Właściwości antymonkowych struktur półprzewodnikowych A_{III}B_V dla detektorów podczerwieni

rozprawa doktorska

Krzysztof Murawski

Promotor:

płk dr hab. inż. Piotr Martyniuk, prof. WAT

Podziękowania:

Dziękuję mojemu promotorowi, panu profesorowi Piotrowi MARTYNIUKOWI za stworzenie warunków do prowadzenia pracy naukowej i wszechstronną pomoc w realizacji pracy.

Dziękuję za opiekę merytoryczną podczas prowadzonych badań doktorowi Kacprowi GRODECKIEMU.

Dziękuję pani profesor Małgorzacie KOPYTKO i panu profesorowi Jarosławowi RUTKOWSKIEMU za wiele cennych uwag i okazaną pomoc.

Dziękuję również wszystkim KOLEGOM i WSPÓŁPRACOWNIKOM, którzy okazali mi pomoc przy realizacji pracy.

Autor

Abstrakt:

Badania prowadzone w ramach niniejszej rozprawy były inspirowane pionierskimi naukowców pracami polskich nad półprzewodnikami waskoprzerwowymi i ich zastosowaniami. Dotyczyły one technologii zaawansowanych detektorów podczerwieni pracujących bez chłodzenia kriogenicznego, rozwijanej w zespole WAT-VIGO. Podstawowym celem naukowym prac objetych rozprawa było określenie właściwości optycznych materiału wykorzystywanego jako obszar aktywny detektora podczerwieni (jak również pozostałych warstw składowych detektora, tj. barier, warstw kontaktowych i przejściowych) oraz wykorzystanie wyników tych badań do konstrukcji nowych typów detektorów promieniowania. Prowadzone badania bazowały na technikach charakteryzacyjnych, takich jak pomiary: fotoluminescencji, absorbancji, widm ramanowskich oraz HRXRD. Przedmiotem badań były antymonkowe struktury półprzewodnikowe AmBv osadzane na podłożach GaAs. W rozprawie określono składy molowe, właściwości krystalograficzne, wartości przerwy energetycznej (oraz ich zależności temperaturowe) badanych struktur. Ponadto wyznaczono parametry "bowingu" dla materiałów trójskładnikowych InAsSb oraz określono ich budowę krystalograficzną, a także przedstawiono metodę analitycznego oszacowania grubości okresu supersieci typu II z widm ramanowskich. Wyniki zostały wzbogacone o symulacje dla próbnej struktury detekcyjnej InAs/InAsSb przeprowadzone na platformie obliczeniowej APSYS oraz wykorzystane do projektowania nowych procesów technologicznych.

Akronimy:

2TA	-	pasmo rozpraszania na dwóch fononach akustycznych poprzecznych			
ABS	_	absorbancja			
BM	_	efekt Bursteina-Mossa			
СВО	_	nieciągłość pasma przewodnictwa			
CDC	-	ciało doskonale czarne			
DALA	-	pasmo fononów akustycznych aktywowane przez zaburzenia			
		defektowe podłużne			
DATA	-	pasmo fononów akustycznych aktywowane przez zaburzenia			
		defektowe poprzeczne			
FLA	-	pasmo fononów akustycznych aktywowane przez "foldowanie"			
		podłużne			
FIR	-	podczerwień zakresu od 32 μm do 100 μm			
FTA	-	pasmo fononów akustycznych aktywowane przez "foldowanie"			
		poprzeczne			
FWHM	-	szerokość połówkowa piku			
HRXRD	-	wysokorozdzielcza dyfrakcja rentgenowska			
MCT	-	tellurek kadmowo rtęciowy			
MWIR	-	podczerwień zakresu średnich długości fali od 3 do 8 μm			
LWIR	-	podczerwień zakresu długich długości fali od 8 do 12 μm			
LO	-	pasmo podłużnych fononów optycznych			
IR	_	promieniowanie podczerwone			
NIR	-	podczerwień zakresu od 0.7 do 1.5 μm			
PL	-	fotoluminescencja			
SL	_	supersieć			
SRH	-	generacja i rekombinacja Shockley'a-Reada-Halla			
SubMM	_	podczerwień zakresu od 100 μm do 1000 μm			
SWIR	-	podczerwień zakresu krótkich długości fali od 1.5 do 3 μm			
T2SL	_	supersieć typu II			
ТО	-	pasmo poprzecznych fononów optycznych			
VBO	-	nieciągłość pasma walencyjnego			

Spis treści

1.	Wprowadzenie	5
2.	Detekcja podczerwieni	7
2.1.	Podstawy detekcji podczerwieni	8
2.2.	Detektory podczerwieni	10
2.3.	Budowa oraz podstawowe parametry fotonowego detektora podczerwieni	11
2.4.	Wybrane materiały stosowane w detekcji promieniowania podczerwonego	15
2.4.1.	Tellurek kadmowo rtęciowy (HgCdTe)	15
2.4.2.	InGaAs	16
2.4.3.	GaAs/AIGaAs QWIPs	17
2.4.4.	InSb i InAs	17
2.4.5.	InAsSb	18
2.4.6.	Supersieci	18
3.	Budowa oraz zasada działania układów pomiarowych właściwości optycznych	
	materiałów podczerwieni	22
3.1.	Fotoluminescencja i układ wykorzystany do jej pomiaru	22
3.2.	Widmo absorpcji oraz budowa układu	25
3.3.	Rozpraszanie ramanowskie oraz układ pomiarowy	29
3.4.	Układ do pomiarów wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej (HRXRD)	32
4.	Warstwy epitaksjalne InAs na podłożu GaAs	34
4.1.	Warstwy epitaksjalne InAs domieszkowane berylem na typ p	34
4.2.	Warstwy epitaksjalne InAs domieszkowane krzemem na typ n	38
5.	Warstwy InAs _{1-x} Sb _x na podłożu GaAs	43
5.1.	Badanie jakości krystalograficznej oraz składu molowego $InAs_{1-x}Sb_x$ metodą	
	wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej i spektroskopii ramanowskiej	44
5.2.	Zależność przerwy energetycznej InAs _{1-x} Sb _x od składu molowego	55
5.3.	Wyznaczanie przejść energetycznych w InAs _{1-x} Sb _x	62
6.	Supersieci typu II InAs/GaSb i InAs/InAsSb na podłożu GaAs	68
6.1.	Badanie jakości krystalograficznej supersieci typu II InAs/GaSb	69
6.2.	Wyznaczanie okresu supersieci typu II InAs/InAsSb	72
7.	Analiza wyników eksperymentalnych i teoretycznych na bazie platformy	
	symulacyjnej APSYS	77
7.1.	Symulacje numeryczne osiągów na bazie pomiarów optycznych	77
8.	Podsumowanie	87

1. Wprowadzenie

Optoelektronika półprzewodnikowa jest jedną z najszybciej rozwijających się obecnie dziedzin, która dała impuls do szerokiego zastosowania materiałów aktywnych w podczerwieni do wielu zastosowań, takich jak: wykrywanie ruchu, spektroskopia, obrazowanie termiczne, obrona przeciwrakietowa, komunikacja światłowodowa czy pomiary odległości. Obecnie systemy detekcyjne bazujące na tellurku kadmowo rtęciowym (HgCdTe) mają uprzywilejowaną pozycję w technologii detektorów fotonowych. Jest to całkowicie uzasadnione ze względu na właściwości tego materiału, takie jak: duży współczynnik absorpcji, zmienna przerwa energetyczna pozwalająca na prace w szerokim zakresie promieniowania podczerwonego, długie czasy życia nośników, a przede wszystkim technologia rozwijana od lat 50. XX wieku.

W ostatnich latach trwają intensywne prace w poszukiwaniu alternatywy dla tej technologii, zwłaszcza w warunkach pracy w podwyższonych temperaturach i w zakresie długofalowym. Materiały z grupy AmBy - objętościowe (InAs, InAsSb), szczególności supersieci typu II (InAs/GaSb, InAs/InAsSb, T2SLs) a w zaczęły być szeroko badane przez zespoły naukowe na całym świecie. Ogromny wkład w ten stan rzeczy wnieśli Esaki i Tsu. W 1970 r. zaproponowali koncepcję supersieci, co dało początek nowej klasie materiałów o nieznanych i niespotykanych wcześniej właściwościach elektrooptycznych. Detektory wytwarzane na bazie T2SLs są alternatywa dla przyrządów z powszechnie wykorzystywanego w detekcji promieniowania podczerwonego HgCdTe (materiał z grupy AIBVI). Teoretycznie pokazano, że detektory wytwarzane na bazie materiałów supersieciowych wykazują znaczące dławienie szybkości procesów generacyjno-rekombinacyjnych Augera, co wskazuje na możliwość uzyskania wyższych parametrów detekcyjnych (dłuższe czasy życia nośników, wyższa wykrywalność) w porównaniu do HgCdTe. Dodatkowo, zastosowanie materiałów supersieciowych wpływa na wyższą stabilność chemiczną i mechaniczną, co jest związane z większym udziałem wiązań kowalencyjnych w stosunku do wiązań jonowych występujących w HgCdTe. Efektem tego jest również możliwość pracy w warunkach wysokotemperaturowych (w jęz. ang. high-operating temperature - HOT), znacznie powyżej temperatury pokojowej, co w przypadku przyrządów bazujących na HgCdTe jest niemożliwe. W literaturze światowej, jak również w Wojskowej Akademii Technicznej (WAT) zademonstrowano detektory z obszarem aktywnym T2SLs InAs/GaSb podłożach GaAs na pracujace

w temperaturze 380 K z wykrywalnościami przekraczającymi 10⁹ cmHz^{1/2}/W i szybkościami odpowiedzi na poziomie pojedynczych nanosekund.

Biorąc powyższe pod uwagę, celem pracy było wykorzystanie pomiarów optycznych do wyznaczenia właściwości obszarów aktywnych detektorów podczerwieni wykonanych z warstw epitaksjalnych materiałów grupy AIIIBv osadzanych metodą epitaksji z wiązek molekularnych (w jęz. ang. molecular beam epitaxy - MBE) na podłożach GaAs. W pracy chcę wykazać, że w celu właściwego określenia właściwości optycznych materiałów stosowanych W detekcji promieniowania podczerwonego nie można bazować na jednej metodzie badawczej lecz należy zastosować kilka różnych metod charakteryzacji popartych dodatkowymi symulacjami numerycznymi.

Określenie właściwości optycznych materiału wykorzystywanego jako obszar aktywny detektora podczerwieni (jak również pozostałych warstw składowych detektora, tj. barier, warstw kontaktowych i przejściowych) jest nieodzownym elementem procesu projektowania przyrządu, jak również weryfikacji jego parametrów detekcyjnych.

Jednym z elementów pracy była budowa i uruchomienie stanowiska do pomiaru fotoluminescencji i absorbancji. Pomiary optyczne warstw epitaksjalnych (wyznaczanie przerwy energetycznej i poziomów defektowych, określanie jakości krystalograficznej oraz składu molowego warstw składowych przyrządu) na podłożach z GaAs determinują przydatność do produkcji przyrządów w szerokim zakresie widmowym promieniowania podczerwonego.

Większość grup badawczych zajmuje się strukturami półprzewodnikowymi osadzanymi na podłożach GaSb, co jest związane z lepszym dopasowaniem sieciowym tych podłoży do materiałów A_{III}B_V w porównaniu z podłożami GaAs. Zaletą stosowania GaAs jako podłoża jest niższa cena, jak również możliwość formowania soczewek immersyjnych, co pozwala oświetlać detektor od strony podłoża, jak również zwiększyć wykrywalność przyrządu o jeden rząd wielkości.

Struktury półprzewodnikowe A_{III}B_V osadzane na podłożach GaAs mają inne właściwości niż te osadzane na GaSb i w literaturze jest zbyt mało prac poświęconych tej tematyce. Prowadzone przeze mnie badania pozwoliły wyznaczyć temperaturowe zależności przerwy zabronionej, położenia poziomów defektowych, jak również pozwoliły określić jakość krystalograficzną oraz wyznaczyć skład molowy warstw struktur półprzewodnikowych wykorzystywanych do wytwarzania detektorów

promieniowania z dokładnością ~ 1%. Uzyskane wyniki przyczyniły się do polepszenia procesu projektowania przyrządów z materiałów A_{III}B_V aktywnych w zakresie podczerwieni.

2. Detekcja podczerwieni

Zjawisko promieniowania termicznego związane jest z emisją fotonów przez każde ciało o temperaturze powyżej 0 K. Promieniowanie termiczne zwane jest inaczej promieniowaniem podczerwonym (*w jęz. ang. infrared radiation* - IR). Po raz pierwszy historii promieniowanie podczerwone zauważył William Herschel, W który umieścił termometr rtęciowy w widmie optycznym uzyskanym na pryzmacie. Na podstawie eksperymentu stwierdził, że termometr najbardziej rozgrzewa się, gdy znajdzie się na nieoświetlonym polu poniżej koloru czerwonego [1]. Konkluzją było istnienie niewidzialnego dla oka promieniowania, którego zakres spektralny zawiera się w przedziale od 0.77 µm do 1000 µm (rysunek 2.1.1) widma fal elektromagnetycznych. Widmo IR w zależności od absorpcji atmosferycznej można podzielić na następujące obszary:

- bliską podczerwień od 0.7 do 1.5 μm (w jęz. ang. near infrared NIR);
- krótkofalową podczerwień od 1.5 do 3 µm (w jęz. ang. shortwave infrared - SWIR);
- średniofalową podczerwień od 3 do 8 μm (w jęz. ang. midwave infrared MWIR);
- daleką podczerwień od 8 do 12 μm (w jęz. ang. longwave infrared LWIR);
- bardzo daleką podczerwień od 12 do 32 μm (w jęz. ang. very longwave infrared - VLWIR);
- zakres od 32 μm do 100 μm (w jęz. ang. far infrared FIR);
- zakres od 100 µm do 1000 µm (*w jęz. ang. submillimeter* SubMM).



Rysunek 2. Widmo promieniowania elektromagnetycznego.

W tym rozdziale zostaną wprowadzone ogólne pojęcia dotyczące wykrywania promieniowania podczerwonego. Ponadto, omówione zostaną typy detektorów, mechanizmy detekcji oraz przedstawione zostaną wybrane materiały, które wywarły ogromny wpływ na rozwój tej dziedziny.

2.1. Podstawy detekcji podczerwieni

Zjawisko emisji promieniowania można wyjaśnić na bazie modelu ciała doskonale czarnego (CDC). Ciało to pochłania całe padające promieniowanie niezależnie od długości fali, a intensywność emitowanego przez CDC promieniowania osiąga maksymalną teoretyczną wartość [2]. Unikalną cechą jest to, że rozkład widmowy promieniowania CDC zależy tylko od temperatury. CDC jest bardzo przydatnym standardowym źródłem promieniowania stosowanym do kalibracji i testowania instrumentów radiometrycznych. Równanie CDC można zapisać za pomocą prawa Plancka, które opisuje emisje promieniowania w jednostkach W/(cm² μm) w zadanej temperaturze:

$$W(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \times \left[exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1 \right]^{-1}, \qquad (2.1.1)$$

gdzie: λ jest długością fali, *h* jest stałą Plancka, *k* jest stałą Boltzmanna, zaś *c* jest prędkością światła. Wraz ze wzrostem temperatury, wzrasta ilość energii emitowanej przy każdej długości fali, natomiast długość fali λ_{max} odpowiadająca maksymalnej emisji promieniowania maleje. Wynika to z prawa Wiena [3]:

$$\lambda_{max}(\mu m) = \frac{2898}{T(K)}.$$
 (2.1.2)

Całkowita emisja promieniowania CDC w temperaturze *T* określona jest prawem Stefana-Boltzmanna, a jej wielkość odpowiada obszarowi pod widmową krzywą emisji

dla danej temperatury (rysunek 2.1.2), który uzyskuje się poprzez scałkowanie wyrażenia wynikającego z prawa Plancka w granicach dla zakresu długości fal od zera do nieskończoności (co daje wyrażenie na emitancje promieniowania *W*):

$$W(T) = \int_0^\infty W(\lambda, T) d\lambda = \int_0^\infty \frac{2\pi h c^2}{\lambda^5 \left[exp\left(\frac{hc}{\lambda kT} - 1\right) \right]} d\lambda, \qquad (2.1.3)$$

co po przeliczeniu można zapisać:

$$W(T) = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} T^4 = \sigma T^4, \qquad (2.1.4)$$

gdzie: σ to stała Stefana-Boltzmanna równa 5.6697×10⁻¹² Wcm⁻²K⁻⁴.

Rzeczywiste źródła promieniowania charakteryzują się gorszymi parametrami niż CDC (patrz rysunek 2.1.1). Jeżeli emitują promieniowanie o dokładnie takim samym rozkładzie widmowym jak CDC o tej samej temperaturze, ale o zmniejszonej intensywności, to nazywane są ciałami szarymi.



Rysunek 2.1.1. Całkowita emisja promieniowania trzech różnych źródeł w temperaturze 300 K w funkcji długości fali. Czarna krzywa pokazuje emisje CDC, grafitowa ciała szarego, a czerwona innego rzeczywistego źródła.

Stosunek między emisją rzeczywistego źródła a emisją CDC, w tej samej temperaturze, określa się jako emisyjność (ε). Emisyjność większości materiałów zależy od długości fali, co wynika z faktu, że wiele substancji ma znikomą absorpcję i w konsekwencji niską emisyjność dla pewnych zakresów długości fali, podczas gdy dla innych długości fali absorpcja jest wysoka.

2.2. Detektory podczerwieni

Systemy detekcji promieniowania podczerwonego bazują na przyrządach (detektorach), które przekształcają padający sygnał optyczny na sygnał elektryczny. W zależności od metody pobudzenia materiału aktywnego, detektory można podzielić na dwa typy: detektory termiczne i detektory fotonowe.

