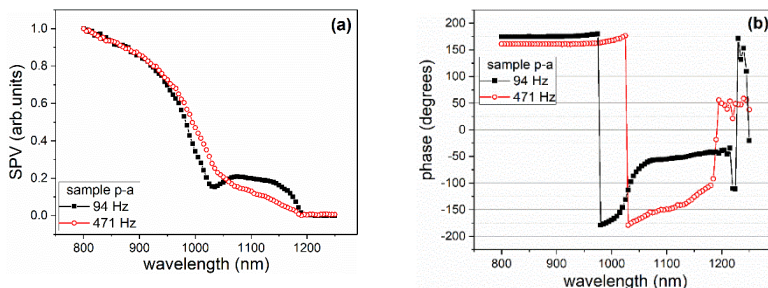
дадено по-горе. В резултат на това процесите на генерация и рекомбинация на носители стават по-бързи, което води до по-малко фазово закъснение на SPV сигнала. По отношение на SPV амплитудата можем да различим два ефекта на ПС с противоположни последствия. Първият е свързан с намаленото τ_{eff} , което води до по-малка SPV амплитуда. Въпреки това, SPV амплитудата, наблюдавана в образец р-а, е по-голяма от тази на подложката. Това се обяснява с увеличено огъване на енергетичните зони на повърхността надолу в образец р-а поради положително заредени ПС, което води до по-голям СПЗ, т.е. по-голямо Δx и съответно по-голям SPV сигнал. Този втори ефект на ПС върху SPV амплитудата доминира в образец р-а.

Образец р-б показва по-голямо фазово закъснение, т.е. по-бавни процеси от образци р-а и р-sub както за ВЕС, така и за НЕС (Фиг. 4.1.1 (с), (d)). Това се дължи на намалената скорост на повърхностна рекомбинация (повишен τ_{eff}) в резултат на намалената плътност на ПС след химическата обработка с HF/Piranha/HF. Амплитудата на SPV за образец р-б е по-висока, отколкото за образец р-а (Фиг. 4.1.1. (а), (b)). За да обясним това, трябва да разгледаме отново двата противоположни ефекта на ПС. По-ниската плътност на SS води от една страна до повишен τ_{eff} , а от друга – до по-слабо огъване на енергетичните зони, т.е. по-тесен СПЗ и по-малко Δx . Увеличените SPV амплитуда и фазово закъснение показват, че приносят на първия фактор (увеличен τ_{eff}) е по-голям в образец р-б, за разлика от образец р-а. Това води до заключението, че още с първата химическа обработка е постигнато значително намаляване на плътността на ПС.

Образци р-с и р-б имат много близки стойности на SPV фазата (Фиг. 4.1.1 (с), (d)). Това се обяснява с техните сходни стойности на τ_{eff} (вж. по-долу). SPV амплитудата на образец р-с е по-ниска от тази на р-б (Фиг. 4.1.1 (а), (b)). Това се дължи на по-малкото Δx в резултат на по-нататъшно намаляване на плътността на ПС. Този ефект доминира над намаляването на скоростта на рекомбинация на ПС.

4.1.3. SPV измервания със слаб фотонен поток

SPV спектрите на образец p-a, измерени с ниска плътност на фотонния поток, са показани на Фиг. 4.1.2. При 94 Hz амплитудата разкрива нова структура - широка изпъкнала ивица в НЕС с фаза в IV-ти квадрант. Процесът отговорен за нея взаимодейства с преходите зона-зона (опашката на ВЕС), което води до минимум на амплитудата около 1030 nm поради почти противоположните фази на двата процеса. Приносът на този странен процес е силно намален при висока честота и също така не се появява в спектрите на образци p-b и p-c (не са показани). Това предполага, че той е относително бавен процес, свързан с повърхността, който се потиска от химическата обработка. За неговия произход е предложено обяснение, включващо преходи от ПС близо до валентната зона към проводимата зона, последвани от дифузия на фотогенерираните електрони към обема срещу електричното поле на СПЗ.

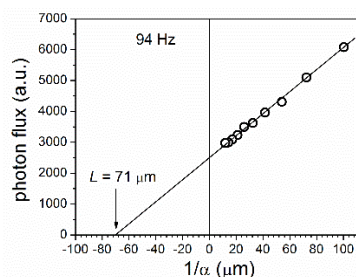


Фигура 4.1.2. *S* Спектри на SPV амплитуда (a) и фаза (b) на образец p-a, измерени с ниска плътност на фотонния поток при 94 Hz (черни квадрати) and 471 Hz (червени кръгове). В (a) спектрите са нормирани на единица.

Дължина на дифузия на неосновните носители

Измерванията на SPV с нисък фотонен поток са използвани за оценка на дължината на дифузия на неосновните носители в изследваните образци. За целта е приложен методът, наречен

„Повърхностно фотонапрежение с постоянна величина“ или „метод А“, като са спазени всички негови необходими изисквания [33]. Той се състои в поддържане на SPV постоянно за няколко дължини на вълната λ чрез промяна на плътността на фотонния поток Φ . Зависимостта на Φ (λ) от $1/\alpha(\lambda)$ се получава права линия, която пресича абсцисата в $-L$. Фигура 4.1.3 показва получената стойност за образец p-a при възбуждане с 94 Hz, докато резултатите за всички образци при двете използвани честоти са обобщени в Таблица 4.1.1.



Фигура 4.1.3. Фотонен поток като функция на $1/\alpha$ за образец p-a измерен при 94 Hz за $SPV=0.3$ mV.

SAMPLE	94 Hz	471 Hz
p-sub	213 ± 14	200 ± 16
p-a	71 ± 5	86 ± 5
p-b	158 ± 15	149 ± 13
p-c	159 ± 11	153 ± 9

Таблица 4.1.1. Дифузионна дължина на електрони (в μm) получена в изследваните образци.

Образец p-a, който не е подложен на химическо третиране показва силно намалени стойности на L в сравнение с другите образци. Това подкрепя горната дискусия относно голямата скорост на рекомбинация през ПС, свързани със структурни дефекти, образувани по време на МАСЕ процеса. Образци p-b и p-c имат сходни L стойности, което означава, че техните τ_{eff} са подобни в съответствие със близките им стойности на SPV фазата (вж. раздел 4.1.2). В допълнение, това предполага, че още първото химическо третиране (p-b) елиминира до голяма степен Si наноструктури на повърхността на SiNW, което води до по-гладка повърхност, значително намаляване на ПС и съответно – значително увеличение на дифузионната дължина.

Стойностите на L , получени при 94 и 471 Hz, са много близки една до друга за образци p-sub, p-b и p-c, което съответства на очакванията, имайки предвид относително ниските честоти на модулация. Противно на това, което се случва в химически обработените образци, в базовия образец p-a стойността на L е по-висока при 471 Hz в сравнение с 94 Hz. Това предполага съществуването в този образец на относително бавни уловки, чието въздействие върху транспорта на електроните намалява с нарастващата честота. Концентрацията на тези уловки намалява значително в химически обработените образци p-b и p-c, което води до по-високи стойности на L . Този резултат е в съгласие с интригуващия бавен SPV процес, наблюдаван в HEC на SPV спектрите при ниско възбуждане, който е силно редуциран от химическата обработка (вж. по-горе). Произходът на тези бавни уловки най-вероятно е свързан с грапавата повърхност на SiNW в базовия образец p-a.

4.1.4. Заключение

В SiNW получени чрез MACE има голяма концентрация на положително заредени повърхностни рекомбинационни центрове, които намаляват времето на живот и дифузионната дължина на носителите и увеличават огъването на енергетичните зони. Тяхната концентрация значително намалява след химическо третиране с HF/piranha/HF, което отстранява малките Si наноструктури на повърхността и подобрява качеството на SiNW.

4.2. Разредени нитриди на основата на GaAs

През последните две десетилетия има голям интерес към материалите разредени нитриди III-V-N, породен отчасти от възможностите за приложението им в многопреходни слънчеви клетки (МПСК). Производителността на МПСК е ограничена от производителността на под-клетките, които трябва да бъдат избрани с подходящи забранени зони и също така да имат възможно най-добро кристално качество. Разредените нитриди като InGaAs(Sb)N и GaAsSbN могат да осигурят регулируеми забранени зони между 0.7 и 1.2 eV, като същевременно запазят решетъчно съгласуване с подложка от GaAs или Ge. Следователно разработването на тези материали е от голямо значение за високоефективни МПСК, в които те могат да се използват за поглъщане на ниско енергетични фотони. Въпреки това, устройствата не са достигнали желаната очаквана производителност поради ниските дифузионни дължини на неосновните носители. Следователно са необходими допълнителни изследвания с цел подобряване на свойствата на разредените нитриди.