Zasada działania detektorów termicznych bazuje na kilku efektach fizycznych, co skutkuje szeroką gamą rozwiązań technologicznych. Padające promieniowanie jest absorbowane w materiale, co powoduje podniesienie temperatury elementu fotoczułego (stąd nazwa termiczne). Najbardziej znane detektory termiczne to:

- bolometry, których rezystancja elektryczna zmienia się po podniesieniu temperatury przez padające promieniowanie;
- detektory piroelektryczne, w których pod wpływem wzrostu temperatury zmienia się wewnętrzna polaryzacja elektryczna i indukowane ładunki dają sygnał w obwodzie zewnętrznym;
- termopary, w których na złączu dwóch różnych metali w wyniku zmiany temperatury generuje się napięcie.

Główną zaletą detektorów termicznych jest możliwość pracy w temperaturze pokojowej bez konieczności chłodzenia. Detektory termiczne cechują się stosunkowo niską czułością. Ich stała czasowa jest również długa i zawiera się w przedziale od 10⁻³ do 10⁻¹ s (procesy grzania i chłodzenia charakteryzują się dużą bezwładnością). Własności te ograniczają zastosowania w aplikacjach wymagających dużych szybkości transmisji danych. Ponadto przy użyciu detektorów termicznych nie można wytwarzać elementów pracujących w wielu zakresach widmowych (tak zwanych matryc detektorów termicznych). Sytuację zmieniło pojawienie się dużych matryc detektorów termicznych. Niechłodzone matryce bolometryczne i piroelektryczne znajdują coraz więcej zastosowań, zaś ich stała czasowa jest wystarczająca w przypadku skanowania elektronicznego z szybkością ramki TV [4–6]. Obecnie produkowane są kompaktowe kamery mikrobolometryczne o rozmiarze matrycy 1280×1024. Zastosowanie matryc detektorów termicznych dało możliwości opracowania tańszych kamer termowizyjnych o osiągach zbliżonych do kamer z matrycami detektorów fotonowych chłodzonych kriogenicznie.

Większe szybkości odpowiedzi oraz selektywna zależność czułości od długości fali padającego promieniowania w porównaniu z detektorami termicznymi

sprawiła, że rozwój detektorów promieniowania IR jest głównie związany z detektorami fotonowymi. Sygnał detektora fotonowego jest wywołany zmianą rozkładu energii nośników. Padające promieniowanie jest absorbowane na skutek oddziaływania fotonów z elektronami swobodnymi jak i związanymi z atomami sieci (rysunek 2.2.1).

Detektory fotonowe wymagają jednak chłodzenia kriogenicznego celem zmniejszenia szybkości procesów termicznej generacji nośników. Zazwyczaj chłodzona kamera termowizyjna wykorzystuje chłodnicę cyklu Stirlinga, która jest kosztownym elementem kamery IR, a żywotność chłodnicy wynosi około 10 000 godzin. Wymagania dotyczące chłodzenia sa główną przeszkodą do powszechnego stosowania systemów IR, co związane jest z większą masą detektorów (razem z układem chłodzenia), niedogodnościami W użyciu (nieporęczność, ciężar) oraz wysoką ceną.





2.3. Budowa oraz podstawowe parametry fotonowego detektora podczerwieni

Detektory fotonowe wywołują zmianę rozkładu energii nośników w materiałach półprzewodnikowych. W ogólnym modelu fotodetektora (rysunek 2.3.1), rzeczywista powierzchnia "elektryczna" Ae o grubości t jest sprzężona z wiązką promieniowania IR, która pada przez powierzchnie optyczną Ao. Zazwyczaj powierzchnie optyczna i elektryczna przyrządu są takie same lub podobne, jednak użycie koncentratora optycznego powoduje wzrost stosunku A_o/A_e . Pomiar osiagów detektorów podczerwieni jest trudny ze względu na znaczna liczbe zmiennvch eksperymentalnych, takich jak: parametry środowiskowe i parametry elektryczne. Testowanie detektorów IR stało się bardziej złożone i uciążliwe wraz z rozwojem dużych, dwuwymiarowych matryc detektorów.



Rys. 2.3.1. Model fotodetektora.

Poprzez określenie wydajności kwantowej η i wzmocnienia fotoelektrycznego *g* możemy wyznaczyć czułość prądową fotodetektora. Przyjmując, że wydajność kwantowa i wzmocnienie fotoelektryczne są stałe w objętości detektora, widmowa czułość prądowa jest równa:

$$R_i = \frac{\lambda \eta}{hc} qg, \qquad (2.3.1)$$

gdzie: q oznacza ładunek elektryczny, λ , c i h oznaczają kolejno długość fali, prędkość światła i stałą Plancka. Procesy generacji i rekombinacji nośników mają charakter statystyczny. Zakładając, że wzmocnienie fotoelektryczne dla nośników generowanych optycznie i termicznie jest równe, natężenie prądu szumowego można wyrazić [7–10]:

$$I_n^2 = 2(G+R)A_e\Delta f t q^2 g^2,$$
 (2.3.2)

gdzie: *G* i *R* są wypadkowymi szybkościami generacji i rekombinacji nośników, Δf jest szerokością pasma przenoszenia, a *t* grubością detektora. Wypadkową szybkość procesów generacyjno-rekombinacyjnych można zapisać:

$$G - R = \sum_{k} g_{k} (n_{0} p_{0} - np), \qquad (2.3.3)$$

gdzie: g_k - czynnik zależny od typu procesu generacyjno-rekombinacyjnego, n_0 to równowagowa koncentracja elektronów, p_0 - równowagowa koncentracja dziur, $n=n_0+\Delta n$ - nierównowagowa koncentracja elektronów, $p=p_0+\Delta p$ - nierównowagowa koncentracja dziur. Przy małych odchyleniach od równowagi wyrażenie to można aproksymować w następujący sposób:

$$G - R = \sum_{k} \left(-\frac{\Delta n}{\tau_k} \right), \tag{2.3.4}$$

gdzie: τ_k - czas życia nośników mniejszościowych dla różnych mechanizmów rekombinacji, Δn - nadmiarowa koncentracja nośników. Wypadkowy czas życia τ , przy założeniu małych przyrostów koncentracji nośników można zapisać w następujący sposób:

$$\frac{1}{\tau} = \sum_k \frac{1}{\tau_k}.$$
(2.3.5)

Czas życia fotogenerowanych elektronów i dziur określa zarówno czułość detektora, jak i jego szybkość odpowiedzi. Biorąc pod uwagę jedynie procesy objętościowe, należy rozpatrzyć trzy podstawowe mechanizmy generacji i rekombinacji nośników: Shockley'a-Reada-Halla (SRH), promienisty i zderzeniowy mechanizm Augera.

Generacja i rekombinacja promienista jest zjawiskiem fundamentalnym. Fotony emitowane przy rekombinacji promienistej są reabsorbowane w półprzewodniku, co powoduje, że rekombinacja promienista jest praktycznie bezszumowa [11,12].

Zderzeniowa generacja i rekombinacja nośników Augera jest fundamentalnym procesem nakładającym ograniczenia na właściwości przyrządów półprzewodnikowych, w szczególności detektorów promieniowania podczerwonego. Spośród dziesięciu różnych procesów Augera znaczenie mają mechanizmy oznaczane jako Auger 1 i Auger 7. Przykładowo wypadkową szybkość procesów generacyjno-rekombinacyjnych Augera dla InSb można przedstawić w postaci [13]:

$$G_A - R_A = \frac{n_i^2 - np}{2n_i^2} \left(\frac{n}{(1+an)\tau_{A1}^i} + \frac{p}{\tau_{A7}^i} \right),$$
(2.3.6)

gdzie: n_i jest koncentracją samoistną, n i p są koncentracjami nierównowagowymi elektronów i dziur. Stała a ($a = 5.26 \times 10^{-18} \text{ cm}^3$) we wzorze wynika z uwzględnienia degeneracji w paśmie przewodnictwa [14].

Generacja i rekombinacja SRH bazuje na przejściach, które zachodzą przez centra rekombinacji, a ich koncentracja jest proporcjonalna do koncentracji strukturalnych i domieszkowych defektów materiału. Wpływ SRH można ograniczyć poprzez zmniejszenie koncentracji defektów sieciowych i koncentracji obcych domieszek. Poprawa jakości materiałów zmniejsza wpływ procesu SRH na czas życia nośników, co wpływa pozytywnie na osiągi detektorów IR [15]. Dla przypadku, kiedy koncentracja nośników określona jest przez koncentracje domieszek (na odpowiednio niskim poziomie), mechanizm SRH staje się istotny. Taką sytuację można zaobserwować dla silnego chłodzenia lub w przyrządach nierównowagowych W z silnym zubożeniem. takim przypadku koncentracja centrów

generacyjno-rekombinacyjnych SRH będzie porównywalna z koncentracją domieszek i mechanizm ten może dominować.

Jeżeli chcemy porównywać różne typy detektorów, to najlepiej porównać ich wykrywalność (D^*). Wykrywalność określa stosunek sygnału do szumu detektora znormalizowany do jednostkowej powierzchni detektora i jednostkowego pasma szumowego.

$$D^* = \frac{R_i (A_o \Delta f)^{1/2}}{I_n}.$$
 (2.3.7)

Zgodnie ze wzorami (2.3.1), (2.3.2), (2.3.7) otrzymujemy:

$$D^* = \frac{\lambda}{hc} \left(\frac{A_o}{A_e}\right)^{1/2} \eta / [2t(G+R)]^{1/2}.$$
 (2.3.8)

Najlepsze osiągi detektora uzyska się, gdy człon $\eta/[2t(G+R)]^{1/2}$ osiągnie maksymalną wartość, co ma miejsce dla największej wydajności kwantowej w możliwie najcieńszym detektorze. Jednocześnie całkowita liczba aktów generacji i rekombinacji w jednostce czasu powinna być jak najmniejsza.

Przy założeniu, że $\frac{A_o}{A_e} = 1$ i nie uwzględniając odbicia promieniowania od powierzchni detektora otrzymamy:

$$\eta = 1 - exp(\alpha t), \tag{2.3.9}$$

gdzie: α jest współczynnikiem absorpcji.

$$D^* = \frac{\lambda}{hc} (1 - e^{-\alpha t}) / [2t(G + R)]^{1/2}.$$
 (2.3.10)

Najwyższą wartość D^* przyjmuje dla $t = 1.26/\alpha$ dla którego $(1 - e^{-\alpha t})t^{-1/2}$ osiąga maksymalną wartość $0.62\alpha^{1/2}$. Dobór takiej grubości detektora zapewnia najlepszy kompromis między wymogami wysokiej wydajności kwantowej i niskiej generacji termicznej w obszarze aktywnym detektora. Wydajność kwantowa w optymalnych warunkach wynosi $\eta = 0.716$, a D^* można zapisać w następujący sposób [10]:

$$D^* = 0.45 \frac{\lambda}{hc} \left(\frac{\alpha}{G+R}\right)^{1/2}.$$
 (2.3.11)

W warunkach równowagowych szybkości generacji i rekombinacji są jednakowe, więc powyższe wyrażenie przyjmuje postać:

$$D^* = 0.31 \frac{\lambda}{hc} \left(\frac{\alpha}{G}\right)^{1/2}.$$
 (2.3.12)

Graniczna wartość wykrywalności zależy od współczynnika absorpcji, od całkowitej ilości generowanych i rekombinujących nośników ładunku w jednostce czasu i od stosunku powierzchni optycznej do elektrycznej. Najwyższą wydajność detektorów podczerwieni osiąga się, gdy generacja termiczna jest mniejsza od generacji optycznej wywołanej sygnałem i tłem padającego promieniowania. Praktycznym ograniczeniem działania dla większości detektorów IR nie są fluktuacje sygnału, ale fluktuacje promieniowania tła. Taki idealny stan pracy detektora nazywamy osiągnięciem warunków pracy BLIP (*w jęz. ang. background limited infrared photodetector*).

2.4. Wybrane materiały stosowane w detekcji promieniowania podczerwonego

Szeroki zakres spektralny promieniowania IR przyczynił się do rozwoju różnych technologii źródeł promieniowania oraz przyrządów detekcyjnych. Podział zakresu promieniowania podczerwonego bazuje na granicach pasm widmowych powszechnie stosowanych detektorów IR. Długość fali 1 µm, jest granicą czułości popularnych detektorów Si, długość fali 3 µm detektorów PbS i InGaAs, długość fali 6 µm jest granicą czułości detektorów InSb, PbSe, PtSi, HgCdTe i InAsSb optymalizowanych dla okna atmosferycznego 3–5 µm i wreszcie długość fali 15 µm jest granicą czułości detektorów HgCdTe, InAsSb oraz detektorów supersieciowych InAs/InAsSb i InAs/GaSb optymalizowanych dla okna atmosferycznego 8–14 µm. W tej części pracy zostały omówione najbardziej popularne i najczęściej wykorzystywane materiały do produkcji detektorów fotonowych pracujących w zakresie IR.

2.4.1. Tellurek kadmowo rtęciowy (HgCdTe)

Postęp technologii bazującej na tellurku kadmowo-rtęciowym rozpoczął się pod koniec lat 50. XX wieku. Lawson w 1959 roku zapoczątkował rozwój trójskładnikowego Hg1-xCdxTe (MCT), który daje możliwość detekcji promieniowania podczerwonego w zakresie od 2 do 30 µm w zależności od jego składu stechiometrycznego [16]. Dla niskiej zawartości kadmu, materiał ten jest półmetalem o ujemnej przerwie energetycznej i wraz ze zwiększeniem składu chemicznego Cd staje się półprzewodnikiem o dodatniej przerwie energetycznej. Szczególnymi zaletami HgCdTe jest prosta przerwa energetyczna, możliwość uzyskania zarówno niskich, jak i wysokich koncentracji nośników, wysoka ruchliwość elektronów i niska stała dielektryczna. Mała zmiana stałej sieci ze składem molowym umożliwia wzrost wysokiej jakości warstw i heterostruktur, co może być wykorzystane do konstrukcji detektorów pracujących w kilku modach: fotorezystora, fotodiody i struktury metalizolator-półprzewodnik (MIS). Detektory fotowoltaiczne na bazie HgCdTe uzyskują wykrywalności na poziomie 10^{11} cmHz^{1/2}/W w temperaturze pracy ~ 80 K. Niestety, już niewielka zmiana składu HgCdTe dla zakresu długofalowego (LWIR) powoduje dużą zamianę w przesunięciu długofalowej granicy czułości. W przypadku produkcji dużych matryc detektorów pracujących w tym zakresie widmowym, uzyskanie dobrej jednorodności między pikselami stanowi wciąż duży problem. Wysoka prężność par Hg w procesach technologicznych powoduje wytworzenie słabego wiązania Hg w sieci krystalicznej, co prowadzi do niestabilności sieciowej. Konsekwencją tego faktu jest przyspieszenie degradacji przyrządów bazujących na tej technologii. Należy również wspomnieć o wysokiej toksyczności składników, co w znacznym stopniu bezpiecznej utrudnia stworzenie warunków technologii. szczególnie w przypadku stosowania techniki epitaksjalnej MOCVD. HgCdTe to materiał miękki i mało odporny na wysokie temperatury. Mała kompatybilność stałych sieciowych z szeroko stosowanymi materiałami współczesnej mikroelektroniki: krzemem (Si) i arsenkiem galu (GaAs) oraz obecność pierwiastków ciężkich powoduje konieczność poszukiwania nowych rozwiązań materiałowych na potrzeby detekcji podczerwieni.

2.4.2. InGaAs

InGaAs to material wykorzystywany do budowy detektorów podczerwieni pracujących zakresie 0.85–3.6 µm. Jego stała sieciowa jest dobrze w dopasowana do przepuszczającego ten zakres promieniowania podłoża InP, które jest łatwo dostępne i stosunkowo tanie. Rozwój technologii bazującej na tym materiale produkcję odbiorników światłowodowych napędzany jest przez masowa optymalizowanych na 1.3 µm i 1.55 µm. Detektory bazujące na tej technologii znalazły również zastosowanie do pomiaru absorpcji wody przy 1.9 µm, co jest stosowane do kontroli produktów rolnych. Innym przykładem jest wykorzystanie do systemów wykrywania i określania odległości oraz wykrywania turbulencji powietrza, co znalazło zastosowanie w transporcie powietrznym. Systemy te często wykorzystują lasery, które emitują światło o długości fali 2.05 µm. Obecnie InGaAs znajduje zastosowanie w przyrządach dla zakresu 1–3.6 µm pracujących W warunkach wysokotemperaturowych.

2.4.3. GaAs/AlGaAs QWIPs

Detektory podczerwieni na studniach kwantowych (QWIP) stanowią dodatkową alternatywę w zakresach MWIR i LWIR. Struktury detekcyjne bazujące na tej technologii zbudowane są z naprzemiennie osadzonych cienkich warstw GaAs i AlGaAs. Mechanizm wykrywania QWIP polega na generacji elektronów między stanem podstawowym а pierwszym podpasmem stanu wzbudzonego w wielopoziomowych studniach kwantowych. Te ostatnie wykonuje się przez umieszczenie cienkich warstw materiału o wąskiej przerwie energetycznej między dwoma warstwami materiału o szerszej przerwie. Nieciągłość pasma zabronionego między dwoma materiałami tworzy podpasma w studniach potencjału w odniesieniu do pasm przewodnictwa i pasma walencyjnego. Grubość bariery powinna być wystarczająco duża, aby uniknąć nakładania się poszczególnych funkcji falowych. Grubości studni (GaAs) i barier (AlGaAs) determinują długość fali absorbowanego promieniowania.

2.4.4. InSb i InAs

W połowie lat 50. XX wieku odkryto, że InSb ma najwęższą przerwę energetyczną półprzewodników AllBv. W temperaturze W grupie pokojowej szacuje się ją na 180 meV, a po schłodzeniu ciekłym azotem przerwa zwiększa się do 230 meV. Dzięki tym właściwościom związek ten stał się często wykorzystywany jako materiał aktywny w detektorach IR pracujących w zakresie MWIR. Przerwa energetyczna InSb jest słabo dopasowana do zakresu widmowego 3–5 µm dla przyrządów pracujących w warunkach wysokotemperaturowych, w porównaniu z bardziej wydajnym dla tego zakresu HgCdTe. W tym zakresie widmowym zastosowanie znalazły przyrządy wykorzystujące warstwy aktywne z InAs, który ma podobną strukturę krystaliczną do InSb, ale ma szerszą przerwę energetyczna [17,18]. Długość fali odcięcia dla tego materiału zawiera się w przedziale 3–4 µm.