По времето, когато бяха предприети тези изследвания, нямаше публикации за InGaAsSbN и GaAsSbN израстнати чрез епитаксия от течна фаза (liquid phase epitaxy, LPE). Наличните данни за структурните, оптичните и електронните свойства на такива материали бяха оскъдни. Следователно е необходимо подробно проучване на тези материали като алтернатива на материалите, израстнати чрез по-конвенционални техники като MBE и MOCVD. Освен това SPS е рядко използвана [34–37] за изследване на разредени нитриди, въпреки възможностите които предлага.

В този раздел представяме нашите оригинални SPS изследвания, описани в статии **F11-F15** и **R3-R6**, на електронните и оптичните свойства на разредени нитриди във вид на слоеве и структури за слънчевите клетки, израстнати чрез LPE. SPV спектрите са измерени при стайна температура с експерименталната установка и процедура, описани в раздел 2. Интерпретацията на резултатите е допълнена от

такава, получена от ФЛ измервания и изчисления на електронната структура, извършени от колеги от различни университети.

4.2.1. Подробности за кристалния растеж с течна епитаксия

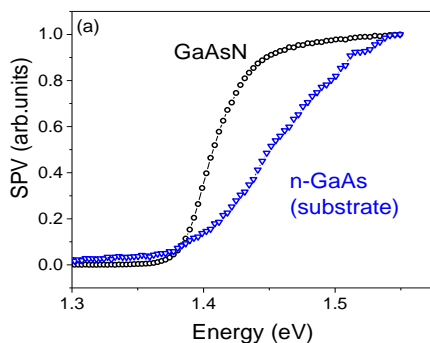
Израстването на експериментални образци с LPE е извършено в Централна лаборатория по приложна физика на БАН в Пловдив от доц. М. Миланова. Въпреки че израстването не е принос на автора, тази информация е включена в дисертацията, за да покаже проблемите, пред които е изправена LPE при израстване на дебели слоеве от разредени нитриди и по този начин да се разбере по-добре стойността на изследователската работа, представена в следващите раздели. Тъй като по-високите температури на растеж ограничават включването на N поради микро-фазова сегрегация, беше използвана нискотемпературна ($T < 600$ °C) версия на LPE метода. За да се получат монокристални слоеве без разделяне на фазите, съставът на стопилката бе внимателно избиран така, че да бъде близо до границата на широката област, в която се получава фазово разделяне на тройното или четворното съединение. Образците са израстнали върху подложки от (100) p-GaAs:Si ($\sim 10^{18}$ cm⁻³). Изходните материали за разтворите включваха метали Ga, In и/или Sb с чистота 6N. Като източници на As и N са използвани поликристални GaAs и GaN с чистота 5N. Съдържанието на азот в стопилката беше 0.5 at%.

4.2.2. Слоеви от GaAsN и InGaAsN. Ефектът на индия

Епитаксиални слоеве GaAs_{1-x}N_x с дебелина 1-2 μ m са израстнали от богат на Ga разтвор при различни начални температури на епитаксия, вариращи в диапазона от 600 – 550°C. Измерванията на ефекта на Хол⁷ показваха p-тип легиране на слоевете от $6\text{-}7 \times 10^{17}$ cm⁻³. Фигура 4.2.1 представя SPV спектъра на образец от GaAsN сравнен с този на p-GaAs подложката. Спектърът на GaAsN показва червено отместване на ръба на оптично поглъщане спрямо този на GaAs. Забранената зона на материала, E_g , е оценена от зависимостта на квадрата на SPV от фотонната енергия като получената права линия е екстраполирана до

⁷ Измерванията на ефекта на Хол са извършени от Б. Арнаутов във физическия факултет на Софийския Университет.

пресичането ѝ с абсцисата. Пресечната точка е оценка за E_g . За текущата проба, $E_g = 1.390$ eV и следователно намаляването на забранената зона ΔE_g спрямо тази на GaAs (1.423 eV) е 33 meV. Изчисленията на електронната структура⁸ и на забранената зона с помощта на полуемпиричния метод на силната връзка [38] показаха, че подобно червено отместване (31 meV) се получава за съдържание на N $x = 0.001$. По този начин е оценено съдържанието на N в образеца. То е потвърдено от изчисления на имагинерната част на диелектричната функция на $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ за x в диапазона от 0 до 0.01 със стъпка от 0.001. Сравнението със SPV спектъра от Фиг. 4.2.1. показва, че съдържанието на азот в експерименталния образец наистина е $x = 0.001$ (0.1%) [39].



Фигура 4.2.1. Normalized SPV amplitude spectra of the n-GaAs substrate (triangles) and a GaAsN sample (circles).

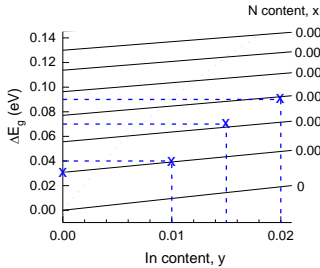
ефективността на включване на N се увеличава, за да компенсират напреженията на свиване, причинени от големите In атоми. Така, четворни слоеве от $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ бяха израстнати от стопилка смес от In + Ga. Съдържанието на In в слоевете, оценено чрез EDX⁹ (energy-

Ниската ефективност на включване на N в слоевете при почти равновесните условия LPE се дължи на малката разтворимост на N в стопилката от Ga и ниския коефициент на дифузия на N в подрешетката на As в GaAsN. Тя може да се увеличи чрез въвеждане на няколко процента In атоми в кристалната решетка. При почти равновесните условия на растеж на LPE, съответстващи на решетъчно съгласуване с подложката,

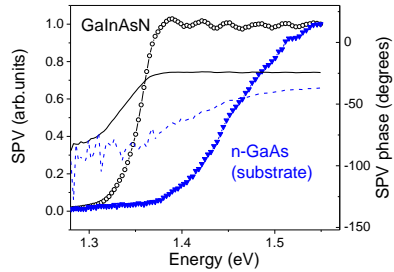
⁸ Пресмятанията са направени от Н. Щинков в Университета на Отава, Канада.

⁹ EDX и SEM измерванията са извършени в Лаборатория „Технология на материалите“ при физическия факултет на Софийския Университет от С. Русев, К. Генков и А. Цонев.

dispersive X-ray), е в диапазона 1% - 2% ($y \cong 0.01 - 0.02$) в зависимост от състава на стопилката и температурите на епитаксия.



Фигура 4.2.2. Изчисленото намаляване на забранената зона на $In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x$ спрямо тази на GaAs като функция на съдържанието на In (y) за няколко стойности на съдържанието на N (x). Пунктирните линии маркират експерименталните стойности и съответното съдържание на In. Линията с точки съответства на условието за решетъчно съгласуване $y = 3x$.



Фигура 4.2.3. Спектри на SPV амплитуда (символи) и фаза (линии) на образец от InGaAsN (кръгчета и плътна линия) сравнен с този на подложката от n-GaAs (триъгълници и пунктирана линия).

Фигура 4.2.2 показва изчисленото намаляване на забранената зона ΔE_g като функция на съдържанието на In в $In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x$ за няколко стойности x на съдържанието на N. За $y = 0$ (т.е. GaAsN) и $x = 0.001$ $\Delta E_g = 31$ meV в съответствие с намереното по-горе. Фигура 4.2.3 представя SPV амплитудния спектър на образец от InGaAsN със съдържание на In $y \cong 0.015$ ($\sim 1.5\%$) сравнен с този на подложката от GaAs. Получените забранени зони са $E_g = 1.350$ eV и $E_g = 1.423$ eV съответно за InGaAsN и GaAs, което дава $\Delta E_g = 73$ meV. Сравнявайки тази стойност и стойността на y с кривите от Фиг. 4.2.2 получаваме $x \cong 0.002$ ($\sim 0.2\%$) за съдържанието на N в тази образец. Подобни разглеждания, приложени към образци с $y \sim 2\%$ дават $\Delta E_g \cong 90$ meV и следователно $x \cong 0.003$ (0.3%). В образци с $y \sim 1\%$ получихме $\Delta E_g \cong 40$ meV и следователно $x \cong$

0.001 (0.1%). Гореописаните резултати потвърждават, че съдържанието на N в слоевете се увеличава с увеличаване на съдържанието на In.

Намаляването на забранената зона в изследваните образци от InGaAsN са доста по-големи изчислените такива в InGaAs, дължащи се на In. Следователно те се дължат основно на наличието на N в образците.

Проверено е, че намаляването на забранената зона не зависи от температурата. За целта на някои образци от InGaAsN и GaAs са измерени ФЛ спектри¹⁰ при 300 K и при 2 K и от позицията на ФЛ пик е определено намаляването на забранената зона на InGaAsN спрямо зоната на GaAs. Установено е, че то е едно и също при 2 K и 300 K.