Rozwój technik wzrostu kryształów na początku lat 50. XX wieku umożliwił wytworzenie metodami Czochralskiego i Bridgmana, pojedynczych monokryształów InSb i InAs z wysoką czystością i niską gęstością dyslokacji. Wzrost monokryształów InSb opisano w pracach [19–23]. Otrzymanie monokryształu InSb jest stosunkowo łatwiejszym zadaniem niż InAs, co jest spowodowane wysokim ciśnieniem arsenu.

Dzięki rozwojowi metod epitaksjalnych takich jak: epitaksja z wiązek molekularnych (MBE) i chemiczne osadzanie par metaloorganicznych (MOCVD) można było otrzymać bardziej zaawansowane struktury InSb, InAs, a także materiały trójskładnikowe InAs_{1-x}Sb_x (InAsSb) i Ga_xIn_{1-x}Sb (GaInSb) [24–28]. Duże niedopasowanie stałych sieciowych (6.9% między InAs i InSb) stawia wysokie wymagania technologiom wzrostu [29]. Trudności te są systematycznie eliminowane przy użyciu technik MBE i MOCVD. W przypadku detekcji w zakresie długofalowym (8–12 μm) dominującym materiałem jest HgCdTe. Alternatywą dla detektorów pracujących w tym zakresie promieniowania stają się przyrządy bazujące na objętościowym InAsSb. Ponadto urządzenia bazujące na tej technologii dają możliwości pracy w pobliżu temperatury otoczenia [26,30–31].

2.4.5. InAsSb

Materiały należące do grupy dopasowanych sieciowo półprzewodników znanych jako "rodzina 6.1 Å", zajmują coraz ważniejszą pozycję w procesie wytwarzania heterostrukturalnych detektorów IR. Dzięki długiemu czasowi życia nośników mniejszościowych InAsSb może być uważany za alternatywę HgCdTe do detekcji podczerwieni w zakresie MWIR i LWIR. Ma to ogromne znaczenie dla rozwoju przyrządów optoelektronicznych.

Rozwój trójskładnikowego InAs_{1-x}Sb_x ma długą historię. Właściwości InAsSb zostały po raz pierwszy zbadane w latach 60. XX wieku, kiedy Woolley i Werner ustalili mieszalność InAs-InSb [32]. Wartość przerwy energetycznej InAs_{1-x}Sb_x zależy nieliniowo od składu. Zależność ta jest funkcją kwadratową i można ją opisać następującym wyrażeniem [33]:

$$E_g(x,T) = 0.411 - \frac{3.4 \times 10^{-4}T}{210+T} - 0.876x + 0.7x^2 + .$$

$$+3.4 \times 10^{-4}xT(1-x)$$
(2.4.1)

InAs_{1-x}Sb_x wykazuje dość słabą zależność przerwy energetycznej od składu w porównaniu z HgCdTe. Rozważania na ten temat są przeprowadzone w rozdziale 5.

2.4.6. Supersieci

Wprowadzenie ograniczeń kwantowych w heterostrukturach niskowymiarowych daje wiele możliwości zwiększenia osiągów różnego rodzaju przyrządów

optoelektronicznych. Jest to jedna z głównych motywacji do badania supersieci AIIIBv (SL) jako alternatywnych materiałów dla powszechnie stosowanego do detekcji promieniowania IR tellurku kadmowo rtęciowego. W 1970 roku, laureat Nagrody Nobla Leo Esaki i Rava Tsu. zaproponowali koncepcie materiału supersieciowego [34]. Koncepcja struktur supersieciowych bazuje na powtarzających się okresowo monowarstwach (w jęz. ang. monolayers - MLs) materiałów półprzewodnikowych o różnych szerokościach przerwy energetycznej. Właściwości powstałego w ten sposób materiału różnią się od właściwości materiałów składowych. Właściwości supersieci, dzięki wzajemnemu ułożeniu pasm w poszczególnych warstwach, warunkują ich unikalne zastosowania. Materiały te dzięki efektywnej (zredukowanej) przerwie energetycznej $E_a^{eff} \neq E_a^{-1} \neq E_a^{-2}$, mniejszej niż wartości przerw energetycznych poszczególnych warstw tworzących supersieć, pozwalają wytworzyć materiał o zupełnie innych właściwościach detekcyjnych, które można wykorzystać zakresach MWIR, LWIR oraz VLWIR. Klasyfikacja supersieci bazuje W na wzajemnym położeniu pasm (w jęz. ang. band alignment). W przypadku kiedy zarówno elektrony i dziury ograniczone są w tej samej warstwie [rysunek 2.4.1 (a)] mówimy o supersieciach typu I (SLs I). Do tej grupy należą: GaAs/AlGaAs, GaSb/AISb, GaAs/GaP. Struktury bazujące na supersieciach typu I pozwalają na obniżenie prądu progowego, co znalazło zastosowanie w konstrukcji laserów.

W przypadku kiedy dno pasma przewodnictwa i wierzchołek pasma walencyjnego jednej z warstw składowych supersieci jest położony poniżej odpowiednio dna i wierzchołka pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego drugiej warstwy mówimy o supersieci typu II a (*w jęz. ang. staggered*) [rysunek 2.4.1 (b)], (InAs/InAsSb). W przypadku kiedy energia pasma przewodnictwa warstwy jednego z materiałów jest mniejsza niż energia pasma walencyjnego warstwy wykonanej z materiału o innej wartości przerwy energetycznej mówimy o supersieci typu II b (*w jęz. ang. misaligned*), [rysunek 2.4.1 (c)], (InAs/GaSb, PbTe/PbS, PbTe/SnTe). Takie ułożenie pasm pozwala zarówno na formowanie struktury pasmowej półmetalu (w przypadku warstw InAs i GaInSb o większej grubości), jak i struktury pasmowej półprzewodnika o wąskiej przerwie energetycznej (w przypadku cienkich warstw składowych).



typu II a staggered (b), supersieć półprzewodnikowa typu II b misaligned (c).

W supersieci typu II elektrony są głównie zlokalizowane w warstwach jednego z materiałów bazowych. Taka separacja nośników wpływa na dławienie mechanizmu rekombinacji Augera, co w konsekwencji ma wpływ na zwiększenie czasu życia nośników. Zastosowanie technologii bazującej na supersieciach ma szczególne znaczenie dla obszaru, 8–14 µm, gdzie technologia HgCdTe ma nadal swoje ograniczenia [35].

Biorąc powyższe pod uwagę, w pracy zostały zbadane i scharakteryzowane właściwości fizyczne warstw epitaksjalnych InAs, InAsSb oraz supersieci typu II InAs/InAsSb oraz InAs/GaSb na podłożach GaAs. Wiedza o tych materiałach jest niezbędna podczas projektowania detektorów aktywnych w IR.

Literatura:

- [1] W. Herschel, "Experiments on the refrangibility of the invisible rays of the Sun", Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 90, 284, 1800.
- [2] W. R. McCluney, "Introduction to radiometry and photometry", Artech House, Boston, MA, 1994.
- [3] S. G. Burnay, T. L. Williams, C. H. Jones, "Applications of thermal imaging", Adam Hilger, Bristol, England, 1988.
- [4] R. A. Wood, "Monolithic silicon microbolometer arrays, in Semiconductors and Semimetals", Elsevier, 47, 45–121,1997.
- [5] C. M. Hanson, "Hybrid pyroelectric-ferroelectric bolometer arrays, in Semiconductors and Semimetals", Elsevier, 123–74, 1997.
- [6] R. W. Whatmore, R. Watton, "Pyroelectric materials and devices, in Infrared Detector and Emitters", Materials and Devices, eds. P. Capper and C. T. Elliott, 99–147, Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, 2000.
- [7] A. Rose, "Concepts in photoconductivity and allied problems", Interscience Publishers, New York, 1963.
- [8] A. Rogalski, "Infrared photon detectors", SPIE Optical Engeneering Press, Bellinham, 1995.
- [9] V. Ryzhii, "Comparison of dark current, responsivity and detectivity in different intersubband infrared photodetectors", Semiconductor Science and Technology, 19, 8–16, 2004.
- [10] J. Piotrowski, W. Gawron, "Ultimate performance of infrared photodetectors and figure of merit of detector material", Infrared Physics and Technology, 38, 63–68, 1997.

- [11] R. G. Humpreys, "Radiative lifetime in semiconductors for infrared detection", Infrared Physics, 23, 171, 1983.
- [12] R. G. Humpreys, "Radiative lifetime in semiconductors for infrared detection", Infrared Physics, 26, 337, 1986.
- [13] Z. Djurič, Z. Jaksič, A. Vujanič, M. Smiljanič, "A simple approximative method for determination of Auger 1 lifetime in degenerate narrow gap semiconductors", Infrared Physics, 34, 601–605, 1993.
- [14] A. M. White, "The characteristics of minority-carrier exclusion in narrow direct gap semiconductors", Infrared Physics, 25, 741–729, 1985.
- [15] J. Piotrowski, "New ways to improve the performance of near-room temperature photodetectors", Opto-Electronics Review, 1, 9–12, 1992.
- [16] W. D. Lawson, S. Nielsen, E. H. Putley, A. S. Young, "Preparation and properties of HgTe and mixed crystals of HgTe-CdTe", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 9, 325–329, 1959.
- [17] O. Madelung, "Physics of III-V compounds", Wiley, New York, 1964.
- [18] S. Moss, G. J. Burrel, B. Ellis, "Semiconductor optoelectronics", Butterworths, London, 1973.
- [19] K. F. Hulme, "Indium antimonide in materials used in semiconductor devices", eds. C. A. Hogarth, Wiley-Interscience, New York, 1965.
- [20] K. F. Hulme, J. B. Mullin, "Indium antimonide: a review of its preparation, properties and device applications", Solid-State Electronics, 5, 211–47, 1962.
- [21] J. B. Mullin, "Melt-Growth of III-V compounds by the liquid encapsulation and horizontal growth techniques, in III-V semiconductor materials and devices", ed. R. J. Malik, 1–72, North Holland, Amsterdam, 1989.
- [22] W. F. M. Micklethwaite, A. J. Johnson, "InSb: materials and devices, in infrared detectors and emitters", Materials and Devices, eds. P. Capper and C. T. Elliott, Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, 178–204, 2001.
- [23] S. Liang, "Preparation of indium antimonide in compound semiconductors", eds.R. K. Willardson and H. L. Georing, Reinhold, New York, 37–227, 1966.
- [24] P. K. Bhattacharya, "Indium gallium arsenide", INSPEC, UK, 1993.
- [25] S. Kasap, P. Capper, "Springer handbook of electronic and photonic materials", Springer, Heidelberg, 2006.
- [26] A. Rogalski, "New ternary alloy systems for infrared detectors", SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, WA, 1994.
- [27] T. Ashley, A. B. Dean, C. T. Elliott, A. D. Johnson, G. J. Pryce, A. M. White, C. R. Whitehouse, "A heterojunction minority carrier barrier for InSb devices", Semiconductor Science and Technology, 8, 386–389, 1993.
- [28] M. Razeghi, "Overview of antimonide based III-V semiconductor epitaxial layers and their applications at the Center for Quantum Devices", European Physical Journal Applied Physics, 23, 149–205, 2003.
- [29] G. B. Stringfellow, P. R. Greene, "Liquid phase epitaxial growth of InAs_{1-x}Sb_x", Journal of the Electrochemical Society, 118, 805–810, 1971.
- [30] A. Rogalski, "InAsSb infrared detectors", Progress in Quantum Electronics, 13, 191–231, 1989.
- [31] J. D. Kim, S. Kim, D. Wu, J. Wojkowski, J. Xu, J. Piotrowski, E. Bigan, M. Razeghi, "8–13 μm InAsSb heterojunction photodiode operating at near room temperatures", Applied Physics Letters, 67, 2645–2647, 1995.
- [32] J. C. Woolley, J. Warner, "Preparation of InAs-InSb alloys", Journal of the Electrochemical Society, 111, 1142–1145, 1964.
- [33] H. H. Wieder, A. R. Clawson, "Photo-electronic properties of InAs_{0.07}Sb_{0.93} films", Thin Solid Films, 15, 217–221, 1973.
- [34] L. Esaki, R. Tsu, "Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors", IBM Journal of Research and Development, 14, 61–65, 1970.
- [35] G. C. Osbourn, "InAsSb strained-layer superlattices for long wavelength detector", Journal of Vacuum Science and Technology B2, 176–178, 1984.

3. Budowa oraz zasada działania układów pomiarowych właściwości optycznych materiałów podczerwieni

Wyniki zamieszczone w rozprawie opracowano na podstawie analizy danych otrzymanych optycznymi metodami pomiarowymi. Do realizacji założeń pracy wybrano techniki spektroskopowe, takie jak spektroskopia fourierowska (pomiar widm fotoluminescencji i absorbancji), spektroskopia ramanowska oraz wysokorozdzielcza dyfrakcja rentgenowska. W tym rozdziale opisano zjawiska występujące w materiałach półprzewodnikowych oraz stanowiska pomiarowe wykorzystane do ich badania. Chciałbym zaznaczyć, że częścią moich prac badawczych było uruchomienie stanowiska do pomiarów fotoluminescencji i absorbancji, co ostatecznie przyczyniło się do uzyskania wyników analizowanych w rozprawie.

3.1. Fotoluminescencja i układ wykorzystany do jej pomiaru

Zjawisko fotoluminescencji (*w jęz. ang. photoluminescence* - PL) w półprzewodnikach polega na rekombinacji promienistej pochodzącej od nośników ładunku wzbudzonych optycznie. Energia tego przejścia może być określona zależnością:

$$h\nu_{PL} = E_c - E_V = E_g, (3.1.1)$$

gdzie: E_c - energia dna pasma przewodnictwa, E_V - energia wierzchołka pasma walencyjnego. Schemat zjawiska został pokazany na rysunku 3.1.1.



Rysunek 3.1.1. Schemat zjawiska fotoluminescencji.

Wzbudzenie wiązką laserową generuje przejście elektronu z pasma walencyjnego przy jednoczesnej generacji ładunku dodatniego w paśmie walencyjnym. Energia pobudzenia musi być wyższa od wielkości przerwy energetycznej badanego materiału. Wzbudzony elektron relaksuje do dna pasma przewodnictwa przy jednoczesnej relaksacji dziury do wierzchołka pasma walencyjnego.

Główną częścią układu do pomiaru fotoluminescencji (rysunek 3.1.2) jest spektrofotometr fourierowski (w jęz. ang. fourier transform infrared spectroscopy - FTIR) Vertex 70V firmy Bruker wspomagany przez program OPUS. Jest on wyposażony w przystawkę do badania fotoluminescencji, odbicia, transmisji oraz absorbancji. Komory pomiarowe wyposażone są w układ pompujący gwarantujący próżnię na poziomie 8×10⁻² mbar, co jest zaletą przy badaniach w bliskiej i dalekiej podczerwieni, gdzie wiele gazów atmosferycznych ma swoje pasma absorpcyjne. Układ pomiarowy jest sprzężony z przepływowym kriostatem helowym ARS Cryo 4K, co pozwala na prowadzanie badań w zakresie temperatur od 20 do 300 K. Kriostat połączony jest z pompą turbomolekularną pozwalającą na osiągnięcie próżni rzędu 2×10⁻⁵ mbar, co ułatwia uzyskanie niskich temperatur na "zimnym palcu". Temperatura jest stabilizowana i kontrolowana przez system LakeShore 335 wyposażony w dwie kalibrowane diody krzemowe oraz grzałkę oporową. Jeden sensor znajduje się tuż za próbką na stoliku pomiarowym, drugi natomiast przymocowany jest przy grzałce. Schemat montażu próbki przedstawiono na rysunku 3.1.3. Próbka mocowana jest do "zimnego palca" za pomocą Apiezonu N dedykowanego do tego typu połączeń. Zapewnia on przyczepność oraz transport ciepła z układu do próbki. "Zimny palec" znajduje się na stoliku 3D sterowanym komputerowo, który pozwala na kontrolę położenia próbki w zakresie do 7 mm w każdej z osi (rysunek 3.1.3). Jest to istotne, gdyż daje możliwość przeprowadzenia analizy intensywności fotoluminescencji badanego materiału w celu wybrania optymalnego obszaru pomiarowego.

Próbka oświetlana jest laserem diodowym pracy ciągłej Omicron, emitującym promieniowanie o długości fali 638 nm. Średnica wiązki pobudzającej wynosi 1.2 mm. System daje możliwość sterowania mocą oświetlania próbki w zakresie 0.1–200 mW, co jest niezbędne do analizy intensywności fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzania. Wiązka laserowa jest modulowana przez *"chopper"* mechaniczny z częstotliwością 1000 Hz. Sygnał PL zbierany jest przez szerokopasmowy i niskoszumny detektor zalewowy MCT pracujący

w temperaturze ciekłego azotu (77 K). Detektor wyposażony jest w filtr krawędziowy w celu usunięcia z widma PL sygnału pochodzącego od lasera. Zakres pracy detektora wynosi 0.6–22 µm. Układ jest sprzężony z nanowoltomierzem selektywnym (lock-in), który umożliwia wzmocnienie sygnału lasera oraz PL zsynchronizowanego z "chopperem". Używając odpowiednich filtrów można usunąć sygnał lasera i otrzymać jedynie sygnał PL. Komora pomiarowa oraz osłona kriostatu helowego wyposażone są w okna transmisyjne, które zapewniają izolację próżniową oraz transmisję interesujących nas zakresach promieniowania elektromagnetycznego przy w stosunkowo niewielkim osłabieniu sygnału optycznego. Okno kwarcowe jest oknem wejściowym do spektrofotometru, a okno KBr jest oknem wejściowym do kriostatu helowego. Powoduje to odpowiednio 3% spadek transmisji na oknie kwarcowym oraz 6% spadek transmisji na oknie KBr. Na rysunku 3.1.2 pomarańczowa linia pokazuje drogę optyczną przypisaną do pomiaru fotoluminescencji, a przerywana linia zielona przedstawia drogę optyczną pomiaru widma absorpcji. Próbka oświetlana jest przez modulowaną wiązkę laserową. Sygnał z próbki zbierany jest przez lustro skupiające, a następnie poprzez odbicie od kolejnych zwierciadeł trafia do interferometru i na końcu do detektora. Przy pomiarze PL spektrofotometr pracuje w trybie STEP SCAN [1]. Lustro interferometru porusza się z ustawionym krokiem czasowym do kolejnych punktów interferogramu. Stąd wykonując pomiar intensywności każdego z kroków pomiarowych uzyskujemy interferogram analogiczny dla do typowego pomiaru FTIR.

Standardowo przyjmowana podczas eksperymentu stała czasowa wynosiła 500 ms. Przy słabych sygnałach PL stosowano dłuższe czasy skanowania, co pozwalało na uzyskanie lepszego stosunku sygnału do szumu.



Rysunek 3.1.2. Układ do pomiaru fotoluminescencji i widma absorpcji Vertex 70V.



Rysunek 3.1.3. Schemat montażu próbki pomiarowej na "zimnym palcu" do pomiaru PL.

Przyjęta metoda pozwala na wyznaczenie szerokości przerwy energetycznej, wyznaczenie przejść wewnątrzprzerwowych oraz określenie rodzaju przejść energetycznych w badanym materiale dla przedziału spektralnego od 0.6–22 µm, przy mocy wzbudzenia próbki od 0.1 do 200 mW w zakresie temperatur od 20 do 300 K.

3.2. Widmo absorpcji oraz budowa układu

Widma absorpcji materiałów półprzewodnikowych analizowanych w rozprawie zostały otrzymane poprzez pomiar absorbancji, która określa ilość zaabsorbowanego promieniowania przez badany materiał. Można to zapisać w postaci zależności:

$$I = I_0 \times P(A) \times P(R) \times P(T), \qquad (3.2.1)$$

gdzie: *I* - natężenie światła, które przeszło przez próbkę, I_0 - natężenie światła padającego na próbkę, P(A) - prawdopodobieństwo absorpcji promieniowania, P(R) - prawdopodobieństwo odbicia promieniowania, P(T) - prawdopodobieństwo transmisji promieniowania.

W przypadku w którym na materiał półprzewodnikowy pada fala elektromagnetyczna o energii wystarczającej do przeniesienia elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, obserwuje się krawędź absorpcji w widmie spektralnym. Dla padającego promieniowania oznacza to przejście z ośrodka całkowicie przezroczystego do silnie absorbującego.

Rozpatrując to na podstawie modelu sferycznych pasm parabolicznych, (patrz rysunek 3.1.1) otrzymujemy:

$$E_c(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e},$$
(3.2.2)

$$E_{v}(k) = -\frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{h}},$$
(3.2.3)

gdzie: \hbar to stała Diraca, m_e i m_h to odpowiednio masy efektywne elektronów i dziur. Współczynnik absorpcji w zależności od energii padającego promieniowania można zapisać:

$$\alpha(\hbar\omega) = \begin{cases} 0\\ \frac{(2\mu)^{3/2}e^2}{2m_e^2 c n \hbar^3 \omega} |P_{cv}|^2 \left(\hbar\omega - E_g\right)^{1/2} \\ \hbar\omega > E_g, \end{cases}$$
(3.2.4)

gdzie: μ jest zredukowaną masą efektywną równą $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$, *e* jest ładunkiem elektronu, *c* - prędkością światła, *n* - współczynnikiem załamania światła w półprzewodniku, ω - częstością.

Zależność elementu macierzowego $|P_{cv}|$ od wektora falowego elektronu *k* wynika z symetrii funkcji falowych elektronu w stanie początkowym i końcowym. Jeśli jedna z funkcji jest parzysta, element macierzowy jest różny od zera i nie zależy od *k*. Takie przejście nazywamy prostym dozwolonym. Natomiast dla przypadku, w którym element macierzowy $|P_{cv}|$ jest równy zero, przejścia między tymi stanami są zabronione. Również, gdy obie funkcje falowe mają tą samą symetrie, to element macierzowy $|P_{cv}|$ jest różny od zera i proporcjonalny do *k*, co w konsekwencji prowadzi do tego, że przejścia między tymi stanami są zabronione. Wykorzystując zależność elementu macierzowego od wektora falowego można zapisać:

$$|P_{cv}(k)|^{2} = |P_{cv}(0)|^{2} + \left|\frac{\partial P_{cv}(k)}{\partial k}\right|_{k=0}^{2} k^{2} + \cdots.$$
(3.2.5)

Jeżeli w widmie widoczna jest krawędź bez lokalnych maksimów widmo obrazuje przejście typu pasmo-pasmo. W przypadku kiedy na krawędzi absorpcji obserwuje się piki absorpcyjne z lokalnymi maksimami, widmo obrazuje dodatkowe typy przejść: ekscytonowe, bądź przejścia pomiędzy poziomami domieszkowymi. Oryginalna pierwiastkowa zależność współczynnika absorpcji nie zawsze jest dobrze spełniona. Wiąże się to z pominięciem w modelu oddziaływania elektron-dziura, wewnętrznych naprężeń wywołanych przez defekty, czy wewnętrznych pól elektrycznych. W przypadku deformacji pasm wywołanych naprężeniami oraz wewnętrznymi polami (rysunek 3.2.1) możliwa jest absorpcja dla energii $\hbar \omega < E_{g.}$ Źródłem mikropól są naładowane defekty oraz domieszki.



Rysunek 3.2.1. Deformacja elastyczna - lokalne zwężenie przerwy energetycznej (a) i deformacja elektrostatyczna - przejście optyczne połączone z tunelowaniem (efekt Franza-Kiełdysza) (b).

Urbach zauważył, że wraz ze zmniejszaniem temperatury dla $\hbar \omega < E_g$, krawędź absorpcji ulega wyostrzeniu - zwiększa się jej nachylenie, natomiast za poszerzenie krawędzi absorpcji odpowiadają fonony optyczne, co można opisać w następujący sposób:

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_o exp \frac{\sigma(\hbar\omega - \hbar\omega_0)}{kT^*},$$
(3.2.6)

gdzie: σ i $\hbar\omega_0$ są parametrami stałymi dla danego materiału, a T^* jest temperaturą efektywną wyrażoną w następujący sposób:

$$T^* = \frac{E_p}{2k} ctgh\left(\frac{E_p}{2kT}\right),\tag{3.2.7}$$

gdzie: E_p oznacza energię fononu.

Wewnątrz obszaru przerwy energetycznej mogą występować również "ogony" gęstości stanów. Powstają one na skutek obecności defektów i domieszek w strukturze, powodując zniekształcenie krawędzi absorpcji.

W silnie domieszkowanym półprzewodniku typu n stany przy dnie pasma przewodnictwa obsadzone są przez elektrony, co prowadzi do przesunięcia krawędzi absorpcji w stronę większych energii (wolne stany). To zjawisko nazwane jest efektem Bursteina-Mossa (BM). W przypadku zdegenerowanego poziomu domieszkowego poziom Fermiego leży wewnątrz pasma przewodnictwa (rysunek 3.2.2) [3].



Rysunek 3.2.2. Schemat efektu BM.

W przypadku przesunięcia krawędzi absorpcji w stronę mniejszych energii (zmniejszenie przerwy energetycznej na skutek oddziaływania elektron-elektron), możemy zapisać zależność na zmniejszenie przerwy energetycznej ΔE_g w następujący sposób:

$$\Delta E_g = \frac{e}{2\pi\epsilon_s} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{1/3}, \qquad (3.2.8)$$

gdzie: ε_s jest statyczną (niskoczęstotliwościową) stałą dielektryczną. Efekt ten jest szczególnie widoczny przy dużych koncentracjach nośników.

Poprzez zmianę konfiguracji luster oraz miejsca położenia detektora (rysunek 3.1.2) w tym samym układzie pomiarowym możemy otrzymać widmo absorpcji badanych struktur epitaksjalnych. Źródłem światła w tym przypadku jest globar, którego charakterystyka spektralna obejmuje zakres od bliskiej do dalekiej podczerwieni. Wiązka promieniowania poprzez układ luster trafia do interferometru, a następnie na próbkę znajdującą się w kriostacie helowym (zakres temperaturowy pracy oraz możliwość pozycjonowania próbki są takie jak w pomiarze PL). Próbka jest położona na stoliku ze szczeliną optyczną, co przedstawia rysunek 3.2.3. W przypadku tego pomiaru musimy zastosować dwa okienka transmisyjne na osłonie kriostatu aby zapewnić transmisje sygnału do detektora (rysunek 3.1.2).



Rysunek 3.2.3. Schemat montażu próbki na "zimnym palcu" do pomiaru ABS.

Przy pomiarze ABS wykorzystywano DLaTGS piroelektryczny detektor (w jęz. deuterated *I-alanine* doped triglycine sulfate), pracujący ang. w zakresie 1-25 µm. Sygnał był analizowany w programie OPUS dedykowanym do spektrofotometru. Przy badaniach stosowano tryb pomiarowy RAPID SCAN (tak zwana technika szybkiego skanowania). W tym przypadku zwierciadło interferometru porusza się płynnie tak, że z każdego pełnego skanu interferometru do przodu i do tyłu można uzyskać do czterech widm. Ponieważ czas trwania jednego skanu zależy nie tylko od prędkości zwierciadła, ale także od odległości, osiągalna liczba widm na sekundę zależy również od rozdzielczości widmowej. Wyposażony w opcję Rapid Scan, VERTEX 70v jest w stanie uzyskać ponad 70 widm na sekundę [2]. Podobnie jak w przypadku pomiaru fotoluminescencji pomiary prowadzone były w próżni.

3.3. Rozpraszanie ramanowskie oraz układ pomiarowy

W wyniku oddziaływania fali elektromagnetycznej z molekułą, następuje indukowanie momentu dipolowego w cząsteczce. Tak wyindukowany moment dipolowy może być następnie źródłem fali elektromagnetycznej. Proces ten jest nazywany rozpraszaniem światła. Rozpraszanie może być elastyczne bądź nieelastyczne. Elastyczne następuje kiedy emitowana fala posiada taką samą częstość jak fala wzbudzająca w molekule moment dipolowy, a nieelastyczne, jeżeli część światła zostaje rozproszona powodując zmianę częstości fali emitowanej przez indukowany dipol w stosunku do fali wzbudzającej. Zjawisko nieelastycznego rozpraszania światła zostało odkryte przez Sir. Chandrasekhara Venkata Ramana w 1928 roku [4]. W ujęciu klasycznym rozpraszanie ramanowskie można wyjaśnić na podstawie oddziaływania oscylatora harmonicznego z falą elektromagnetyczną wzbudzającą moment dipolowy w molekule. Wielkość indukowanego elektrycznego momentu dipolowego można obliczyć z zależności [5]:

$$P = \alpha E, \tag{3.3.1}$$

gdzie: α to polaryzowalność molekuły, zaś *E* to natężenie pola elektrycznego, które w czasie (*t*) zmienia się w następujący sposób:

$$E = E_0 \cos(2\pi v_0 t), (3.3.2)$$

gdzie: v_0 jest częstością padającego promieniowania. Polaryzowalność elektryczna jest miarą zmiany rozkładu elektronów w molekule pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego, czyli jest to zdolność molekuł do tworzenia dipoli elektrycznych pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Polaryzowalność molekuły zależy od współrzędnych atomów tworzących daną molekułę, które zmieniają się w czasie z częstością drgań własnych (v_v). Zgodnie z teorią Placzka [4], rozpatrując drganie normalne powodujące periodyczne zmiany wychylenia molekuły (q) z położenia równowagi można zapisać:

$$q = Q\cos(2\pi v_v t), \tag{3.3.3}$$

gdzie: *Q* to amplituda. W przypadku kiedy wychylenie z położenia równowagi jest małe, polaryzowalność można przedstawić korzystając z rozwinięcia Maclaurina:

$$\alpha = \alpha_0 + (\partial \alpha / \partial q)_{q=0} \times q + \dots$$
(3.3.4)

Podstawiając wyrażenia na *E*, α i *q* do wzoru 3.3.1 otrzymujemy:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi v_0 t) + (\partial \alpha / \partial q)_{q=0} \times \times Q E_0 \cos(2\pi v_0 t) \cos(2\pi v_v t), \qquad (3.3.5)$$

i po przekształceniach:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi v_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_{q=0} \times Q E_0 \cos(2\pi (v_0 + v_v)t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_{q=0} \times Q E_0 \cos(2\pi (v_0 - v_v)t)$$

$$(3.3.6)$$

Drgania oscylujące zgodnie z częstotliwością światła pobudzającego określone są jako pasmo Rayleigha i reprezentuje je pierwszy człon równania (3.3.6). Człon drugi równania określa pasmo anty-Stokesa, gdzie energia światła pobudzającego jest powiększona o energię fononu.



Rysunek 3.3.1. Schemat rozpraszania ramanowskiego.

Jeżeli energia padającego fotonu jest pomniejszona o energię fononu mamy tak zwane pasmo Stokesa, definiowane przez trzeci człon równania (3.3.6). Z równania (3.3.6) wynika, że rozpraszanie ramanowskie zachodzi tylko w przypadku, kiedy drganie molekuły zmienia polaryzowalność. Stąd jedną z reguł wyboru oscylacyjnej spektroskopii ramanowskiej jest to, że podczas drgania musi się zmieniać polaryzowalność i że polaryzowalność nie może osiągnąć wartości ekstremalnej w położeniu równowagi. Ten warunek jest spełniony dla drgań o określonej symetrii. Dla fononów o symetrii parzystej (*w jęz. niem. gerade*) przejścia ramanowskie będą dozwolone. Natomiast dla fononów o reprezentacji nieparzystej przejścia te będą niedozwolone (*w jęz. niem. ungerade*).

Głównym elementem układu pomiarowego wykorzystywanego w tej pracy do badania widm ramanowskich (rysunek 3.3.2) jest spektrofotometr Renishaw InVia Raman Microscope. Źródłem pobudzającym próbki jest laser Nd:YAG pracy ciągłej o długość fali 532 nm o mocy 40 mW. Wiązka lasera jest kierowana przez układ zwierciadeł na filtr (w jednym z przypadków jest to filtr typu "long pass", a w drugim przypadku filtr Eclipse). Następnie jest kierowana do obiektywu. Obiektyw ogniskuje wiązkę na próbce, która znajduje się na ruchomym stoliku. W eksperymencie wykorzystano filtr "long pass", który przepuszcza mniejsze długości fali, a odbija większe oraz filtr Eclipse, który odbija światło laserowe, natomiast przepuszcza część wiązki, która odpowiada pasmu Stokesa i anty-Stokesa w zakresie od 10 cm⁻¹. Do skupienia światła na próbce w eksperymencie stosowano obiektyw o powiększeniu ×100. Wiązka rozproszona na próbce jest kierowana przez obiektyw i zwierciadło na filtr Eclipse. Następnie zostaje skupiona przez soczewkę na szczelinie spektrometru. Po przejściu przez szczelinę trafia siatkę dyfrakcyjną. na Promieniowanie odbite przez siatkę kierowane jest na kamerę CCD. Układ sprzężony jest z oprogramowaniem firmy Renishaw dedykowanym do obsługi urządzenia. Program daje możliwość określenia obszaru pomiarowego, mocy pobudzania oraz ruchu stolika pomiarowego. Poprawność pomiarów warunkowana jest odpowiednim doborem mocy i czasu ekspozycji, aby zapobiec przegrzaniu badanego materiału, co może prowadzić do zmian jego własności.



Rysunek 3.3.2. Układ do badania widm ramanowskich Renishaw InVia Raman Microscope.

Metoda pomiarowa pozwala na określenie składu chemicznego, a także jakości krystalograficznej na podstawie szerokości pików charakterystycznych

dla konkretnego materiału. Poprzez analizę widm możemy także stwierdzić czy występuje tzw. *"foldowanie"* komórki elementarnej, czyli zwiększenie jej objętości opisane w dalszej części pracy.

3.4. Układ do pomiarów wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej (HRXRD)

Wysokorozdzielcza dyfrakcja rentgenowska jest techniką nieniszczącą. Kryształ jest oświetlany wiązką promieni rentgenowskich, która następnie ulega dyfrakcji w zależności od struktury atomowej sieci. Dyfrakcja promieni rentgenowskich ma miejsce, gdy długość fali padającego promieniowania i odległości międzyatomowe w sieci są tego samego rzędu wielkości. Ze względu na regularność atomów występuje zależność konstruktywnej i destrukcyjnej interferencji (zgodnie z prawem Bragga).

HRXRD Pomiary przeprowadzono na układzie PANalytical X'Pert z dedykowanym oprogramowaniem do analizy widm. Jako źródło promieniowania zastosowano ogniskowaną liniowo katodę Cu K_{a1} ($\lambda \approx 1.5406$ Å). Koherentność wiązki promieni rentgenowskich uzyskano dzięki czteroodbiciowemu hybrydowemu monochromatorowi Ge (004). Schemat układu przedstawia rysunek 3.4.1. Kąt padania ω jest definiowany jako kąt między źródłem wiązki promieni X a próbką, natomiast 2θ jest definiowany jako kat pomiędzy kierunkiem wiązki padajacej a detektorem.



Rysunek 3.4.1. Schemat pomiarów HRXRD.

Metoda pozwala wyznaczyć stałe sieci, określić naprężenia warstw epitaksjalnych, obliczyć okres supersieci oraz oszacować skład molowy w związkach trójskładnikowych.

Literatura:

- M. Motyka, G. Sęk, J. Misiewicz, A. Bauer, M. Dallner, S. Höfling, A. Forchel, "Fourier transformed photoreflectance and photoluminescence of mid infrared GaSb-based type II quantum wells", Applied Physics Express, 2(12), 126505, 2009.
- [2] V. A. Vilkotskii, D. S. Domanevskii, R. D. Kakanakov, V. V. Krasovskii, V. D. Tkachev, "Burstein-Moss effect and near-band-edge luminescence spectrum of highly doped indium arsenide", Physica Status Solidi (b), 91(1), 71–81, 1979.
- [3] C. Raman, "A new radiation", Indian Journal of Physics, 398, 1928.
- [4] R. L. McCreery, "Raman spectroscopy for chemical analysis", Measurement Science and Technology, 653, 2001.