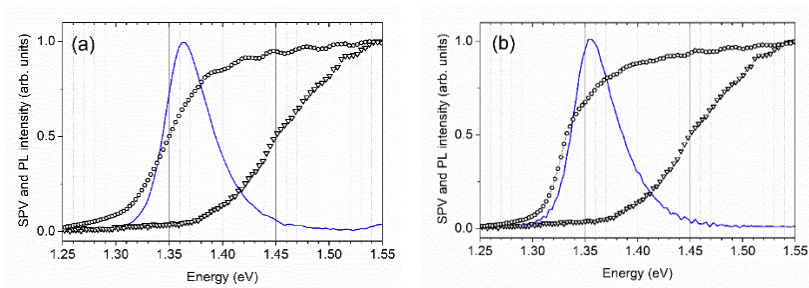
Фигура 4.2.3. така показва също, че стойностите на SPV фазата на InGaAsN и GaAs са в IV-ти квадрант, което потвърждава n-тип легирането намерено с ефекта на Хол. Фазовите спектри показват също, че огъването на зоните на интерфейса слой/подложка също е нагоре. Това е очакван резултат поради по-ниското легиране на слоя в сравнение със подложката.

4.2.3. Слоевете от InGaAsN и InGaAsSbN. Ефектът на антимона

Четворни слоеве от $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ почти решетъчно съгласувани с GaAs бяха израстнати от богата на In стопилка (90% In +10% Ga), съдържаща 0.5 ат.% поликристален GaN като източник на азот. Кристализацията бе от различни начални температури на епитаксия в интервала 580° – 560 °С. За изследване на ефекта от включване на малко количество Sb в решетката на InGaAsN, поддържайки структурата, решетъчно съгласувани с GaAs, беше приготвена серия от епитаксиални слоеве $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x-z}\text{Sb}_z\text{N}_x$. Те са израстнати от стопилка смес от 86%In + 10%Ga + 4%Sb използвайки същите температурни режими като за четворните InGaAsN съединения. Дебелината на слоевете, определена чрез SEM (scanning electron microscopy), е в интервала от 2–2.5 μm в зависимост от началната температура на епитаксия и времето на растеж. Измерванията на EDX показаха на In ~3% ($y \cong 0.03$) в образците.

¹⁰ ФЛ спектри на слоеве от разредени нитриди бяха измерени при 300 K от И. Асенова в Имперския Колеж в Лондон и К. Кирилов в Софийския университет. И. Г. Иванов измери ФЛ спектри при 2 K в Университета на Линкьопинг, Швеция.

Съдържанието на N в образците, изчислено от XRD¹¹ криви с висока разделителна способност, използвайки закона на Вегард [40], е около 0.27% ($x \cong 0.0027$). В слоевете от InGaAsSbN се наблюдава малко по-голямо решетъчно несъответствие с подложката от GaAs (0.20% срещу 0.16% в InGaAsN). Това е в съответствие с включването в решетката на $\sim 0.5\%$ Sb ($z \cong 0.005$), резултат определен от EDX измервания.



Фигура 4.2.4. Нормирани SPV (кръгчета) и ФЛ (линии) спектри на InGaAsN (a) и InGaAsSbN (b). SPV спектрите на подложката от GaAs са представени с триъгълници.

SPV амплитудните спектри на образци от InGaAsN и InGaAsSbN са сравнени със SPV спектъра на GaAs на Фиг. 4.2.4 (a) и (b). И в двата случая се наблюдава червено отместване на ръба на оптично поглъщане (E_g) спрямо този на GaAs. За образец InGaAsN, $E_g = 1.328$ eV и следователно $\Delta E_g = 95$ meV. За образец InGaAsSbN, $E_g = 1.312$ eV и $\Delta E_g = 111$ meV. ФЛ спектри на Фиг. 4.2.4 разкриват относително широки пикове, интерпретирани като луминесценция при преходи зона-зона. Експоненциалната опашка при високи енергии е резултат от Болцмановото разпределение на носителите, докато тази на при ниски енергии се приписва преходи от локализиран състояние в забранената зона. SPV и ФЛ спектри на InGaAsSbN са отместени към по-ниски енергии спрямо спектрите на InGaAsN.

¹¹ XRD измервания на InGaAs(Sb)N са извършени от J. W. Gerlach (Leibniz Institute for Surface Modification), а на GaAsSbN - от Г. Авдеев (Институт по Физикохимия, БАН).

Описаните по-горе сравнения между SPV и PL са направени за редица образци от InGaAsN и InGaAsSbN. Във всички случаи се наблюдава намаляване на забранената зона на разредените нитриди спрямо тази на GaAs. Добавянето на Sb допълнително намалява забранената зона, което е в съгласие с литературните данни за GaAsSbN [41] и GaAsSb [42], както и с пресмятанията с полу-емпиричния метод на силната връзка за InGaAsSbN [43]. Това се дължи на повдигането на максимума на валентната лента с увеличаване на съдържанието на Sb. Въпреки това, намаляването на забранената зона спрямо GaAs, наблюдавано в образците InGaAsSbN, се дължи най-вече на ефекта на N, тъй като взаимодействието между локализираното ниво на N и минимума на проводимата зона е по-силно от ефектите на Sb и In.

Като обща тенденция стойностите на забранената зона в изследваните образци, определени чрез SPS, са по-ниски с около 30–45 meV от тези, получени от позицията на ФЛ пик. Предложихме обяснение на това „анти-Стоксово“ отместване [43]. То включва N-индуцирани дефектни състояния в забранената зона под ръба на проводимата зона, термично излъчване на носители от тези локализирани състояния и доминиране на рекомбинация зона-зона, наблюдавана в експеримента по ФЛ. Съществуването на опашка от дефектни състояния под ръба на проводимата зона се доказва от ниско енергетичната опашка на ФЛ спектри на фиг. 4.2.4, както и от ФЛ спектъра, измерен при 2K [39]. От друга страна, при измерванията с SPS с увеличаване на енергията на фотоните първо се достигат дефектните състояния под ръба на проводимата зона, при което електроните термично излизат в континуума. По този начин SPS дава малко по-ниска енергия за прага на оптично поглъщане в сравнение с ФЛ. Друга причина за по-ниските стойности получавани чрез SPS, може да е ефектът на Franz-Keldysh, възникващ поради електричното поле в СПЗ на повърхността и/или интерфейса. Подобно „анти-Стоксово“ отместване между спектрите на оптично поглъщане и ФЛ е наблюдавано в [44] в слоеве от GaAsN с ниско съдържание на N ($x = 0.006$).

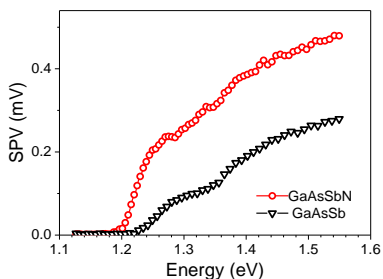
За да се определят доминиращите механизми на рекомбинация в нашите слоеве от InGaAsSbN, интегралният интензитет на ФЛ I_{PL} е изследван като функция на мощността на възбуждане I_{exc} . Зависимостта $I_{PL}(I_{exc})$ в различни полупроводници обикновено се представя като

степенна функция $I_{PL} \sim I_{exc}^k$ [45], но за разредени нитриди не можахме да намерим такива изследвания. Следвайки модела от [45] и като се има предвид, че в нашия случай неравновесната концентрация на електрони е много по-малка от равновесната, очакваме $k = 1$ в зависимостта $I_{PL}(I_{exc})$. Получените стойности в различните образци варират между 1.0 и 1.2. Поради това е направено заключение, че доминиращите механизми на излъчвателна рекомбинация са рекомбинация на свободни носители и екситонна рекомбинация.

4.2.4. GaAsSbN слоеве и структури на слънчеви клетки

4.2.4.1. Единични слоеве от GaAsSbN

Монокристални слоеве от $GaAs_{1-x}Sb_yN_x$ без фазово разделяне са израстнати от стопилка смес от 95 at.% Ga + 5 at. % Sb при различни начални температури на епитаксия в интервала 575–555°C. Съдържанието на Sb в слоевете е ~6.8% ($y \cong 0.068$) определено чрез EDX и потвърдено от XPS¹². Съдържанието на N, оценено от XPS и XRD, прилагайки закона на Вегард [40], е ~ 0.1% ($x = 0.001$). Дебелината на слоевете, определена от SEM измервания върху напречното сечение е в интервала 0.5–1.2 μm в различни образци.



Фигура 4.2.5. SPV спектри на слоеве от GaAsSbN (кръгчета) и GaAsSb (триъгълници).