4. Warstwy epitaksjalne InAs na podłożu GaAs

Badania arsenku indu (InAs) osadzanego metodami epitaksjalnymi na podłożach z arsenku galu (GaAs) z niedopasowaniem sieciowym zapoczątkowano w latach 70 ubiegłego wieku [1,2]. Szybki rozwój kwantowych urządzeń elektronicznych od lat 80 do chwili obecnej spowodował, że InAs nadal pozostaje obiektem badań wielu grup zajmujących się materiałami półprzewodnikowymi [3]. Jednak w ostatnim czasie InAs jest raczej badany w kontekście samoorganizujących się kropek kwantowych lub supersieci z naprężeniami, niż pod kątem ustalenia jego podstawowych parametrów elektrooptycznych [4,5]. W wielu podejściach zakłada się, że parametry te sa dobrze znane [6]. Waskoprzerwowy materiał InAs, zarówno typu p, jak i typu n był już opisywany w wielu pracach [7-9]. W związku z tym duża liczba parametrów materiałowych, między innymi takich jak energia przerwy zabronionej czy energia przejść na poziomach pułapkowych związanych z defektami zostały określone w pracach [9,10]. Jednak wyznaczenie odkształceń powstałych podczas wzrostu warstwy epitaksjalnej dla silnie domieszkowanego InAs na typu p ($N_A > 10^{18}$ cm⁻³) pozostaje w literaturze nadal śladowe lub dostępne tylko na podstawie obliczeń [11,12].

Ta część rozprawy poświęcona została badaniom parametrów materiałowych InAs przy użyciu metod pomiarowych i analitycznych, takich jak: HRXRD, spektroskopia Ramana, fotoluminescencja i absorbancja różnicowa. Intencją prezentowanych badań było oszacowanie zarówno wartości naprężeń oraz zwężenia przerwy energetycznej będącej wynikiem deformacji pasm wywołanej tymi naprężeniami.

4.1. Warstwy epitaksjalne InAs domieszkowane berylem na typ p

W tej części pracy przedstawiono wyniki HRXRD, spektroskopii Ramana, widma fotoluminescencji oraz absorbancji różnicowej dla warstwy InAs domieszkowanej berylem. Badane próbki zostały osadzone na zorientowanych w kierunku (001) podłożach GaAs w systemie epitaksji z wiązek molekularnych (MBE) RIBER Compact 21-DZ [13]. System ten jest wyposażony w komórki efuzyjne z podwójnym *"filamentem*" dla galu (Ga) i indu (In) oraz z zaworami *"crackerowymi*" dla arsenu (As) i antymonu (Sb). Temperatura wzrostu została skalibrowana względem temperatury odgazowania podłoża GaAs, która wynosi 675°C. Po termicznej desorpcji tlenków,

w temperaturze 655°C oraz w atmosferze As₄ na podłożu osadzano warstwę buforową GaAs o grubości 250 nm w celu wygładzenia powierzchni i zatrzymania zanieczyszczeń resztkowych. Następnie podłoże chłodzono do 400°C w atmosferze As₄. Po ustabilizowaniu temperatury osadzono warstwę InAs. Szybkość wzrostu warstw InAs wynosiła 0.75 µm/h przy stosunku strumieni związków V/III równym 5.

Rysunek 4.1.1 przedstawia widmo HRXRD dla InAs domieszkowanego na typ p. Widoczne są dwa piki: jeden w pozycji ω - 2θ = 61.0695°, który odpowiada warstwie InAs oraz drugi w pozycji ω - 2θ = 66.0543°, który reprezentuje podłoże GaAs [13]. Warto tutaj zauważyć, że nie ma widocznego piku między pikami GaAs i InAs, co potwierdza dobrą jakość *"interfejsu"* pomiędzy warstwami. Szerokość połówkowa (*w jęz. ang. full width at half maximum* - FWHM) piku InAs mierzona w kierunku ω wynosi 315 sekund kątowych, co dowodzi, że badana warstwa charakteryzuje się dobrą jakością krystalograficzną oraz niską gęstością dyslokacji. Poza tym naprężenia podłużne i poprzeczne można oszacować na poziomie: $\varepsilon_{II} = [(au/ao)-1] = -1.73 \times 10^{-3}$ oraz $\varepsilon_{\perp} = [(au/ao)+1] = 1.12 \times 10^{-3}$. Dokładny opis metody obliczania tych parametrów można znaleźć w pracy Benyahia [14].



Rysunek 4.1.1. Widmo HRXRD dla warstwy InAs domieszkowanej berylem.

Wykonano pomiary widm Ramana w celu porównania z wynikami HRXRD i potwierdzenia jakości krystalograficznej warstw epitaksjalnych. Zmierzone spektrum dla próbki InAs domieszkowanej berylem na typ p przedstawiono na rysunku 4.1.2.
Położenie pasma dla podłużnego fononu optycznego (w jęz. ang. longitudinal optical - LO) o wartości przesunięcia Ramana odpowiednio 238 cm⁻¹ jest dobrze widoczne na rysunku. Widać też pasmo odpowiadające rozpraszaniu na dwóch fononach poprzecznych akustycznych (w jęz. ang. transverse acoustic - 2TA) o wartości przesunięcia Ramana 100 cm⁻¹. Można również znaleźć pasma (2TO, TO+LO i 2LO) widma Ramana przy 400–500 cm⁻¹. Ich istnienie potwierdza wysoką jakość krystalograficzną próbki. Położenie pasma dla poprzecznego fononu optycznego (w jęz. ang. transverse optical - TO) nie jest zbyt dobrze widoczne, ale można je znaleźć przy wartości przesunięcia Ramana 217 cm⁻¹. Pozycje pasm LO, jak i TO w widmach potwierdza Carles [15]. Różnice między prezentowanymi powyżej danymi a wartościami opublikowanymi przez innych autorów są mniejsze niż 1 cm⁻¹. Uzyskane wyniki oraz dobrze znany skład w zależność od energii fononu pozwoliły obliczyć względną stałą sieci ($\Delta a / a_0$) zarówno w kierunku podłużnym, jak i poprzecznym [16]. Uzyskane wyniki na poziomie ($\Delta a / a_{\theta}$) $\leq 1 \times 10^{-3}$ silnie koreluja z wynikami HRXRD. Co więcej, pik LO o niskiej wartości FWHM, a także istnienie pików drugiego rzędu w spektrum Ramana świadczy o wysokiej jakości krystalograficznej zmierzonych próbek.



Rysunek 4.1.2. Widmo Ramana dla warstwy InAs domieszkowanej berylem.

Analiza widm fotoluminescencji pozwala określić wartości przerwy energetycznej materiału. Rysunek 4.1.3 przedstawia widmo fotoluminescencji oraz absorbancji różnicowej zmierzone dla analizowanej warstwy InAs. Na widmie PL wartość energii (E_{PL}) dla każdego piku została wyznaczona z maksimum funkcji Gaussa [patrz rysunek 4.1.3 (a)]. Wartości energii uzyskanej z pomiarów ABS (E_{ABS})

oszacowano na podstawie połowy maksimum amplitudy $\partial_{ABS} / \partial E$ [patrz rysunek 4.1.3 (b)]. Pomiary PL zostały wykonane w przedziale temperaturowym od 20 do 70 K z krokiem pomiarowym 10 K. Udało się uzyskać tylko 5 punktów E_{PL} ze względu na zanik intensywności sygnału PL. Dla temperatur powyżej 70 K sygnał PL nie przekraczał poziomu szumu. Ciekawe jest to, że dla tej samej temperatury energie uzyskane z pomiarów ABS różnią się o około 10 meV w porównaniu z tymi uzyskanymi z PL.



Rysunek 4.1.3. Widmo fotoluminescencji (a) i absorbancji różnicowej (b) dla warstwy InAs domieszkowanej berylem.

Następnie punkty E_{ABS} i E_{PL} zostały porównane z danymi literaturowymi opublikowanymi przez Fanga dla niedomieszkowanej warstwy InAs o grubości 2.5 µm (rysunek 4.1.4) [17]. Ponadto wyznaczono zależność przerwy energetycznej od temperatury $E_g(T)$ na podstawie dopasowania równaniem Varshni'ego:

$$E_g(T) = 415 - \left[0.276 \times \frac{T^2}{T+83}\right] [meV].$$
 (4.1.1)

Oszacowano skalę oczekiwanego zwężenia pasma (ΔE_g) za pomocą równania (4.1.1) i modelu Jaina [18]:

$$\Delta E_{q} = A \times N^{1/3} + B \times N^{1/4} + C \times N^{1/2} \ [meV], \tag{4.1.2}$$

poziomem domieszkowania gdzie: N jest (w opisywanym przypadku $N = 1.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, określonym pomiarów efektu na podstawie Halla) $A = 8.34 \times 10^{-9}$, $B = 2.91 \times 10^{-7}$ oraz $C = 4.53 \times 10^{-12}$ to współczynniki obliczone zgodnie z połączonymi modelami: Berggrena, Serneliusa, Mahana i Jaina [18–20].



Rysunek 4.1.4. Przerwa energetyczna w zależności od temperatury dla warstwy InAs domieszkowanej berylem.

Obliczone przy użyciu tych parametrów zawężenie pasma zabronionego powinno wynosić około 25 meV. Zatem jest to ponad dwukrotnie wyższa wartość, w porównaniu z oszacowaną na podstawie modeli literaturowych. Tak duża różnica może wynikać z nieprecyzyjnego wyboru parametrów symulacji. Masa efektywna dziur ciężkich uzależniona od gęstości stanów, która została przyjęta ($m_{hh}^{dos} = 0.33 m_{0}$), wydaje się być niedoszacowana. Rekomendowane wartości mas efektywnych dziur ciężkich dla temperatury pokojowej mieszczą się w przedziale od 0.41–0.47 m_{0} [21,22].

4.2. Warstwy epitaksjalne InAs domieszkowane krzemem na typ n

W przypadku warstw epitaksjalnych InAs domieszkowanych na typ n krzemem przeprowadzono analizę wpływu koncentracji domieszek na wartości przerwy energetycznej materiału. Badania zostały wykonane dla kilku warstw epitaksjalnych różniacych się koncentracja elektronów (od 1.6×10¹⁶ cm⁻³ do 3×10¹⁸ cm⁻³) zestawionych w tabeli 4.2.1. Obliczenia teoretyczne wykazały, że dla domieszkowania na poziomie powyżej 10¹⁷ cm⁻³ na widmie fotoluminescencji pojawia się pik pochodzący od przejść z udziałem defektów. Widać również pik od przejść odpowiadających przerwie energetycznej, który jest poszerzony i przesunięty w stosunku do wyniku oczekiwanego [23]. Zjawisko to znane jest jako opisany Efekt ten w rozdziale 3 efekt BM. był widoczny również wynikach W eksperymentalnych przedstawionych przez Gladkova [24].

Próbka	Koncentracja elektronów [cm-3]	FWHM z pomiaru HRXRD [arc sec]		
A	1.6×10 ¹⁶	37		
В	1.8×10 ¹⁶	27		
С	2.0×10 ¹⁶	32		
D	2.1×10 ¹⁷	39		
E	3.0×10 ¹⁸	22		

Tabela 4.2.1. Parametry warstw epitaksjalnych InAs domieszkowanych krzemem.

Widma fotoluminescencyjne dla wszystkich zmierzonych próbek przedstawiono na rysunku 4.2.1. Na widmie PL zmierzonym dla próbki A można zauważyć dwa oddzielne piki przypisane odpowiednio do przerwy energetycznej InAs (0.41 eV) [24] i poziomu defektowego (0.38 eV) [9]. Z kolei, widmo próbki E składa się wyłącznie z jednego szerokiego piku, co jest wynikiem poszerzenia pasma zabronionego o efekt BM. W badanych warstwach epitaksjalnych InAs, poszerzenie przerwy energetycznej będące wynikiem efektu BM można zaobserwować tylko w przypadku dwóch najwyżej domieszkowanych próbek: D (2×10¹⁷ cm⁻³) i E (3×10¹⁸ cm⁻³). Jest to zgodne z obliczeniami teoretycznymi przedstawionymi w literaturze [23]. Ponadto wraz ze wzrostem domieszkowania donorowego następuje przesunięcie piku przejścia podstawowego ze względu na to, że poziom Fermiego przesuwa się w głąb pasma przewodnictwa. Maleje również intensywność piku fotoluminescencji dla tego typu przejść. Związane jest to z malejącym prawdopodobieństwem występowania prostych przejść promienistych ze względu na niskie obsadzenie dziurami stanów w paśmie walencyjnym [23].



Rysunek 4.2.1. Wykres intensywności fotoluminescencji w funkcji energii w temperaturze 20 K.

W prezentowanych widmach nie obserwuje się korelacji między intensywnością fotoluminescencji piku od przejścia z poziomu defektowego (rysunek 4.2.1), wynikami potwierdzającymi jakość krystalograficzną próbek, а uzyskanymi z pomiarów HRXRD. Dla próbki C szerokość połówkowa piku jest większa niż dla próbki B (tabela 4.2.1), natomiast intensywność fotoluminescencji piku defektowego jest znacznie niższa. Ponadto dla próbki D, pomimo najwyższej wartości FWHM (tabela 4.2.1), nie ma przejścia na defektach. Przyczyną tego stanu rzeczy może być gwałtowne zmniejszanie się intensywności piku defektowego wraz ze wzrostem koncentracji domieszek (powyżej 10¹⁶ cm⁻³). Podobny efekt zaobserwowano w literaturze dla niskodomieszkowanego materiału GaSb typu p [25]. W przypadku, podobnie jak dla przejścia podstawowego, tym maleje prawdopodobieństwo przejścia promienistego pośrednictwem stanów za defektowych.

Zanik piku defektowego na widmie PL jest również obserwowany wraz ze wzrostem temperatury (rysunek 4.2.2). Intensywność pików defektowych jest najwyższa przy 20 K i zanika przy 100 K. Może to być spowodowane jonizacją termiczną.

Podobną sytuację można zaobserwować dla przejścia podstawowego. Wraz ze wzrostem temperatury intensywność piku dla przejść podstawowych maleje. Można też zauważyć przesunięcie położenia piku w stronę niższych energii, co jest zgodne z danymi literaturowymi [10].



Rysunek 4.2.2. Wykres intensywności fotoluminescencji w funkcji energii dla próbki A w zakresie temperatur od 20 K do 100 K.

Literatura:

- [1] M. Yano, M. Nogami, Y. Matsushima, M. Kimata, "Molecular beam epitaxial growth of InAs", Japanese Journal of Applied Physics, 16(12), 2131, 1977.
- [2] F. Houzay, C. Guille, J. M. Moison, P. Henoc, F. Barthe, "First stages of the MBE growth of InAs on (001) GaAs", Journal of Crystal Growth, 81(1–4), 72–67, 1987.
- [3] A. Rogalski, "Infrared detectors: status and trends", Progress in Quantum Electronics, 27(2–3), 59–210, 2003.
- [4] K. G. Eyink, L. Grazulis, J. J. Pitz, J. Shank, K. Mahalingam, "Strain relaxation in the growth of planar InAs", Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 24(3), 1581–1586, 2006.
- [5] D. L. Smith, C. Mailhiot, "Proposal for strained type II superlattice infrared detectors", Journal of Applied Physics, 62(6), 2545–2548, 1987.
- [6] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, "Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys", Journal of Applied Physics, 89(11), 5815–5875, 2001.
- [7] F. Fuchs, K. Kheng, P. Koidl, K. Schwarz, "Fermi-edge singularity in degenerate n-type bulk InAs", Physical Review B, 48(11), 7884, 1993.
- [8] M. Cardona, "Electron effective masses of InAs and GaAs as a function of temperature and doping", Physical Review, 121(3), 752, 1961.
- [9] Y. Lacroix, C. A. Tran, S. P. Watkins, M. L. W. Thewalt, "Low-temperature photoluminescence of epitaxial InAs", Journal of Applied Physics, 80(11), 6416–6424, 1996.
- [10] Y. P. Varshni, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors", Physica, 34(1), 149–154, 1967.
- [11] K. Hachelafi, B. Amrani, F. E. H. Hassan, S. Hiadsi, "Theoretical study of InAs, InSb and their alloys InAs_xSb_{1-x}", ACM Physics, 2009.
- [12] N. Bouarissa, H. Aourag, "Effective masses of electrons and heavy holes in InAs, InSb, GaSb, GaAs and some of their ternary compounds", Infrared Physics and Technology, 40(4), 343–349, 1999.
- [13] D. Benyahia, K. Michalczewski, A. Kębłowski, P. Martyniuk, J. Piotrowski, A. Rogalski, "Molecular beam epitaxial growth and characterization of InAs layers on GaAs (001) substrate", Optical and Quantum Electronics, 48(9), 428, 2016.
- [14] D. Benyahia, K. Michalczewski, A. Kębłowski, P. Martyniuk, J. Piotrowski, A. Rogalski, "Interfacial misfit array technique for GaSb growth on GaAs (001) substrate by molecular beam epitaxy", Journal of Electronic Materials, 47(1), 299–304, 2018.
- [15] R. Carles, N. Saint-Cricq, J. B. Renucci, M. A. Renucci, A. Zwick, "Second-order Raman scattering in InAs", Physical Review B, 22(10), 4804, 1980.
- [16] K. Aoki, E. Anastassakis, M. Cardona, "Dependence of Raman frequencies and scattering intensities on pressure in GaSb, InAs, and InSb semiconductors", Physical Review B, 30(2), 81–687, 1984.
- [17] Z. M. Fang, K. Y. Ma, D. H. Jaw, R. M. Cohen, G. B. Stringfellow, "Photoluminescence of InSb, InAs, and InAsSb grown by organometallic vapor phase epitaxy", Journal of Applied Physics, 67(11), 7034–7039, 1990.
- [18] S. C. Jain, J. M. McGregor, D. J. Roulston, "Band-gap narrowing in novel III-V semiconductors", Journal of Applied Physics, 68(7), 3747–3749, 1990.
- [19] K. F. Berggren, B. E. Sernelius, "Band-gap narrowing in heavily doped many-valley semiconductors", Physical Review B, 24(4), 1971, 1981.
- [20] G. D. Mahan, "Energy gap in Si and Ge: Impurity dependence", Journal of Applied Physics, 51(5), 2634–2646, 1980.
- [21] W. Nakwaski, "Effective masses of electrons and heavy holes in GaAs, InAs, AIAs and their ternary compounds", Physica B: Condensed Matter, 210(1), 1–25, 1995.
- [22] loffe database (InAs). Available from: http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/InAs/bandstr.html#Masses.