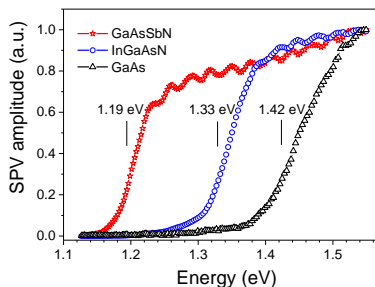


Figure 4.2.6. Нормирани SPV спектри на слоеве от GaAsSbN, InGaAsN и GaAs подложка.

¹² XPS измерванията и анализът на техните резултати са извършени от К. Костов в Института по Обща и Неорганична Химия, БАН.

Фигура 4.2.5 представя SPV спектри на слоеве от GaAsSbN и GaAsSb с еднакво съдържание на Sb ($y \cong 0.068$), израстнати при идентични условия. Спектърът на GaAsSbN показва по-силен сигнал с коефициент, увеличаващ се от 1.8 при 800 nm (1,5 eV) до 8.0 при 1000 nm (1.24 eV), което показва по-добър фотоотговор. Следователно, добавянето на азот към GaAsSb дори при свръх ниски концентрации подобрява фотоотговора на материала. Подобрието е по-силно изразено за фотонни енергии под забранената зона на GaAs. Тези резултати могат да се обяснят по следния начин. Напреженията и деформациите, причинени от атомите на Sb и N, са противоположни по знак: Sb се опитва да се разшири, докато N се опитва да свие кристалната решетка. Следователно, N в малки количества частично пасивира свързаните с Sb локализираните състояния в забранената зона на GaAsSb и по този начин отслабва ефектите на залавяне на носители.

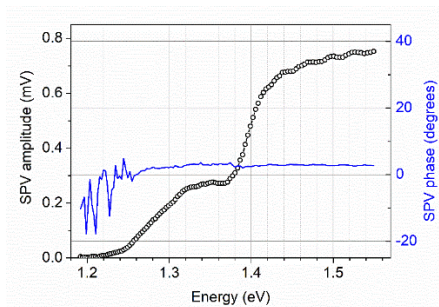
Освен това, спектърът на образеца от GaAsSbN разкрива ясно червено отместване на ръба на оптично поглъщане спрямо този на GaAsSb. Забранената зона, оценена от Таус-графика е 1.212 eV и 1.241 eV съответно за GaAsSbN и GaAsSb. Следователно червеното отместване е 29 meV. Ако се приложи модела на взаимно отблъскващи се зони (band anti-crossing) [46] тази стойност съответства на N съдържание $x \approx 0.001$ в съответствие с резултатите от XPS и XRD и очакванията относно ролята на N за намаляване на ширината на забранената зона (вж. раздел 4.2.2.) Червеното отместване при GaAsSbN спрямо GaAs е 211 meV. Тази стойност е почти два пъти по-голяма от червеното отместване на образците, съдържащи In, разгледани по-горе. Това се дължи главно на по-голямото съдържание на Sb (~7 %) в този материал, което придвижва ръба на валентната зона към по-високи енергии, като по този начин допълнително намалява забранената зона. За да илюстрира по-добре тази разлика, Фигура 4.2.6 представя SPV спектри на образци от GaAsSbN и InGaAsN в сравнение с тези на GaAs подложка. Забранената зона на GaAsSbN, оценена от Таус-графика е със 140 meV по-ниска в сравнение с InGaAsN. Червеното отместване спрямо GaAs е 233 meV, което е най-голямата стойност, получена в нашите експерименти.

4.2.4.2. Структури на слънчеви клетки на основата на GaAsSbN

В допълнение към единичните епитаксиални слоеве от GaAsSbN бяха направени и серия от p-i-n структури (фиг. 4.2.7.) от p-AlGaAs – p-GaAs – i-GaAsSbN – n-GaAs. Слоевете i- GaAsSbN са компенсирани чрез легиране с Mg в резултат на което концентрация на електрони в тях е намалена до $8.7 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$, както е установено чрез измервания с ефекта на Хол. Фигура 4.2.7 представя спектри на SPV амплитуда и фаза на такава p-i-n структура. Амплитудата разкрива стъпало в областта 1.24 – 1.38 eV, произлизащо от поглъщане в GaAsSbN и друго стъпало за $h\nu > 1.38 \text{ eV}$, дължащо се на слоевете от GaAs. Сигналите от GaAsSbN и GaAs са сравними по големина, което показва доброто качество на слоя разреден нитрид.

p - Al _{0.8} Ga _{0.2} As		30-40 nm
p ⁺ - GaAs		0.20 μm
i - GaAsSbN	~10 ¹⁵ cm ⁻³	0.5-0.7 μm
n - GaAs	2×10 ¹⁸ cm ⁻³	0.8 μm
n ⁺ - GaAs		Substrate

Фигура 4.2.7. Схема на слоевете в p-i-n структурите.



Фигура 4.2.8. спектри на SPV амплитуда (символи) и фаза (линия) на p-i-n структура за слънчева клетка базирана на компенсиран GaAsSbN.

Прагът на оптично поглъщане от слоя GaAsSbN, определен от Таус-графика в различни p-i-n образци варира в интервала 1.200 eV – 1.262 eV. Като се има предвид неговите дебелина и Холова концентрацията може да се заключи, че слойът от GaAsSbN е напълно обеднен. Следователно фотогенерираните електрони дрейфат към слоя от n-GaAs, а дупките – към слоя от p-GaAs пораждайки по този начин

фотонапрежение. Посоката на дрейфа се доказва от стойностите на SPV фазата, които са близки до 0° в съответствие с огънатите нагоре енергетични зони (в посока към повърхността) в p-i-n структурата.

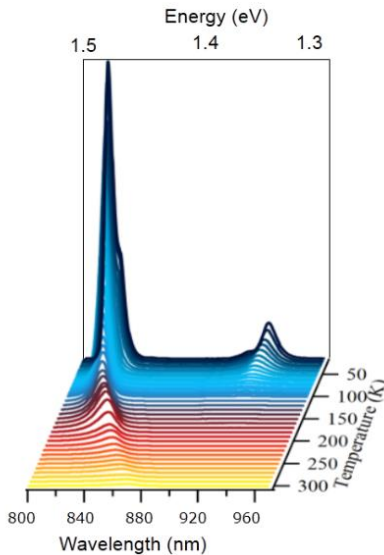
PL измерванията на p-i-n структурите са проведени при различни температури, използвайки високо¹³ (140mW) и ниско¹⁴ (0.55mW) лазерно възбуждане. Спектрите на ФЛ, измерени с високо възбуждане при температури от 20 K до 300 K (не са показани тук), са доминирани от голям пик поради излъчвателната рекомбинация в GaAsSbN, който е материалът с най-ниската забранена зона в структурата. Интегралният интензитет на този ФЛ пик е изследван като функция от температурата с помощта на Арениус графика и е намерена е енергия на активация от 57 meV подобно на стойността, която получихме в единични слоеве от GaAsSbN (49 meV [47]). Тя се обяснява с активирането на нерадиационни рекомбинационни канали с повишаване на температурата, които са свързани с N-индуцирани дефекти в кристалната решетка.

Спектрите на ФЛ, измерени при ниско възбуждане в интервала 11K – 300 K, са изобразени на фиг. 4.2.9. Силният пик произхожда от слоя p+GaAs, докато пикът от слоя GaAsSbN в структурата е по-слаб и изместен към по-ниски енергии. Енергията на ФЛ пик от GaAsSbN като функция от температурата е показана на Фиг. 4.2.10. Наблюдава се нетипичното S-тип поведение (синьо отместване – червено отместване). Първото червено отместване липсва, докато синьото е само около 10 meV. Това показва, че потенциалните флукуации в слоя от GaAsSbN са сравнително малки и дори при ниски температури екситоните получават достатъчно топлинна енергия, за да излязат от локализираните състояния и да се прехвърлят към по-високо енергетични състояния близо до ръба на проводимата зона. В друг образец, съдържащ изолиран слой от GaAsSbN получихме синьо отместване от 27 meV [48], което свидетелства за по-дълбоки потенциални флукуации. Сини отмествания от същия порядък като в нашите образци са докладвани за

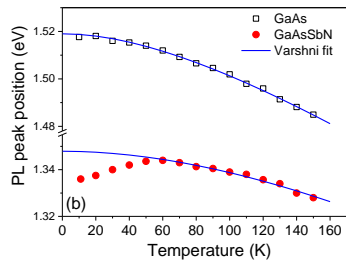
¹³ ФЛ спектри са измерени от D. Alonso-Álvarez в Imperial College London

¹⁴ ФЛ спектри са измерени от G. M. Piana в University of Southampton

GaAsSbN/GaAs единични квантови ями, израстнати чрез МВЕ с по-голямо съдържание на N, но след отгряване [49,50].



Фигура 4.2.9. ФЛ спектри на *p-i-n* структура измерени с ниско възбуждане (0.55 mW) при различни температури в интервала 11–300K.