- [23] V. A. Vilkotskii, D. S. Domanevskii, R. D. Kakanakov, V. V. Krasovskii, V. D. Tkachev, "Burstein-Moss effect and near-band-edge luminescence spectrum of highly doped indium arsenide", Physica Status Solidi (b), 91(1), 71–81, 1979.
- [24] P. Gladkov, D. Nohavica, Z. Šourek, A. P. Litvinchuk, M. N. Iliev, "Growth and characterization of InAs layers obtained by liquid phase epitaxy from Bi solvents", Semiconductor Science and Technology, 21(4), 544, 2006.
- [25] M. C. Wu, C. C. Chen, "Photoluminescence of high-quality GaSb grown from Ga-and Sbrich solutions by liquid-phase epitaxy", Journal of Applied Physics, 72(9), 4275–4280, 1992.

5. Warstwy InAs_{1-x}Sb_x na podłożu GaAs

Właściwości warstw epitaksjalnych InAs1-xSbx są silnie uwarunkowane jakością krystalograficzną otrzymanego materiału. Ponadto dokładne oszacowanie składu InAs_{1-x}Sb_x jest molowego niezwykle istotne W kontekście projektowania i wytwarzania przyrządów optoelektronicznych. Skład molowy najczęściej szacowany jest na podstawie badań dyfrakcji rentgenowskiej. Istnieją różne sposoby obliczania składu, które można znaleźć w licznych pozycjach literaturowych [1-4]. Niemniej jednak, jednym z problemów jakie stawia to zagadnienie jest fakt, że skład molowy antymonu obliczany jest na podstawie założenia pełnej relaksacji osadzanej warstwy. Podczas obliczeń należy wziąć pod uwagę niewielki poziom naprężeń [4]. W niniejszym rozdziale wyniki HRXRD zostały skorelowane z wynikami bazującymi analizie widm ramanowskich. Dodatkowo spektroskopię ramanowska na wykorzystano do określenia jakości krystalograficznej badanych warstw InAs_{1-x}Sb_x.

Widma Ramana dla InAs_{1-x}Sb_x prezentowane były w kilku pracach, ale zwykle wyniki, takie jak pozycje pasm optycznych podłużnych i poprzecznych pozostają w dość dużej rozbieżności [1–3]. Jedną z przyczyn może być niska jakość analizowanych widm, która stwarza trudności w wyznaczeniu właściwego położenia tych pasm. Innym powodem mogą być naprężenia wytworzone podczas procesu epitaksjalnej. Wiadomo, wzrostu warstwy że naprężenia występujace w warstwach epitaksjalnych, zarówno InAs, jak i InSb, wpływają na położenie piku na osi rzędnych odpowiadającej przesunięciu Ramana [5]. Pozycja pasm nie powinna być jedynym parametrem poddanym analizie. Ważna jest również szerokość połówkowa każdego pasma, która mówi o jakości krystalograficznej warstw. Można też znaleźć inną możliwość oszacowania korelacji między pozycją pasm w widmie Ramana a składem molowym badanych warstw InAs_{1-x}Sb_x, co przedstawiono w pracy Erkuşa [3]. Pokazuje ona dość wyraźnie związek między składem molowym Sb a intensywnością pasma LO dla InAs. Korelacje między intensywnością pasm LO i składem molowym zostały już znalezione dla InGaAs [6]. Dla przedstawionych w rozprawie widm stwierdzono, że względna intensywność pasma LO InSb jest bezpośrednio skorelowana ze składem molowym Sb. Ten sposób obliczania x_{sb} daje wynik niezależny od wpływu naprężeń. Nawet jeśli warstwy mają niską jakość krystalograficzną i nie są do końca zrelaksowane, można łatwo obliczyć względną

intensywność pasma LO InAs, a następnie obliczyć skład molowy warstwy InAs_{1-x}Sb_x na podłożu GaAs.

Badane w tej części pracy warstwy InAs_{1-x}Sb_x o składzie molowym x_{Sb} od 0 do 0.85 i typowej grubości kilku mikrometrów osadzono metodą MBE na niedopasowanych sieciowo podłożach GaAs (001) w laboratorium WAT-VIGO. Na podłoża GaAs nanoszono cienkie warstwy buforowe aby zmniejszyć odkształcenia związane z niedopasowaniem sieci między GaAs i InAs_{1-x}Sb_x. Typowe grubości warstw buforowych to ~ 2–3 µm. Warstwy InAs_{1-x}Sb_x o składzie molowym x_{Sb} mniejszym niż 0.27 osadzono na buforach InAs. Warstwy o większym składzie osadzono na warstwach buforowych AlInSb o zbliżonej stałej sieciowej do warstwy aktywnej. Jednak część warstw InAs_{1-x}Sb_x zachowała znaczną ilość naprężeń rozciągających. Ponadto niektóre próbki wykazywały tendencję do rozdzielania faz, co powodowało niejednorodność składu.

5.1. Badanie jakości krystalograficznej oraz składu molowego InAs_{1-x}Sb_x metodą wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej i spektroskopii ramanowskiej

Wykonano pomiary wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej oraz spektroskopii ramanowskiej dla serii próbek InAs_{1-x}Sb_x o różnych składach molowych antymonu. Jak widać na rysunku 5.1.1 przedstawiającym wyniki pomiarów metodą HRXRD, każda krzywa składa się z dwóch pików: jednego wspólnego piku w pozycji ω -2 θ = 66.05°, który odpowiada podłożu GaAs, drugi pik reprezentuje warstwy InAsSb, którego pozycja uzależniona jest od składu molowego oraz naprężeń. Nieobecność dodatkowych pików świadczy o braku rozdzielenia faz w badanym materiale. Osadzone warstwy epitaksjalne InAs_{1-x}Sb_x wykazują lekkie odkształcenie, którego przyczyną jest niedopasowanie sieciowe między warstwą epitaksjalną InAs_{1-x}Sb_x a podłożem GaAs. Naprężenia te różnią się w zależności od składu molowego warstwy. Jednak pomiary refleksu symetrycznego (004) i asymetrycznego (224) dla kąta ω -2 θ [refleksy te pozwalają zobrazować płaszczyzny sieciowe (100) oraz (110) próbki InAsSb] wykazują prawie pełne zrelaksowanie (relaksacja naprężeń ~ 99%). Skład molowy x_{Sb} osadzonych warstw został obliczony na podstawie stałych sieci InAs oraz InSb z wykorzystaniem prawa Vegarda. Została również wyznaczona zrelaksowana stała sieci warstwy InAsSb (arelax) [7]. Zrelaksowana stała sieci określa

się na podstawie stałej sieci zmierzonej w płaszczyźnie warstwy "a" i w kierunku prostopadłym "c" według następującego równania [8]:

$$a_{relax} = (c + 2ba)/(1 + 2b), \tag{5.1.1}$$

gdzie: b = (1 - v)/(1 + v), a v jest współczynnikiem Poissona wyznaczonym ze współczynników sztywności C_{11} i C_{12} warstwy InAs_{1-x}Sb_x [1]. Stałe sieci "a" i "c" określa się odpowiednio na podstawie pomiarów refleksu symetrycznego (004) i asymetrycznego (224).



Rysunek 5.1.1. Wyniki HRXRD warstw InAs_{1-x}Sb_x o różnym składzie molowym, osadzonych na podłożach GaAs.

Rysunek 5.1.2 przedstawia widmo Ramana dla próbki o składzie molowym $x_{sb} = 0.31$. Krzywe dopasowania pokazują, jakie typy dominujących pasm można zaobserwować 170 300 cm⁻¹. dla zakresu widmowego od do Wyraźnie widoczne są pasma TO i LO dla podsieci InAs i InSb. Chociaż można oszacować energie pasm, to bardzo trudno jest ocenić intensywność każdego piku. Aby obliczyć stosunek intensywności pasm LO zastosowano inną nową metodę niż istniejące dotychczas opisane w literaturze, co zaprezentowano na rysunku 5.1.3. Pasma InAs i InSb zostały potraktowane jako dwa osobne piki, natomiast poziom tła jako "poziom 0" (czerwona linia na rysunku 5.1.3). Maksimum piku InSb (zielona strzałka) wynosi 1678.5 (jednostka względna) w odniesieniu do "poziomu 0" oraz maksimum piku InAs (niebieska strzałka) wynosi 8221 (jednostka względna) w stosunku do "poziomu 0".



Rysunek 5.1.2. Widmo ramanowskie dla próbki InAs_{0.69}Sb_{0.31}. Czerwona, niebieska, zielona i granatowa krzywa reprezentuje dopasowanie odpowiednio do InSb TO, LO i InAs TO, LO. Krzywa fioletowa pokazuje dopasowanie do danych eksperymentalnych.



Rysunek 5.1.3. Widmo ramanowskie przedstawiające sposób obliczania składu molowego. Czerwona linia reprezentuje poziom "0", zielona i niebieska strzałka pokazuje odpowiednio wysokość pasm InSb i InAs.

Skład molowy x_{Sb} został obliczony w następujący sposób:

$$x_{Sb} = I_{(InSb)} / (I_{(InAs)} + I_{(InSb)}),$$
(5.1.2)

gdzie: $I_{(InAs)}$ i $I_{(InSb)}$ odpowiadają intensywności pików odpowiednio InAs i InSb. Porównanie obliczeń składu molowego InAs_{1-x}Sb_x uzyskane przy użyciu HRXRD i spektroskopii ramanowskiej przedstawiono na rysunku 5.1.4. Korelacja między danymi uzyskanymi z pomiarów Ramana i HRXRD jest prawie 1:1 (R² = 0.988). Oznacza to, że obliczenie składu molowego przy zastosowaniu metody opisanej powyżej prowadzi do takich samych wyników jak w przypadku zastosowania metody HRXRD.



Rysunek 5.1.4. Korelacja między wartością składu molowego uzyskaną za pomocą HRXRD i spektroskopii ramanowskiej. Czarne punkty reprezentują dane eksperymentalne, czerwona krzywa pokazuje dopasowanie.

Opisywana korelacja wynika z tego, że omawiany stosunek intensywności pików podsieci InAs i InSb jest ściśle związany z gęstością molekuły InAs oraz InSb w objętości InAs_{1-x}Sb_x. Im większy udział fononów danej molekuły tym większy udział tej molekuły w materiale trójskładnikowym. Tak więc w przypadku dobrze oddzielonych (niewchodzących w interakcje) komponentów (fonony od przejść defektach itp.) można oczekiwać, że intensywność piku związana na z konkretną fazą będzie odpowiadła jego składowi molowemu. Dla InAsSb zostały wyodrębnione pasma fononów InAs i InSb, co może oznaczać, że związki te nie wchodzą w interakcje, gdy skład molowy jest mniejszy niż $x_{Sh} < 0.5$. Podobne zachowanie można zaobserwować przy pomiarze przerwy energetycznej InAsSb w funkcji składu molowego [9]. Gdy $x_{Sh} < 0.4$, zależność między składem molowym zabronionego praktycznie а energia pasma jest liniowa, natomiast dla $x_{Sb} > 0.5$ zależność staje się kwadratowa. Dlatego kiedy $x_{Sb} > 0.5$ ($x_{Sb} > 0.4$ dla przerwy energetycznej), interakcje między InAs i InSb stają się znaczące i obie zależności są nieliniowe.

Zestawienie wyników eksperymentalnych i literaturowych przedstawiono na rysunku 5.1.5. Wartości przesunięcia Ramana dla pasm InAs LO i TO są nieco niższe niż dane literaturowe (porównaj koła i kwadraty) [1,3]. Pasmo LO InSb

uzyskane dla najwyższego składu molowego jest zbliżone do opisanego w literaturze [3]. Naprężenia występujące w warstwach epitaksjalnych mogą być powodem różnicy między wynikami eksperymentalnymi a danymi literaturowymi. Trudno dokładnie wyznaczyć poziom naprężeń w każdej próbce oraz oszacować jaka powinna być właściwa pozycja poszczególnych pików. Pewnym punktem odniesienia może być InAs ($x_{Sb} = 0$). Dla danych eksperymentalnych ekstrapolacja pasma InAs prowadzi do przesunięcia Ramana InAs LO odpowiadającego liczbie falowej 238 cm⁻¹ (wartość podana w lietraturze przez Carles [10]) i mieści się dokładnie w środku zakresu podanego w pracach [1,3].



Rysunek 5.1.5. Położenie pasm LO i TO dla InAs (niebieskie i brązowe symbole) oraz energia pasma LO dla InSb (zielone symbole) w odniesieniu do danych literaturowych [1] (różowe i pomarańczowe symbole) i [3] (jasnoniebieskie symbole).

Dokładniej analizując widma ramanowskie zmierzone w zakresie 20-160 cm⁻¹ można wyróżnić pasma, które dla materiałów AmBy w tym przedziale przesunięcia Ramana są nazywane fononami akustycznymi aktywowanymi przez zaburzenia podłużne (w jez. ang. disorder activated longitudinal acoustic - DALA) i fononami akustycznymi aktywowanymi przez zaburzenia poprzeczne (w jez. ang. disorder activated acoustic - DATA) [11]. Są one interpretowane jako rodzaj zaburzenia, ale niekoniecznie zaburzenia struktury krystalograficznej. Moim zdaniem pasma te nie pochodzą od braku uporządkowania, ale od tak zwanego "foldowania" komórki elementarnej. Efekt ten pojawia się tylko wtedy, gdy rozmiar komórki elementarnej dla mierzonego materiału jest większy niż dla komórki elementarnej materiałów składowych zwykle i zauważalny przypadku struktur w

supersieciowych [12]. G. W. Winkler [13] zaproponował w swojej pracy konstrukcje komórki elementarnej typu CuPt. Stosując ten model, komórka elementarna InAs_{1-x}Sb_x jest dwukrotnie większa niż komórka elementarna materiałów binarnych InAs i InSb.

Rysunek 5.1.6 pokazuje widmo ramanowskie dla próbki InAs_{1-x}Sb_x oraz InAs. Analizując wykres można zauważyć dobrze widoczne piki 1, 2 i piki (LO) dla InAs i InSb, a także piki LO + TO, 2LO, 2TO drugiego rzędu [4]. Można również wyróżnić pik podobny do InAs (2TA) [4]. Pik InAs 2TA składa się z grupy pików pochodzących od fononów z punktów sieci odwrotnej K, L, W i $\Delta \rightarrow$ K obejmujacych obszar spektralny od 88 do 115 cm⁻¹ [10]. W przedstawionych widmach pasmo to jest szersze. Piki 1 i 2 są obecne we wszystkich widmach dla próbek InAsSb, ale nie są obecne w próbkach InAs i InSb.



Rysunek 5.1.6. Widmo ramanowskie dla próbki InAsSb oraz InAs.

Na rysunku 5.1.7 przedstawione widma ramanowskie zmierzone są w zakresie przesunięcia Ramana 20–200 cm⁻¹ dla warstw InAs_{1-x}Sb_x o różnej zawartości antymonu. Piki 1 i 2 przesuwają się wyraźnie wraz ze wzrostem składu widać molowego. Dodatkowo szerokie dla przesunięcia pasmo Ramana ~ 100 cm⁻¹. Jest to prawdopodobnie poszerzone pasmo 2TA. Kolejny pik dla przesunięcia Ramana 70 cm⁻¹ pojawia się tylko dla warstwy o najwyższej zawartości Sb. Kluczowe znaczenie ma tu widoczna zmiana pozycji pików 1 i 2 wraz ze zmianą składu molowego. Według Kawamura dla próbek InAs_{1-x}Sb_x o różnym składzie molowym w pozycji pików na widmie ramanowskim "nie ma znaczącego przesunięcia, chociaż są widoczne zmiany kształtu linii wraz ze zmianą składu *molowego*" [14]. Rysunek 5.1.7 pokazuje silne przesunięcie tych pików, ale nie potwierdza ich rozszerzenia. Z drugiej strony Jusserand w opisie widm ramanowskich poniżej 250 cm⁻¹ odwołał się tylko i wyłącznie do fononów typu LA (w punktach X i L) [11]. Jest to zgodne z danymi eksperymentalnymi przedstawionymi w tej rozprawie.



Rysunek 5.1.7. Widmo ramanowskie dla próbkek InAs_{1-x}Sb_x o różnym składzie molowym.

Aby odpowiedzieć na pytanie o pochodzenie pików 1 i 2 przeanalizowano ich pozycje (rysunek 5.1.8). Dane zostały porównane z dynamiką dyspersji fononów akustycznych dla InAs i InSb [10,15]. Pozycja pików 1 i 2 sugeruje, że powinny istnieć pewne przejścia w stanach fononowych przy przesuniciu Ramana dla wartości 135 cm⁻¹ oraz 49 cm⁻¹ (dla InAs) i 114 cm⁻¹ oraz 36 cm⁻¹ (dla InSb). Dla InAs wartości dyspersyjne 135 i 49 cm⁻¹ są zbliżone do LA (K) (153 cm⁻¹) i TA (K) (54 cm⁻¹) lub LA (L) (148 cm⁻¹) i TA (L) (49 cm⁻¹). Również dla InSb 114 cm⁻¹ i 36 cm⁻¹ są zbliżone do LA (K) (123 cm⁻¹) i TA (K) (36 cm⁻¹) lub LA (L) (134 cm⁻¹) i TA (L) (40 cm⁻¹). Wynik ten może być zgodny z danymi Jusseranda [11], który proponuje pasma DATA i DALA w wyniku aktywacji punktów X i L. Dodatkowo dla trzech próbek (rysunek 5.1.7) o składzie molowym z wysoką zawartością Sb widać, że pik jest bliski przesunięciu Ramana 70 cm⁻¹. Ta wartość jest bliska do rozpraszania na fononach z gałęzi TA z punktu sieci odwrotnej K.