Фигура 4.2.10. Температурна зависимост на енергията на ФЛ пик на GaAsSbN (червени кръгчета) и GaAs (черни квадрати) в *p-i-n* структурата от Фиг. 4.2.9. Линиите са фит на данните с формулата на Varshni.

В случай на силно възбуждане не се наблюдава синьо отместване (не е показано тук). Това се обяснява със запълване на локализираните състояния в забранената зона и доминиране на излъчване от преходи зона-зона. Както е посочено от други автори [50], нивото на възбуждане трябва да се вземе предвид при оценка на енергията на локализация на носителите от анализа на температурната зависимост на ФЛ пик.

Няколко от произведените *p-i-n* структури бяха използвани за измерване на I-V криви и външна квантова ефективност (external

quantum efficiency, EQE)¹⁵. Фотоволтаичните параметри бяха измерени на няколко такива устройства. Най-добрата слънчева клетка показва ефективност от 4.15 %. Тя е сравнима с ефективността, докладвана за 1.25 eV еднопреходни слънчеви клетки от GaAsSbN, израстнати с MOCVD [51]. По-висока ефективност от около 6 % е постигната за 1.15 eV GaAsSbN слънчеви клетки, израстнати с MBE [52]. И в двата случая е извършено бързо термично отгряване при 800°C на слънчевите клетки, което значително повишава стойностите на напрежението на отворена верига до 0.5–0.6 V поради намаляване плътността на локализираните състояния. Типичните стойности на V_{oc} , измерени в нашите слънчеви клетки получени с LPE и без бързо термично отгряване са в интервала 0.40–0.44 V, докато ефективността варира в интервала 4.00–4.15%.

В спектралния интервал 550 – 850 nm са получени стойности на EQE от около 50 % . Това говори, че горният p+-GaAs емитерен слой е с добро качество, въпреки че е израстнат върху GaAsSbN. В ИЧ част на спектъра EQE намалява значително, което се обяснява с късата дифузионна дължина на неосновните носители в слоя от разреден нитрид поради ефективната рекомбинация през локализираните дефектни нива. Независимо от това, EQE се простира до приблизително 1040 nm (1.19 eV) с инфлексна точка при 1.26 eV в съгласие с SPV резултатите за забранената зона на слоя от GaAsSbN в този образец.

4.2.5. Заключение

SPS, комбинирана с ФЛ, е приложена за изследване на разредени нитриди, базирани на GaAs, израстнати с течна епитаксия. Получени са слоеве с добър фотоотговор, почти решетъчно съгласувани с GaAs. Добавянето на In увеличава включването на N в кристалната решетка на InGaAsN и допълнително намалява забранената зона. Доминиращите механизми на излъчвателна рекомбинация в слоевете от InGaAs(Sb)N са рекомбинация на свободни носители и екситони. В слоеве от GaAsSbN е измерена забранена зона намалена до 1.2 eV. Потенциалните флукутации са от порядък на 10–30 meV, подобно на други докладвани стойности. Слънчеви клетки с p-i-n структури, базирани на слоеве от

¹⁵ Измерванията на I-V и EQE са извършени от А. Muntaz в Университета в Ливърпул.

GaAsSbN, компенсирани с Mg, показаха ефективност над 4 % и напрежение на отворена верига над 0.4 V дори без антиотражателно покритие и без термично отгряване. Получените резултати разкриват капацитета на течната епитаксия за получаване на слоеве и структури от разредени нитриди като обещаващи материали за фотоволтаични приложения.

ОСНОВНИ РЕЗУЛТАТИ и ПРИНОСИ

Приносите в дисертацията са в три направления – а) проектиране, изграждане и усъвършенстване на експериментална установка за SPS; б) разработване на нови подходи за извличане на информация от SPV спектрите; в) прилагане на разработените апаратура и методология за изследване на различни материали и наноструктури за оптоелектрониката и фотоволтаиката. Резултатите от последното направление от една страна демонстрират практическото приложение на разработените SPS установка и нови подходи, а от друга страна имат самостоятелно значение във всеки конкретен случай, като предоставят нова информация и знания за изследваните структури и явления. Приносите са обобщени по-долу.

1. Разработени са експериментална установка и процедура за измерване на SPS в режим на работа метал-изолатор-полупроводник, позволяваща SPV измервания в широк спектрален и температурен интервал.

2. За първи път е дефинирана нулева стойност на SPV фазата. На тази основа са разработени два нови подхода за извличане на информация от SPV фазовите спектри и са приложени за характеризиране на полупроводникови обемни материали и наноструктури, както следва.

а) Показано е, че SPV фазата е в IV-ти квадрант за огъване на енергетичните зони нагоре и във II-ри квадрант за огъване надолу. В частност, това може да се използва за определяне на полупроводниковия тип (n или p).

б) Намаляването на SPV фазовото закъснение с увеличаване скоростта на генерация на свободни носители е обяснено качествено като са предложени три механизма, които намаляват времето на живот на носителите и водят до нелинейна рекомбинация. В такива случаи SPV фазовият спектър отразява характеристиките на абсорбционния спектър подобно на амплитудния спектър

Показана е необходимостта от комбиниран анализ на амплитудните и фазови SPV спектри за коректна интерпретация на експерименталните данни. За улеснение на този анализ е разработен векторен модел на SPV сигнала. Моделът е особено полезен, когато в една и съща спектрална област се наслагват два, или повече процеси на SPV генерация, водещи до сложни, нетривиални спектрални структури.

3. Проведено е оригинално изследване на оптичните свойства и електронната структура на **свръхрешетки (СР) от AlAs/GaAs, с вградени КЯ (ВКЯ) от GaAs с нерезки интерфейси**, както следва:

а) Енергиите на екситонните преходи във ВКЯ и СР са определени от SPV спектрите и е намерено много добро съгласие със стойностите, получени чрез фотолуминесценция и от пресмятания на електронната структура в приближение на обвивачата функция. Степента на интерфейсно размиване в изследваните образци е оценена от сравнението между изчислените и експерименталните стойности. Тя е по-малка в образци, израстнати при по-ниска температура и с буферен слой между подложката и първата СР.

б) показано е, че типът на подложката може да оказва съществено влияние на SPV спектрите на наноструктурите, израстнати върху нея.

в) Установено е, че приносът на свободни екситони доминира в излъчвателната рекомбинация от ниска до стайна температура.

4. Проведени са първите SPS изследвания на три вида многослойни структури с квантови точки (КТ), перспективни за приложения съответно в излъчватели на светлина, ИЧ фотодетектори и оптични паметни. Комбинираният анализът на амплитудните и фазови SPV спектри и сравнението с резултатите от фотолуминесценция позволиха да се идентифицират междузонните оптични преходи в КТ и да се определят техните енергии.

- В структурите с КТ от **InAs/InGaAlAs/InP** е регистрирано синьото отместване на енергиите на оптичните преходни, което е в резултат на контролирана интерфейсна интердифузия на материалните компоненти.

- Енергиите на оптични преходи са най-високи в суб-монослойните КТ от **InAs/GaAs** поради малките им размери.
- В КТ от **InP/GaAs** енергиите на оптични преходи са по-ниски от тези в изолирани КТ от същия вид поради взаимодействието на КТ от съседни равнини и сливането им в квантови стълбчета.
- С помощта на векторния модел е изяснен приносът на подложката, който води до нетривиални SPV спектрални структури.

5. Проведено е оригинално SPS изследване на **Si наножички**, приготвени чрез химическо ецване подпомогнато от метал, които са перспективни за намаляване на отражението в Si слънчеви клетки. Показано е, че химическата обработка с HF/piranha/HF силно намалява повърхностните рекомбинационни центрове, създадени от ецването, което води до увеличаване на дифузионната дължина на неосновните носители два пъти.

6. Извършени са оригинални и обширни SPS и фотолуминесцентни изследвания на слоеве и структури от **разредени нитриди базирани на GaAs**, израстнати с **течна епитаксия**. Изследванията имат пионерски характер в повечето случаи и предоставят важна информация относно свойствата на разредени нитриди на основата на GaAs, получени с течна епитаксия, както следва.

а) Показано е, че добавянето на In увеличава включването на N в кристалната решетка на InGaAsN, което допълнително намалява забранената зона.

б) Определено е червеното отместване на ръба на оптично поглъщане на GaAsN, InGaAsN и InGaAsSbN спрямо GaAs. То се дължи главно на действието на N върху дъното на проводимата зона. В слоеве от GaAsSbN е измерена забранена зона намалена до 1.2 eV, която се дължи предимно на въздействието на Sb върху тавана на валентната зона.

в) Наблюдаваното „анти-Стоксово“ отместване между поглъщане (SPS) и излъчване (ФЛ) е обяснено с поглъщане от дефектни състояния свързани с N, разположени под ръба на проводимата зона.

г) Доминиращите механизми на излъчвателна рекомбинация в слоевете от InGaAsSbN са рекомбинация на свободни носители и екситони.

д) Потенциалните флукуации в слоевете от GaAsSbN са оценени на 10 – 30 meV, подобно на стойности, докладвани от други автори за отгreti квантови ями от GaAsSbN/GaAs.

е) Със SPS е определен прагът на оптичното поглъщане на първите слънчеви клетки, израстнати с течна епитаксия, базирани на GaAsSbN компенсирани с Mg. Намерено е много добро съответствие със спектъра на външна квантова ефективност.

От **фундаментална** гледна точка представените в дисертацията изследвания допринасят за системното и задълбочено изучаване на оптичните и електронните свойства на модерни полупроводникови оптоелектронни материали и наноструктури. В същото време разглеждането на някои по-малко проучени проблеми на SPV техниката помага за подобряване **анализа** на експерименталните данни и за разширяване приложенията на SPV спектроскопията. В **приложен** аспект получените резултати представляват интерес за създаване на нови оптоелектронни, фотонни и фотоволтаични дискретни компоненти и интегрални схеми. В допълнение, те демонстрират потенциала на SPS като **практичен**, високочувствителен инструмент за задълбочено характеризиране на различни полупроводникови материали и сложни наноструктури при стайна температура.

СПИСЪК на ПУБЛИКАЦИИТЕ, ВКЛЮЧЕНИ в ДИСЕРТАЦИЯТА

Публикации в списания с импакт фактор

- F1. **V. Donchev**, N. Shtinkov, K. Germanova, I. Ivanov, H. Brachkov, Tzv. Ivanov
“Photoluminescence Line-Shape Analysis in Quantum Wells Embedded in Superlattices”
Mat. Sci. Eng., C **15**, (1-2) 75-77 (2001). **IF=0.905**
- F2. **V. Donchev**, K. Kirilov, Ts. Ivanov, K. Germanova
”Surface photovoltage phase spectroscopy– a handy tool for characterisation of bulk semiconductors and nanostructures”
Mater. Sci. Eng., B **129** (1-3) 186-192 (2006). **IF=1.331**
- F3. Ts. Ivanov, **V. Donchev**, Y. Wang, H. S. Djie, and B. S. Ooi
“Interdiffused InAs/InGaAlAs quantum dashes-in-well structures studied by surface photovoltage spectroscopy”
J. Appl. Phys. **101** (11) 114309 (2007) **IF=2.171**
- F4. Ts. Ivanov, **V. Donchev**, K. Kirilov, K. Germanova
“Surface photovoltage investigation of GaAs quantum wells “
J. Optoelect. & Adv. Mat. **9** (1) 190-193 (2007). **IF=0.827**
- F5. **V. Donchev**, K. Kirilov, Ts. Ivanov, K. Germanova
“A surface photovoltage spectroscopy study of GaAs/AlAs complicated nanostructures with graded interfaces”
J. Appl. Phys. **101** (10) 124305 (2007). **IF=2.171**
- F6. Ts. Ivanov, **V. Donchev**, K. Germanova and K. Kirilov
“A vector model for analyzing the surface photovoltage amplitude and phase spectra applied to complicated nanostructures”
J. Phys. D: Appl. Phys. **42** (13) 135302 (2009). **IF=2.083**
- F7. Ts. Ivanov, **V. Donchev**, K. Germanova, P. F. Gomes, F. Iikawa, M. J. S. P. Brasil and M. A. Cotta
“Optical properties of multi-layer type II InP/GaAs quantum dots studied by surface photovoltage spectroscopy”
J. Appl. Phys. **110**, 064302 (2011). **IF=2.168**

- F8. F. Iikawa, **V. Donchev**, Ts. Ivanov, G. O. Dias, L. H. G. Tizei, R. Lang, E. Heredia, P. F. Gomes, M. J. S. P. Brasil, M. A. Cotta, D. Ugarte, J. P. Martinez Pastor, M. M. de Lima Jr., and A. Cantarero “Spatial carrier distribution in InP/GaAs type II quantum dots and quantum posts“ *Nanotechnology* **22**, 065703 (2011). **IF=3.979**
- F9. **V. Donchev**, Ts. Ivanov, Ts. Ivanova, S. Mathews, J. O. Kim and S. Krishna “Surface photovoltage spectroscopy study of InAs quantum dot in quantum well multilayer structures for infrared photodetectors” *Superlattices and Microstr.* **88**, 711–722 (2015). **IF= 2.117**
- F10. **V. Donchev**, S. Georgiev, I. Leontis and A. G. Nassiopoulou “Effective Removal of Surface Recombination Centers in Silicon Nanowires Fabricated by Metal-Assisted Chemical Etching” *ACS Appl. Energy Mater.* **1** (8) 3693–3701 (2018). **IF=4.473**
- F11. **V. Donchev**, M. Milanova, I. Asenova, N. Shtinkov, D. Alonso-Álvarez, A. Mellor, Y. Karmakov, S. Georgiev and N. Ekins-Daukes “Effect of Sb in thick InGaAsSbN layers grown by liquid phase epitaxy” *J. Cryst. Growth* **483** 140–146 (2018). **IF=1.573**
- F12. M. Milanova, **V. Donchev**, K. L. Kostov, D. Alonso-Álvarez, P. Terziyska, G. Avdeev, E. Valcheva, K. Kirilov and S. Georgiev “Study of GaAsSb:N bulk layers grown by liquid phase epitaxy for solar cells applications” *Mat. Res. Express* **6** (7) 075521 (2019). **IF=1.929**
- F13. **V. Donchev** “Surface photovoltage spectroscopy of semiconductor materials for optoelectronic applications” (Tutorial) *Mater. Res. Express* **6** 103001 (2019), **IF=1.929**
- F14. M. Milanova, **V. Donchev**, B. Arnaudov, D. Alonso-Álvarez, P. Terziyska “GaAsSbN-based p-i-n heterostructures for solar cell applications grown by liquid-phase epitaxy” *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **31** (3), 2073–2080 (2020). **IF=2.478**

- F15. M. Milanova, V. Donchev, K. J. Cheetham, Zh. Cao, I. Sandall, G. M. Piana, O. S. Hutter, K. Durose, A. Mumtaz
“Single-junction solar cells based on p-i-n GaAsSbN heterostructures grown by liquid phase epitaxy”
Solar Energy **208**, 659-664 (2020). **IF=5.742**

Доклади на конференции публикувани в списания с импакт ранг

- R1. **V. Donchev**, Ts. Ivanov, Y. Wang, H. S. Djie, B. S. Ooi
“Surface photovoltage spectroscopy of interdiffused InAs/InGaAlAs quantum dashes-in-well structure”
phys. stat. sol. (c) **4** (2) 412– 414 (2007)
(poster at Int. Conf. on Superlattices, Nanostructures and Nanodevices, 30.07- 04.08., 2006, Istanbul, Turkey)
- R2. Ts. Ivanov, **V. Donchev**, K. Bachev, Y-H. Ding, Y. Wang, H. S. Djie and B. S. Ooi
“Bandgap engineering of InAs/InGaAlAs quantum dashes-in-well laser structures : A surface photovoltage spectroscopy study”
J. Phys. Conf. Ser. **113**, 012033 (2008)
(poster presented at VEIT-2007, September, 2007, Varna, Bulgaria)
- R3. **V. Donchev**, M. Milanova, J. Lemieux, N. Shtinkov and I. G. Ivanov
”Surface photovoltage and photoluminescence study of thick Ga(In)AsN layers grown by liquid-phase epitaxy”
J. Phys. Conf. Ser. **700** (1) 012028 (2016)
(poster at 19th International Summer School on Vacuum, Electron and Ion Technologies, 21 – 25 September 2015, Sozopol, Bulgaria)
- R4. **V. Donchev**, I. Asenova, M. Milanova, D. Alonso-Álvarez, K. Kirilov, N. Shtinkov, I. G. Ivanov, S. Georgiev, E. Valcheva and N. Ekins-Daukes
„Optical properties of thick GaInAs(Sb)N layers grown by liquid-phase epitaxy“
J. Phys. Conf. Ser. **794**, 012013 (2017)
(poster at the 19th ISCMP-2016, 29.08 – 02.09.2016, Varna, Bulgaria)

- R5. **V. Donchev**, M. Milanova, S. Georgiev, K. L. Kostov and K. Kirilov
 “Dilute nitride InGaAsN and GaAsSbN layers grown by liquid-phase epitaxy for photovoltaic applications”
 J. Phys. Conf. Series **1492**, 012049 (2020)
 (poster at the 21th International Summer School on Vacuum, Electron and Ion Technologies, 23 – 27 September 2019, Sozopol, Bulgaria)
- R6. **V. Donchev**, M. Milanova.
 “Dilute nitrides heterostructures grown by liquid phase epitaxy for solar cells applications”
 J. Phys. Conf. Series **1762**, 012025 (2021)
 (invited lecture at the 21th International School on Condensed Matter Physics, 31.08 – 04.09.2020, Varna, Bulgaria)