Jeżeli wszystkie wartości omawianych pików 1 i 2 byłyby traktowane jako rozpraszanie na fononach gałęzi LA i TA z punktu sieci odwrotnej K, powinien również występować pik pochodzący od gałęzi IA w zakresie 75–80 cm⁻¹ dla próbek o niższej zawartości Sb. Jednak w przypadku tych próbek istnieje już inne pasmo w tym zakresie, prawdopodobnie 2TA, które może się na nie nałożyć i stąd tego pasma nie widać. Traktując piki 1 i 2 jako rozpraszanie na fononach z punktu L nie ma innych gałęzi niż LA i TA i nie ma potrzeby rozważania dodatkowych pików. Jednak najlepsze dopasowanie pojawia się, jeśli weźmie się pod uwagę wartość wektora falowego k = 0.5 (rysunek 5.1.8 linia czerwona). Dla podsieci InAs możliwe jest rozpraszanie na fononach: 135 cm⁻¹ (LA) i 50 cm⁻¹ (TA), a dla InSb 40 cm⁻¹ (LA) i 84 cm⁻¹ (TA). Takie zachowanie rozpraszania Ramana sugeruje, że mogło pojawić się "foldowanie" komórki elementarnej. W tym przypadku nie tylko fonony z punktu Γ biorą udział w rozpraszaniu ramanowskim, ale również dla innych fononów ped staje się zerowy i mogą brać one udział w rozpraszaniu ramanowskim. Pojawienie się efektu "foldowania" wskazuje, że rzeczywista komórka elementarna jest większa niż komórka blendy cynkowej.

Rysunek 5.1.9 pokazuje pozycje pików 1 i 2 dla wszystkich mierzonych próbek InAs_{1-x}Sb_x. Pozycja piku 1 zmienia się od 135 cm⁻¹ dla próbki o najmniejszej zawartości antymonu do 114 cm⁻¹ wraz ze wzrostem zawartości Sb. Podobnie zachowuje się pik 2. Położenie piku zmienia się od 49 cm⁻¹ do 36 cm⁻¹ wraz ze wzrostem zawartości Sb.



Rysunek 5.1.9. Pozycja pików 1 i 2 dla wszystkich mierzonych próbek InAs_{1-x}Sb_x.

Aby zrozumieć dlaczego komórka elementarna może być większa, należy rozważyć jaki sposób budowana iest komórka elementarna InAs_{1-x}Sb_x w (rysunek 5.1.10). Komórka ta składa się z ośmiu atomów. Najmniejszy stosunek upakowania atomów As i Sb w komórce elementarnej wynosi 0.25, co oznacza, że InAs_{1-x}Sb_x o niższym składzie molowym w tego rodzaju komórce elementarnej nie można zbudować. Możliwe wyjaśnienie tego problemu zostało przedstawione przez Winklera w artykule teoretycznym [13], w którym proponuje uporządkowanie atomów typu CuPt dla InAs0.5Sb0.5. Aby zbudować taką komórkę należy użyć dwóch komórek elementarnych blendy cynkowej, w wyniku czego komórka elementarna jest podwojona w kierunku uporządkowania atomów w sieci krystalicznej. Stosując ten model uporządkowania można wyjaśnić zachowanie widm rozpraszania ramanowskiego dla próbek o różnym składzie molowym.



Rysunek 5.1.10. Komórka elementarna CuPt InAs_{0.5}Sb_{0.5} zaproponowana przez Winklera [13] (a) i struktura blendy cynkowej dla InAs (b).

Przyjmując to założenie można dokonać analizy widma dla InAs_{0.95}Sb_{0.05} (rysunek 5.1.11). Dla InAs widać piki podłużne optyczne LO, a także poprzeczny akustyczny pik drugiego rzędu 2TA. Dla InAs_{0.95}Sb_{0.05} widoczne są piki podłużne optyczne InSb LO, InAs LO i piki drugiego rzędu, 2TO, TO + LO. Piki TO trudno opisać nie tracąc czytelności wykresu. Dwie niskoenergetyczne wartości pików DALA i DATA (we wcześniejszych rozważaniach oznaczone jako pik 1 i 2, są określone jako FLA (*w jez. ang. folded longitudinal acoustic*) i FTA (*w jez. ang. folded transverse acoustic*) [16].



Rysunek 5.1.11. Widma Ramana dla próbek InAs i InAs_{0.5}Sb_{0.5}.

Nie FLA pewności które gałęzie fononów piki ma generuja i FTA. Pozycje FLA [rysunek 5.1.12 (a)] i FTA [rysunek 5.1.12 (b)] dla wszystkich pomiarów są oznaczone jako czarne kwadraty. W literaturze obserwowano "foldowanie" komórek o uporządkowaniu CuPt, w którym fonony rozpraszane z punktu L sieci odwrotnej mają zerowy pęd i biorą udział w rozproszeniu Ramana [16]. Niebieskie kwadraty odpowiadają przypisanym teoretycznym wartościom przesunięcia Ramana dla gałęzi fononowych LA i TA w punkcie L dla InAs i InSb [17]. Czerwona linia reprezentuje liniowe dopasowanie punktów eksperymentalnych, podczas gdy niebieska linia ma takie samo nachylenie, ale jest przesunięta w osi rzędnych o 18.5 cm⁻¹. Niebieska linia łączy niebieskie punkty teoretyczne. Wykonując podobną operacje dla punktów eksperymentalnych FTA [rysunek 5.1.12 (b)] widać, że w tym przypadku niebieska linia łącząca niebieskie punkty odpowiadające wartościom teoretycznym jest przesunięta o 7 cm⁻¹

w stosunku do czerwonej linii. Uzyskane punkty eksperymentalne dla FLA są zbliżone do opisywanych w literaturze jako DALA [17]. Trudno wyjaśnić dlaczego teoretyczna (niebieska) linia jest przesunięta w stosunku do eksperymentalnej (czerwona linia), jednak w innym artykule [18] średnia przesunięcia Ramana pasma LA w punkcie L również nie odpowiada wartości teoretycznej. Wykorzystując dane eksperymentalne (punkty z czerwonych linii) przesunięcia Ramana dla niskoenergetycznych pików (FLA i FTA) można oszacować skład molowy InAs_{1-x}Sb_x.



Rysunek 5.1.12. Przesunięcie Ramana dla pików FLA (a) i FTA (b) w funkcji składu molowego *x*_{sb} określonego metodą HRXRD.

Przekształcając równania uzyskane z dopasowania liniowego [rysunek 5.2.12 (a) i 5.2.12 (b)] można zapisać zależność na zawartość antymonu w związku potrójnym InAs_{1-x}Sb_x jako:

$$x_{Sb}FLA = \frac{FLA - 137}{20},\tag{5.1.3}$$

oraz:

$$x_{Sb}FTA = \frac{FTA - 49}{10}.$$
 (5.1.4)

Można postawić pytanie dlaczego skład molowy obliczony za pomocą równań 5.1.3 i 5.1.4 pozwala uzyskać lepiej dopasowane wyniki, niż te uzyskane przy użyciu HRXRD. Wybierając punkty dla próbek o składzie molowym poniżej 0.2 (rysunek 5.1.12) widać, że czerwona linia zachowuje się jak średnia dla grupy punktów. Nie jest możliwe uzyskanie tej średniej jeśli przyjmie się tylko ułamek molowy z HRXRD. Jednakże, przy wykorzystaniu dodatkowych informacji o punktach (przesunięcie Ramana dla niskoenergetycznych pików FLA i FTA), można użyć dodatkową oś do wyznaczenia średniej, co wpływa na poprawę równań 5.1.3 i 5.1.4.

Przedstawiony w rozdziale pomysł na określenie składu molowego przy użyciu niskoenergetycznych pików Ramana (FLA i FTA) można zastosować do innych związków potrójnych z grupy AmBv. Jednak dla każdego rodzaju analizowanego materiału trzeba mieć wystarczająco wysoką jakość próbki, aby móc rozróżnić piki FLA i FTA. Na przykład w pracach [19,20] jakość widm Ramana jest zbyt niska aby analizować piki FLA, z drugiej strony autorzy pracy [21] mogli to wykonać.

5.2. Zależność przerwy energetycznej InAs_{1-x}Sb_x od składu molowego

Zależność przerwy energetycznej od składu molowego antymonu w potrójnym związku InAs_{1-x}Sb_x można określić za pomocą interpolacji pomiędzy dwoma składowymi związkami binarnymi InAs i InSb (*w jęz. ang. virtual crystal approximation* - VCA [22]). W najprostszym przypadku przerwę energetyczną związku potrójnego zależną od składu molowego można określić za pomocą interpolacji liniowej:

$$E_{gInAsSb} = E_{gInSb}x + E_{gInAs}(1-x).$$
 (5.2.1)

Jednak przerwa energetyczna InAs_{1-x}Sb_x zależy nieliniowo od składu molowego Sb i dla pewnych wartości x_{Sb} jest mniejsza niż przerwa energetyczna składowych związków binarnych. Nieliniowość pasma zabronionego jest spowodowana nierównomiernością rozkładu potencjału wewnątrz kryształu i może być opisana przez parametr dopasowania oznaczony jako b_g (*w jez. ang. bowing parameter*):

$$E_{gInAsSb} = E_{gInSb}x + E_{gInAs}(1-x) - b_gx(1-x).$$
(5.2.2)

W dalszej części pracy parametr dopasowania będzie określany jako parametr bowingu. Dane literaturowe wskazują, że parametr bowingu przerwy energetycznej InAs_{1-x}Sb_x przyjmuje wartość 670 meV [23–25]. Minimalna przerwa energetyczna, którą można uzyskać przy tej wartości parametru bowingu wynosi 85 meV w temperaturze pokojowej i 138 meV w temperaturze ciekłego azotu, co odpowiada długościom fali odcięcia wynoszącym odpowiednio 14 µm i 9 µm. Najnowsze wyniki sugerują, że parametr bowingu przekracza 870 meV [9,26–27], co jest stosunkowo wysoką wartością dla materiałów, w których występuje silne uporządkowanie atomów. $b_g = 870 \text{ meV}$ mocno zmniejsza Jednak wartość przerwę energetyczną InAs_{1-x}Sb_x w temperaturze pokojowej, która odpowiada wówczas długościom fali odcięcia powyżej 30 µm. Webster [27] zaproponował temperaturową zależność parametru bowingu dla przerwy energetycznej InAs1-xSbx. Na podstawie wyników

eksperymentalnych określił parametr *bowingu* dla przerwy energetycznej InAs_{1-x}Sb_x wynoszący 938 meV w 0 K i 750 meV w temperaturze 295 K. Wskazuje to, że najmniejsza wartość przerwy energetycznej InAs_{1-x}Sb_x w temperaturze pokojowej wynosi 65 meV, co odpowiada długofalowemu zakresowi do 19 μm.

W tej części pracy przedstawiono wyniki dla serii próbek $InAs_{1-x}Sb_x$ o różnych składach molowych x_{Sb} . W tabeli 5.2.1 zestawiono doświadczalne wartości przerwy energetycznej $InAs_{1-x}Sb_x$ o różnym składzie molowym uzyskane metodami pomiaru fotoluminescencji i absorbancji.

Rysunek 5.2.1 pokazuje widma fotoluminescencji oraz widma absorpcyjne mierzone w różnych temperaturach. Na rysunku 5.2.1 (a) widzimy, że wartość przerwy energetycznej dla próbki o składzie chemicznym antymonu $x_{Sb} = 0.145$ zmienia się z temperaturą o 47 meV dla zakresu pomiarowego od 300 do 20 K. Na widmie absorbancji [rysunek 5.2.1 (b)] również można zauważyć zmianę wartości przerwy energetycznej wraz ze zmianą temperatury. W tym przypadku wartość przerwy energetycznej dla tej samej próbki zmienia się z temperaturą o 60 meV, dla identycznego zakresu pomiarowego.

Skład molowy x _{sb}	Wartość E_g [meV] w 300 K (PL)	Wartość E_g [meV] w 300 K (ABS)		
0.06 318		306		
0.09	305	298		
0.13	267	261		
0.145	301	292		
0.16	255	258		
0.187	268	274		
0.25	218	224		
0.27	188	208		
0.35	164	172		
0.42	157	110		
0.71	121	109		

Tabela 5.2.1. Wyznaczone eksperymentalnie wartości E_g metodami pomiaru fotoluminescencji i absorbancji w zależności od składu molowego Sb.

Przykładowe dopasowanie parametrów Varshni'ego przedstawiono na rysunku 5.2.1 (c). Jak widać, różnice wartości przerwy energetycznej w funkcji temperatury nie są znaczące. Prezentowane eksperymentalne wartości przerwy energetycznej uzyskane z spektroskopii transmisyjnej w podczerwieni są bardzo zbliżone do tych uzyskanych z pików PL, szczególnie w niskich temperaturach. Niewielkie rozbieżności

prowadzą do wniosku, że zaobserwowane piki PL nie są wynikiem przejść między pasmami, a raczej przejściami ekscytonowymi. Ponadto niedokładność wyznaczenia przerwy energetycznej z piku PL przy 300 K jest duża, co ma związek z niską intensywnością PL dla tej temperatury.



Rysunek 5.2.1. Widma fotoluminescencji (a), absorpcji (b) oraz dopasowanie Varshni'ego (c) warstwy InAs_{0.855}Sb_{0.145} osadzanej metodą MBE na podłożu GaAs.

Rysunek 5.2.2 podsumowuje wyniki prezentowane w rozprawie oraz dane literaturowe dla przerwy energetycznej InAs_{1-x}Sb_x w zakresie temperatur 4–300 K [9,27–29]. Rozbieżności danych z różnych laboratoriów mogą być spowodowane kilkoma przyczynami, w tym jakością krystalograficzną próbek, która może wynikać z zastosowania różnych podłoży oraz różnych technik epitaksjalnych. Dane eksperymentalne aproksymowano za pomocą krzywych teoretycznych. Opisana przez Wiedera temperaturowa zależność przerwy energetycznej InAs_{1-x}Sb_x od składu Sb (w eV) określona jest wzorem (2.4.1) [30]. Przedstawione dane eksperymentalne są zgodne z tą relacją w niskich temperaturach, ale różnią się w temperaturze

pokojowej. Równanie (2.4.1) wskazuje najmniejszą przerwę przy 300 K wynoszącą 100.5 meV, co odpowiada zakresowi długości fali odcięcia ~ 12 μm.



Rysunek 5.2.2. Porównanie danych eksperymentalnych z danymi literaturowymi wartości przerwy energetycznej InAs_{1-x}Sb_x w zależności od składu molowego Sb.

Wyniki eksperymentalne pokazują, że InAs_{1-x}Sb_x ma znacznie węższą przerwę energetyczną odpowiadającą długości fali odcięcia 16.5 µm w temperaturze 300 K. Korzystając z dopasowania nieliniowego, zależność przerwy energetycznej InAs_{1-x}Sb_x od temperatury i zawartości Sb można wyznaczyć z równania:

$$E_g(x,T) = 0.417 - 1.28 \times 10^{-4}T - 2.6 \times 10^{-7}T^2 + -x(b_g + 0.182 + 10^{-9}T^2)b_g x^2$$
(5.2.3)

Dane eksperymentalne otrzymane z pomiaru warstw osadzonych metodą MBE na podłożach GaAs w laboratorium WAT-VIGO wykazują dopasowanie do paraboli o parametrze *bowingu*, $b_g = 0.71$ eV. Jest to zbliżona wartość do parametru *bowingu* InAs_{1-x}Sb_x wynoszącego 0.67 eV, zalecanego przez Vurgaftman [23] i Yena [24] ($b_g = 0.6853$ eV) oraz Fanga [25] ($b_g = 0.662$ eV). Dobrą zgodność uzyskano zarówno dla niskich temperatur (czerwone trójkąty na rysunku 5.2.2) oraz temperatury pokojowej (niebieskie odwrócone trójkąty). Odpowiadająca przerwie energetycznej 74.92 meV w temperaturze 300 K maksymalna długość fali odcięcia wynosi około 16.5 µm (rysunek 5.2.3). Długość fali odcięcia (w µm) obliczono z wzoru:



(5.2.4)

Rysunek 5.2.3. Długość fali odcięcia InAs_{1-x}Sb_x w funkcji składu molowego.

Niemniej jednak, zebrane z literatury dane eksperymentalne uzyskane w niskich temperaturach (od 4 do 77 K) dla warstw $InAs_{1-x}Sb_x$ osadzanych techniką MBE na podłożach GaSb znacząco odbiegają od paraboli obliczonej za pomocą równania (5.2.3) - patrz rysunek 5.2.2. W tym przypadku dane literaturowe można przybliżyć parabolą z $b_g = 0.89$ eV. Jednak tak wysoka wartość parametru *bowingu*, jak wcześniej wspomniano, mocno zaniża wartość przerwy energetycznej InAs_1-xSb_x w temperaturze pokojowej. W praktyce nie obserwuje się odpowiedzi do 30 µm w 300 K. Dane eksperymentalne zebrane z literatury można dopasować do zależności:

$$E_g(x,T) = 0.417 - 1.28 \times 10^{-4}T - 2.6 \times 10^{-7}T^2 + -x(b_{g0K} + 0.182 + 5.8 \times 10^{-4}T - 9.9 \times 10^{-8}T^2) +, \qquad (5.2.5)$$
$$+x^2(b_{a0K} - 5.8 \times 10^{-4}T - 10^{-7}T^2)$$

gdzie: b_{g0K} jest parametrem *bowingu* przerwy energetycznej InAs_{1-x}Sb_x w temperaturze 0 K (jak zasugerował Webster [27]). Minimalna energia pasma zabronionego, którą można uzyskać w temperaturze pokojowej, wynosi 74.92 meV dla b_{g0K} = 0.89 eV (dla składu molowego x_{Sb} = 0.63).