Публикации в други научни списания

- O1. **V. Donchev**, Ts. Ivanov, K. Germanova, K. Kirilov
 “Surface photovoltage spectroscopy – an advanced method for characterization of semiconductor nanostructures” (Review)
 Trends in Applied spectroscopy **8**, 27- 66 (2010)
- O2. S. Georgiev, **V. Donchev**, M. Milanova
 “Surface Photovoltage Spectroscopy Characterization of GaAsSbN Layers Grown by Liquid-Phase Epitaxy”
 Chemistry. Bulgarian Journal of Science Education, **27**, 658-665 (2018)
 (poster at the National Forum in Physics "Physics Forever Young Science", 27.- 29. October, 2017, Varna, Bulgaria)
- O3. Tzanimir Angelov , **Vesselin Donchev**, Stefan Georgiev and Kiril Kirilov
 “Carrier Lifetime and Phase Retardation of the Photoresponse of Photovoltaic Materials”
 J. Physics and Technology, **2** (1) 3-7 (2018)
 (poster at the 6th National Student Scientific Conference on Physics and Engineering Technologies, 16-18. November, 2017 Plovdiv Bulgaria)

Благодарности

Благодаря на семейството ми за търпението и помощта в ежедневните домакински задължения и особено на съпругата ми Албена, чийто задълбочен научен поглед винаги ми е бил стимул и подкрепа. Благодарен съм на колегите К. Германова, К. Кирилов, Ц. Иванов и С. Георгиев за ползотворното сътрудничество при разработването на SPS техниката и методологията за измерване в нашата лаборатория. Благодаря на М. Миланова за израстването на образците от разредени нитриди и продуктивното сътрудничество през последните 7-8 години по тази тематика. Изказвам благодарност на всички колеги от катедра „Физика на кондензирана материя и микроелектроника“, с които имах удоволствието да работя, както и на колегите от други катедри и университети, които допринесоха по един или друг начин за научните резултати, представени в дисертацията.

Цитирана литература

- [1] V. V. Mitin, V.A. Kochelap, M. Dutta, M.A. Stroschio, Introduction to Optical and Optoelectronic Properties of Nanostructures, Cambridge University Press, 2019. <https://doi.org/10.1017/9781108674522>.
- [2] L. Kronik, Y. Shapira, Surface photovoltage phenomena: Theory, experiment, and applications, Surf. Sci. Rep. 37 (1999) 1–206. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(99\)00002-3](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(99)00002-3).
- [3] A. Pan, X. Zhu, Optoelectronic properties of semiconductor nanowires, in: J. Arbiol, Q. Xiong (Eds.), Semicond. Nanowires Mater. Synth. Charact. Appl., Elsevier, 2015: pp. 327–363. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-253-2.00012-8>.
- [4] V. Donchev, Surface photovoltage spectroscopy of semiconductor materials for optoelectronic applications, Mater. Res. Express. 6 (2019) 103001. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3bf>.
- [5] T.K. Sharma, S. Kumar, Surface photovoltage spectroscopy of semi-insulating GaAs in the 800–1100 nm range, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 1715–1717. <https://doi.org/10.1063/1.1402657>.
- [6] J.E. Park, D.K. Schroder, S.E. Tan, B.D. Choi, M. Fletcher, A. Buczkowski, F. Kirscht, Silicon Epitaxial Layer Lifetime Characterization, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) G411–G419. <https://doi.org/10.1149/1.1380257>.
- [7] G. Dumitras, H. Riechert, H. Porteanu, F. Koch, Surface photovoltage studies of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ quantum well structures, Phys. Rev. B. 66 (2002) 205324. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.205324>.
- [8] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников, Физика полупроводников, Наука-ФМ, София, 1977.
- [9] J. Wilson, J.F.B. Hawkes, Optoelectronics an introduction, Prentice Hall, London, 1998.
- [10] T. Angelov, V. Donchev, S. Georgiev, K. Kirilov, Carrier Lifetime and Phase Retardation of the Photoresponse of Photovoltaic Materials, J. Phys. Technol. 2 (2018) 3–7.
- [11] T. Ivanov, V. Donchev, K. Germanova, K. Kirilov, A vector model for analysing the surface photovoltage amplitude and phase spectra applied to complicated nanostructures, J. Phys. D. Appl. Phys. 42 (2009) 135302. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/13/135302>.

- [12] N. Bachrachashkenasy, L. Kronik, Y. Shapira, Y. Rosenwaks, M.C. Hanna, M. Leibovitch, P. Ram, Surface photovoltage spectroscopy of quantum wells and superlattices, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 879–881.
- [13] N. Ashkenasy, M. Leibovitch, Y. Rosenwaks, Y. Shapira, K.W.J. Barnham, J. Nelson, J. Barnes, GaAs/AlGaAs single quantum well p-i-n structures: A surface photovoltage study, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 6902–6907. <https://doi.org/10.1063/1.371770>.
- [14] V. Donchev, K. Kirilov, T. Ivanov, K. Germanova, A surface photovoltage spectroscopy study of GaAs/AlAs complicated nanostructures with graded interfaces, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 124305. <https://doi.org/10.1063/1.2740357>.
- [15] V. Donchev, K. Germanova, N. Shtinkov, S.J. Vlaev, Electronic structure and optical properties of AlAs/GaAs superlattices containing embedded GaAs quantum wells, in: Oliver T. Chang (Ed.), *Front. Semicond. Res.*, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2006: pp. 25–60.
- [16] R.K. Kupka, Y. Chen, Excitonic binding energies in diffused-intermixed GaAs/AlAs/AlGaAs double barrier quantum wells, *J. Appl. Phys.* 77 (1998) 1990. <https://doi.org/10.1063/1.359574>.
- [17] H. Ruda, a. Shik, Surface photovoltage in quantum well structures, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 6476–6480. <https://doi.org/10.1063/1.1473665>.
- [18] V. Donchev, K. Germanova, N. Shtinkov, I. Ivanov, S. Vlaev, Photoluminescence study of AlAs/GaAs superlattices containing enlarged wells, *Thin Solid Films.* 364 (2000) 224–227.
- [19] Y. Chen, R. Cingolani, L.C. Andreani, F. Bassani, J. Massies, Photoluminescence in quantum well and bulk GaAs: a direct comparative study, *Nuovo Cim. D.* 10 (1988) 847–859. <https://doi.org/10.1007/BF02450144>.
- [20] M. Colocci, M. Gurioli, A. Vinattieri, Thermal ionization of excitons in GaAs/AlGaAs quantum well structures, *J. Appl. Phys.* 68 (1998) 2809. <https://doi.org/10.1063/1.346459>.
- [21] B.S. Ooi, K. McIlvaney, M.W. Street, A.S. Helmy, S.G. Ayling, A.C. Bryce, J.H. Marsh, J.S. Roberts, Selective quantum-well intermixing in GaAs-AlGaAs structures using impurity-free vacancy diffusion, *IEEE J. Quantum Electron.* 33 (1997) 1784–1792. <https://doi.org/10.1109/3.631284>.
- [22] B.Q. Sun, Z.D. Lu, D.S. Jiang, J.Q. Wu, Z.Y. Xu, Y.Q. Wang, J.N.

- Wang, W.K. Ge, Photovoltage and photoreflectance spectroscopy of InAs/GaAs self-organized quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 2657–2659. <https://doi.org/10.1063/1.122544>.
- [23] H.S. Djie, B.S. Ooi, V. Aimez, Neutral ion-implantation-induced selective quantum-dot intermixing, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 261102. <https://doi.org/10.1063/1.2150279>.
- [24] H.S. Djie, Y. Wang, D. Negro, B.S. Ooi, Postgrowth band gap trimming of InAs/InAlGaAs quantum-dash laser, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 031101. <https://doi.org/10.1063/1.2431707>.
- [25] T.K. Sharma, S. Kumar, K.C. Rustagi, Frequency and intensity dependence of the sub-band-gap features observed in the surface photovoltage spectrum of semi-insulating GaAs, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 5959–5965. <https://doi.org/10.1063/1.1513203>.
- [26] P.W. Fry, I.E. Itskevich, S.R. Parnell, J.J. Finley, L.R. Wilson, K.L. Schumacher, D.J. Mowbray, M.S. Skolnick, M. Al-Khafaji, A.G. Cullis, M. Hopkinson, J.C. Clark, G. Hill, Photocurrent spectroscopy of InAs/GaAs self-assembled quantum dots, *Phys. Rev. B.* 62 (2000) 16784–16791. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.16784>.
- [27] T. Ivanov, V. Donchev, K. Germanova, P.F. Gomes, F. Iikawa, M.J.S.P. Brasil, M. Cotta, Optical properties of multi-layer type II InP/GaAs quantum dots studied by surface photovoltage spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 064302. <https://doi.org/10.1063/1.3638705>.
- [28] F. Iikawa, V. Donchev, T. Ivanov, G.O. Dias, L.H.G. Tizei, R. Lang, E. Heredia, P.F. Gomes, M.J.S.P. Brasil, M. a Cotta, D. Ugarte, J.P. Martinez Pastor, M.M. de Lima, a Cantarero, Spatial carrier distribution in InP/GaAs type II quantum dots and quantum posts., *Nanotechnology.* 22 (2011) 065703. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/6/065703>.
- [29] M.K.K. Nakaema, F. Iikawa, M.J.S.P. Brasil, E. Ribeiro, G. Medeiros-Ribeiro, W.C. Jr., M.Z. Maialle, M.H. Degani, On the origin of the blueshift from type-II quantum dots emission using microphotoluminescence, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 2743. <https://doi.org/10.1063/1.1511812>.
- [30] M.P.F. de Godoy, M.K.K. Nakaema, F. Iikawa, M.J.S.P. Brasil, J.M.J. Lopes, J.R.R. Bortoleto, M.A. Cotta, R. Magalhães-Paniago, M.J. Mörschbacher, P.F.P. Fichtner, Structural and optical properties of InP quantum dots grown on GaAs(001), *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 073508.

<https://doi.org/10.1063/1.2718869>.

- [31] I. Leontis, M.A. Botzakaki, S.N. Georga, A. G. Nassiopoulou, High capacitance density MIS capacitor using Si nanowires by MACE and ALD alumina dielectric, *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 244508. <https://doi.org/10.1063/1.4954883>.
- [32] S.K. Srivastava, C.M.S. Rauthan, V. Kumar, P.K. Singh, Aperiodic Silicon Nanowire Arrays: Fabrication, Light Trapping Properties and Solar Cell Applications, in: M. Husain, Z. Khan (Eds.), *Adv. Nanomater. Adv. Struct. Mater.* Vol.79, Springer, New Delhi, 2016: pp. 329–363. https://doi.org/10.1007/978-81-322-2668-0_9.
- [33] A.M. Goodman, A Method for the Measurement of Short Minority Carrier Diffusion Lengths in Semiconductors, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 2550–2552. <https://doi.org/10.1063/1.1728351>.
- [34] R. Kudrawiec, P. Sitarek, M. Gladysiewicz, J. Misiewicz, Y. He, Y. Jin, G. Vardar, A.M. Mintarov, J.L. Merz, R.S. Goldman, K.-M. Yu, W. Walukiewicz, Surface photovoltage and modulation spectroscopy of E⁻ and E⁺ transitions in GaNAs layers, *Thin Solid Films.* 567 (2014) 101–104. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.07.052>.
- [35] B. Bansal, A. Kadir, A. Bhattacharya, B.M. Arora, R. Bhat, Alloy disorder effects on the room temperature optical properties of GaInNAs quantum wells, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 032110. <https://doi.org/10.1063/1.2227618>.
- [36] M. Galluppi, L. Geelhaak, H. Riechert, Band offsets analysis of dilute nitride single quantum well structures employing surface photo voltage measurements, *J. Electron. Mater.* 2006 354. 35 (2006) 733–737. <https://doi.org/10.1007/S11664-006-0130-0>.
- [37] M. Galluppi, L. Geelhaar, H. Riechert, M. Hetterich, A. Grau, S. Birner, W. Stolz, Bound-to-bound and bound-to-free transitions in surface photovoltage spectra: Determination of the band offsets for In_xGa_{1-x}As and In_xGa_{1-x}As_{1-y}N_y quantum wells, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Phys.* 72 (2005) 155324. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.155324>.
- [38] N. Shtinkov, P. Desjardins, R. Masut, Empirical tight-binding model for the electronic structure of dilute GaNAs alloys, *Phys. Rev. B.* 67 (2003) 081202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.081202>.
- [39] V. Donchev, M. Milanova, J. Lemieux, N. Shtinkov, I.G. Ivanov, Surface photovoltage and photoluminescence study of thick Ga(In)AsN

layers grown by liquid-phase epitaxy, *J. Phys. Conf. Ser.* 700 (2016) 012028. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/700/1/012028>.

- [40] J.S. Misiewicz, J., Kudrawiec, R., Gładysiewicz, M., Harris, Electromodulation Spectroscopy of GaInNAsSb/GaAs Quantum Wells: The Conduction Band Offset and the Electron Effective Mass Issues, in: A. Erol (Ed.), *Dilute III-V Nitride Semicond. Mater. Syst.*, Springer, Berlin Heidelberg, 2008: pp. 163–180.
- [41] L.F. Bian, D.S. Jiang, P.H. Tan, S.L. Lu, B.Q. Sun, L.H. Li, J.C. Harmand, Photoluminescence characteristics of GaAsSbN/GaAs epilayers lattice-matched to GaAs substrates, *Solid State Commun.* 132 (2004) 707–711. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.09.016>.
- [42] T.S. Wang, J.T. Tsai, K.I. Lin, J.S. Hwang, H.H. Lin, L.C. Chou, Characterization of band gap in GaAsSb/GaAs heterojunction and band alignment in GaAsSb/GaAs multiple quantum wells, *Mater. Sci. Eng. B.* 147 (2008) 131–135. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.09.075>.
- [43] V. Donchev, M. Milanova, I. Asenova, N. Shtinkov, D. Alonso-Álvarez, A. Mellor, Y. Karmakov, S. Georgiev, N. Ekins-Daukes, Effect of Sb in thick InGaAsSbN layers grown by liquid phase epitaxy, *J. Cryst. Growth.* 483 (2018) 140–146. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.11.023>.
- [44] B. V Volovik, N. V Kryzhanovskaya, D.S. Sizov, A.R. Kovsh, A.F. Tsatsul'nikov, J.Y. Chi, J.S. Wang, L. Wei, V.M. Ustinov, Effect of carrier localization on the optical properties of MBE-grown GaAsN/GaAs heterostructures, *Semiconductors.* 36 (2002) 997–1000. <https://doi.org/10.1134/1.1507281>.
- [45] J.E. Fouquet, A.E. Siegman, Room-temperature photoluminescence times in a GaAs/Al_xGa_{1-x}As molecular beam epitaxy multiple quantum well structure, *Appl. Phys. Lett.* 46 (1985) 280–282. <https://doi.org/10.1063/1.95658>.
- [46] Y.T. Lin, T.C. Ma, T.Y. Chen, H.H. Lin, Energy gap reduction in dilute nitride GaAsSbN, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 171914. <https://doi.org/10.1063/1.3009199>.
- [47] M. Milanova, V. Donchev, K.L. Kostov, D. Alonso-Álvarez, P. Terziyska, G. Avdeev, E. Valcheva, K. Kirilov, S. Georgiev, Study of GaAsSb:N bulk layers grown by liquid phase epitaxy for solar cells applications, *Mater. Res. Express.* 6 (2019) 075521. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab179f>.

- [48] V. Donchev, M. Milanova, Dilute nitrides heterostructures grown by liquid phase epitaxy for solar cells applications, *J. Phys. Conf. Ser.* 1762 (2021) 012025. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1762/1/012025>.
- [49] J. Li, S. Iyer, S. Bharatan, L. Wu, K. Nunna, W. Collis, K.K. Bajaj, K. Matney, Annealing effects on the temperature dependence of photoluminescence characteristics of GaAsSbN single-quantum wells, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 013703. <https://doi.org/10.1063/1.1931032>.
- [50] K. Nunna, S. Iyer, L. Wu, J. Li, S. Bharatan, X. Wei, R.T. Senger, K.K. Bajaj, Nitrogen incorporation and optical studies of GaAsSbN/GaAs single quantum well heterostructures, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 053106. <https://doi.org/10.1063/1.2777448>.
- [51] T.W. Kim, Y. Kim, K. Kim, J.J. Lee, T. Kuech, L.J. Mawst, 1.25-eV GaAsSbN/Ge double-junction solar cell grown by metalorganic vapor phase epitaxy for high efficiency multijunction solar cell application, *IEEE J. Photovoltaics.* 4 (2014) 981–985. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2014.2308728>.
- [52] A. Gonzalo, L. Stanojević, A.D. Utrilla, D.F. Reyes, V. Braza, D. Fuertes Marrón, T. Ben, D. González, A. Hierro, A. Guzman, J.M. Ulloa, Open circuit voltage recovery in GaAsSbN-based solar cells: Role of deep N-related radiative states, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 200 (2019) 109949. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.109949>.