Inną metodą do określenia parametru *bowingu* jest analiza pasm Ramana o niskiej energii DALA i DATA [16,19,20]. W literaturze, w obszarze niskoenergetycznym z wyjątkiem pasm DALA zaobserwowano również piki FLA powstałe w wyniku uporządkowania dalekiego zasięgu [18,21].

Jak wspomniano we wcześniejszej części pracy (podrozdział 5.1.1) pasma DALA i DATA w InAs_{1-x}Sb_x można interpretować jako piki FLA i FTA [16,18,19]. Uzyskane wyniki pozwalają wnioskować, że energia pików FLA i FTA maleje wraz ze wzrostem ułamka molowego Sb [16].

W tym podrozdziale przedstawiono sposób wykorzystania energii pasm FLA i FTA do wyznaczenia parametru *bowingu* dla InAs_{1-x}Sb_x w temperaturze 5.2.2 300 K [28]. Tabela przedstawia skład molowy Sb wyznaczony przy wykorzystaniu technik pomiarowych: HRXRD (x_{sb} HRXRD), a także przy użyciu spektroskopii ramanowskiej (x_{Sb} FLA i x_{Sb} FTA) dla każdej z próbek. Ponadto pokazano energie piku FLA dla każdej próbki oraz energie piku FTA dla większości próbek. W ostatniej kolumnie podana jest energia pasma zabronionego wyznaczona z pomiarów PL. Korzystając z równania (5.2.2), możemy wyznaczyć zależność przerwy energetycznej od składu molowego przy użyciu wszystkich trzech metod (rysunek 5.2.4) [28].

Tabela	5.2.2.	Parametry	badanych	próbek	wraz	z wyznaczoną	eksperymentalnie	wartością	Eg
metoda	mi pom	iaru fotolum	inescencji.						

Nr próbki	<i>x_{sb}</i> HRXRD	x _{sb} FLA	<i>x_{sb}</i> FTA	FLA [cm ⁻¹]	FTA [cm ⁻¹]	PL [meV]
10350	0.014	0.18	0.15	134	49	218
10139	0.050	0.06	0.06	137	50	280
10397	0.050	0.14	0.10	135		250
10383	0.055		0.05	135		251
10245	0.059	0.10	0.05	136	49	255
10251	0.084	0.01	0.01	137		340
10131	0.270	0.30	0.30	131	45	175
10458	0.320	0.42	0.45	128	45	100
10134	0.380	0.42	0.45	128	44	130
10458	0.495	0.49	0.52	126	45	100
10589	0.495	0.40	0.43	128	47	120
10566	0.500	0.58	0.65	124	43	80
10806	0.550	0.50	0.55	126	43	80
10896	0.620	0.66	0.75	122	43	91
10463	0.659	0.47	0.51	126	45	91
10515	0.800	0.80	0.88	119	39	110

Widać, że dla wszystkich metod krzywe są podobne. Z drugiej strony punkty uzyskane metodą spektroskopii ramanowskiej są znacznie lepiej dopasowane do krzywej teoretycznej (5.2.4) ($R^2 > 0.9$) niż przy użyciu HRXRD ($R^2 < 0.9$). Parametr b_g dla HRXRD, FLA i FTA wynosi odpowiednio 0.69, 0.69 i 0.68. Wartości

te są zbliżone do uzyskanych przez inne grupy [24,32,33]. Rozbieżność między wynikami eksperymentalnymi a krzywą paraboliczną widoczną na rysunku 5.2.4 można wyjaśnić różnicami w uporządkowaniu atomów w sieci krystalicznej dla poszczególnych próbek. Uporządkowanie ma wpływ na energie pasma zabronionego, a różnice w uporządkowaniu mogą powodować błędy w dopasowaniu na rysunku 5.2.4 [31,34]. Jednym ze sposobów sprawdzenia uporządkowania atomów jest porównanie wartości energii pasma zabronionego uzyskanej przy użyciu PL dla różnych mocy wzbudzenia [32].



Rysunek 5.2.4. Przerwa energetyczna InAs_{1-x}Sb_x w funkcji składu molowego określonego metodami HRXRD (a), FLA (b) i FTA (c).

Na rysunku 5.2.5 pokazano widma PL zmierzone w temperaturze 300 K dla próbki, gdzie zaobserwowano największe przesunięcie energii dla różnej mocy pobudzenia.



Rysunek 5.2.5. Intensywność PL InAs_{1-x}Sb_x w funkcji energii.

Różnica między energiami pików wynosi 3 meV. Oznacza to, że wszelkie różnice w uporządkowaniu atomów prezentowanych próbek nie mają silnego wpływu na pomiary energii pasma zabronionego.

5.3. Wyznaczanie przejść energetycznych w InAs_{1-x}Sb_x

Przejścia energetyczne można wyznaczyć za pomocą pomiaru widm fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzenia badanego materiału. M. Fisher i A. Krier w swojej pracy przedstawili sposób weryfikacji wyników pomiarowych bazujących na tej metodzie [35]. Na rysunku 5.3.1 przedstawiono trzy możliwe rozwiązania dla takiego pomiaru.



Rysunek 5.3.1. Możliwe rodzaje przejść energetycznych dla pomiaru intensywności fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzenia próbki.

Jak widać na rysunku, można uzyskać zależność podliniową, która odpowiada przejściom pasmo-pasmo, zależność kwadratową odpowiadającą przejściom na defektach bądź domieszkach, oraz zależność liniową odpowiadającą przejściom

ekscytonowym. W dalszej części pracy przedstawiono praktyczne zastosowanie tej metody dla warstwy epitaksjalnej InAs_{0.916}Sb_{0.084} osadzonej na podłożu GaAs.

Rysunek 5.3.2 przedstawia widma fotoluminescencji dla dwóch próbek InAs_{1-x}Sb_x o różnym składzie molowym uzyskane w temperaturze 20 K dla mocy pobudzenia 5 mW. Zazwyczaj w widmach PL dla materiału InAs_{1-x}Sb_x widoczne są tylko przejścia pasmo-pasmo odpowiadające przerwie energetycznej [rysunek 5.3.2 (a)]. Istnienie dwóch pików sugeruje obecność dwóch różnych przejść, co pokazano na rysunku 5.3.2 (b). Dla warstwy InAs_{1-x}Sb_x o składzie molowym $x_{Sb} = 0.084$ widać dwa piki, jeden dla energii 0.328 eV oraz drugi pik dla energii 0.347 eV.



Rysunek 5.3.2. Widmo fotoluminescencji dla InAs_{0.73}Sb_{0.27} (a), InAs_{0.916}Sb_{0.084} (b) w temperaturze 20 K dla mocy pobudzenia próbki 5 mW.

Rysunek 5.3.3 przedstawia widma fotoluminescencji dla warstwy InAs0.916Sb0.084 zmierzone w funkcji temperatury w zakresie od 20 do 40 K, przy stałej mocy wzbudzenia badanego materiału, wynoszącej 50 mW. Widoczne są dwa piki, z których jeden ma maksymalną intensywność dla energii 350 meV, a drugi dla niższej energii 325 meV. Intensywność obu pików jest taka sama temperaturze w 20 K. Wraz ze wzrostem temperatury niższy pik staje się niewidoczny, a intensywność drugiego piku rośnie.



Rysunek 5.3.3. Widmo fotoluminescencji InAs_{0.916}Sb_{0.084} dla wybranych temperatur przy mocy pobudzenia próbki 50 mW.

Rysunek 5.3.4 pokazuje widma fotoluminescencyjne próbki InAs_{0.916}Sb_{0.084} zmierzone w temperaturze 20 K dla mocy pobudzenia z zakresu od 200 do 1 mW. Dla mocy wzbudzenia próbki poniżej 40 mW, pik o mniejszej energii ma wyższą intensywność niż pik o wyższej energii. Natomiast dla wyższej energii wzbudzenia, pik o niższej energii nasyca się, a pik o wyższej energii staje się dominujący.



Rysunek 5.3.4. Widmo fotoluminescencji InAs_{0.916}Sb_{0.084} dla wybranych mocy pobudzenia próbki dla temperatury 20 K.

Rysunek 5.3.5 pokazuje minimalną energię lasera przy której można zaobserwować drugie przejście dla wybranych temperatur pomiarowych. Jak widać, im wyższa temperatura próbki, tym wymagana jest większa moc pobudzenia, aby efekt ten dało się zauważyć.



Rysunek 5.3.5. Minimalna moc lasera generująca dwa przejścia dla różnych temperatur.

Podsumowujący rysunek 5.3.6 pokazuje intensywność fotoluminescencji w zależności od mocy lasera pobudzającego. Czerwone punkty i krzywa pokazują zachowanie piku o niższej energii, podczas gdy czarna krzywa i punkty odnoszą się do piku o wyższej energii. Korelacja liniowa między intensywnością PL a mocą lasera (czerwona krzywa) jest charakterystyczna dla przejść ekscytonowych, a zależność podliniowa (krzywa czarna) jest charakterystyczna dla przejść międzypasmowych [35].



Rysunek 5.3.6. Intensywność PL w funkcji mocy pobudzenia próbki.

Jak pokazano na rysunku 5.3.3, dla wyższych temperatur zanika pik o energii niższej. Wynika to z nasycenia przejść ekscytonowych (jak pokazano na rysunku 5.3.4), natomiast efekt nasycenia nie występuje dla piku o wyższej energii (pasmo-pasmo). W niskich temperaturach (20–40 K) pobudzenie próbki następuje przy użyciu niższej energii lasera i można wyróżnić dwa piki. Możemy również użyć wyższej energii wzbudzenia, co w konsekwencji daje widmo z widocznym tylko jednym pikiem, ponieważ drugi jest już wysycony. W wyższych temperaturach, aby uzyskać sygnał PL, wymagana jest większa moc pobudzająca próbkę, co powoduje nasycenie przejść ekscytonowych. W konsekwencji tego widma PL mierzone w wysokich temperaturach składają się tylko z jednego piku.

Literatura:

- [1] Y. T. Cherng, K. Y. Ma, G. B. Stringfellow, "Raman scattering in InAs_{1-x}Sb_x grown by organometallic vapor phase epitaxy", Applied Physics Letters, 53, 886–887, 1988.
- [2] Y. B. Li, S. S. Dosanjh, I. T. Ferguson, A. G. Norman, A. G. De Oliveira, R. A. Stradling, R. Zallen, "Raman scattering in InAs_{1-x}Sb_x alloys grown on GaAs by molecular beam epitaxy", Semiconductor Science and Technology, 7, 567–570, 1992.
- [3] M. Erkuş, U. Serincan, "Phonon frequency variations in high quality InAs_{1-x}Sb_x epilayers grown on GaAs", Applied Surface Science, 318, 28–31, 2014.
- [4] M. A. Marciniak, R. L. Hengehold, Y. K. Yeo, G. W. Turner, "Optical characterization of molecular beam epitaxially grown InAsSb nearly lattice matched to GaSb", Journal of Applied Physics, 84, 480, 1998.
- [5] K. Aoki, E. Anastassakis, M. Cardona, "Dependence of Raman frequencies and scattering intensities on pressure in GaSb, InAs, and InSb semiconductors", Physical Review B, 30, 681–687, 1984.
- [6] K. Radhakrishnan, T. H. Patrick, H. Zheng, P. Zhang, S. Yoon, "InP/In_xGa_{1-x}As (0.53≤x≤0.81) high electron mobility transistor structures grown by solid source molecular beam epitaxy", Journal of Crystal Growth, 207, 8–14, 1999.
- [7] D. Benyahia, Ł. Kubiszyn, K. Michalczewski, A. Kębłowski, P. Martyniuk, J. Piotrowski, A. Rogalski, "Investigation on the InAs_{1-x}Sb_x epilayers growth on GaAs (001) substrate by molecular beam epitaxy", Journal of Semiconductors, 39,1–5, 2018.
- [8] D. Benyahia, Ł. Kubiszyn, K. Michalczewski, A. Kębłowski, P. Martyniuk, J. Piotrowski, A. Rogalski, "Interfacial misfit array technique for GaSb growth on GaAs (001) substrate by molecular beam epitaxy", Journal of Electronic Materials, 47, 299–304, 2018.
- [9] S. P. Svensson, W. L. Sarney, H. Hier, Y. Lin, D. Wang, D. Donetsky, L. Shterengas, G. Kipshidze, G. Belenky, "Band gap of InAs_{1-x}Sb_x with native lattice constant", Physical Review B, 86, 245205, 2012.
- [10] R. Carles, N. Saint-Cricq, J. B. Renucci, M. A. Renucci, A. Zwick, "Second-order Raman scattering in InAs", Physical Review B, 22, 4804–4815, 1980.
- [11] B. Jusserand, J. Sapriel, "Raman investigation of anharmonicity and disorder-induced effects in Ga_{1-x}Al_xAs epitaxial layers", Physical Review B, 24(12), 7194, 1981.
- [12] J. Wagner, J. Schmitz, N. Herres, J. D. Ralston, P. Koidl, "Raman scattering by folded longitudinal acoustic phonons in InAs/GaSb superlattices: resonant enhancement and effect of interfacial bonding", Applied Physics Letters, 66(25), 3498–3500, 1995.
- [13] G. W. Winkler, Q. Wu, M. Troyer, P. Krogstrup, A. A. Soluyanov, "Topological phases in InAs_{1-x}Sb_x: from novel topological semimetal to Majorana wire", Physical Review Letters, 117(7), 076403, 2016.
- [14] H. Kawamura, R. Tsu, L. Esaki, "Disorder-activated acoustic mode in Raman spectrum of Ga_x Al_{1-x}As", Physical Review Letters, 29(20), 1397, 1972.
- [15] W. Kiefer, W. Richter, M. Cardona, "Second-order Raman scattering in InSb", Physical Review B, 12(6), 2346, 1975.
- [16] K. Grodecki, K. Murawski, K. Michalczewski, B. Budner, P. Martyniuk, "Raman scattering of InAsSb", AIP Advances, 9(2), 025107, 2019.
- [17] Y. T. Cherng, K. Y. Ma, G. B. Stringfellow, "Raman scattering in InAs_{1-x}Sb_x grown by organometallic vapor phase epitaxy", Applied Physics Letters, 53(10), 886–887, 1988.

- [18] H. M. Cheong, S. P. Ahrenkiel, M. C. Hanna, A. Mascarenhas, "Phonon signatures of spontaneous CuPt ordering in Ga_{0.47}In_{0.53}As/InP", Applied Physics Letters, 73(18), 2648– 2650, 1998.
- [19] Z. C. Feng, A. A. Allerman, P. A. Barnes, S. Perkowitz, "Raman scattering of InGaAs/InP grown by uniform radial flow epitaxy", Applied Physics Letters, 60(15), 1848–1850, 1992.
- [20] K. Radhakrishnan, T. H. K. Patrick, H. Q. Zheng, P. H. Zhang, S. F. Yoon, "Study of doping concentration variation in InGaAs/InP high electron mobility transistor layer structures by Raman scattering", Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 18(2), 713–716, 2002.
- [21] T. Mori, T. Hanada, T. Morimura, K. Shin, H. Makino, T. Yao, "Surface structure of InGaAs/InP(0 0 1) ordered alloy during and after growth", Applied Surface Science, 237(1–4), 230–234, 2004.
- [22] J. M. Schoen, "Augmented-plane-wave virtual-crystal approximation", Physical Review, 184(3), 858–863, 1969.
- [23] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, "Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys", Journal of Applied Physics, 89(11), 5815–5875, 2001.
- [24] M. Y. Yen, R. People, K. W. Wecht, A. Y. Cho, "Long-wavelength photoluminescence of InAs_{1-x}Sb_x (0<x<1) grown by molecular beam epitaxy on (100) InAs", Applied Physics Letters, 52, 489, 1988.
- [25] Z. M. Fang, K. Y. Ma, D. H. Jaw, R. M. Cohen, G. B. Stringfellow, "Magneto-optical determination of light-heavy hole splittings in As-rich, InAsSb alloys and superlattices", Applied Physics Letters, 67, 7034, 1990.
- [26] D. Wang, Y. Lin, D. Donetsky, L. Shterengas, G. Kipshidze, G. Belenky, W. L. Sarney, H. Hier, S. P. Svensson, "Unrelaxed bulk InAsSb with novel absorption, carrier transport and recombination properties for MWIR and LWIR photodetectors", Proceedings of SPIE, 8353, 835312-1–11, 2012.
- [27] P. T. Webster, N. A. Riordan, S. Liu, E. H. Steenbergen, R. A. Synowicki, Y. H. Zhang, S. R. Johnson, "Measurement of InAsSb bandgap energy and InAs/InAsSb band edge positions using spectroscopic elipsometry and photoluminescence spectroscopy", Journal of Applied Physics, 118, 245706, 2015.
- [28] S. Suchalkin, L. Ludwig, G. Belenky, B. Laikhtman, G. Kipshidze, Y. Lin, L. Shterengas, D. Smirnov, S. Luryi, W. L. Sarney, S. P. Svensson, "Electronic properties of unstrained narrow gap InAs_{1-x}Sb_x alloys", Journal of Physics D: Applied Physics, 49(10), 105101, 2016.
- [29] Y. Lin, D. Donetsky, D. Wang, D. Westerfeld, G. Kipshidze, L. Shterengas, W. L. Sarney, S. P. Svensson, G. Belenky, "Development of bulk InAsSb alloys and barrier heterostructures for long-wavelength infrared detectors", Journal of Electronic Materials, 44(10), 3360–3066, 2015.
- [30] H. H. Wieder, A. R. Clawson, "Photo-electronic properties of InAs_{0.07}Sb_{0.93} films", Thin Solid Films, 15, 217–221, 1973.
- [31] E. H. Steenbergen, O. O. Cellek, D. Lubyshev, Y. Qiu, J. M. Fastenau, A. W. K. Liu, Y. H. Zhang, "Study of the valence band offsets between InAs and InAs_{1-x}Sb_x alloys", Proc SPIE Quantum Sens Nanophotonic Devices, IX 8268, 82680–82689, 2012.
- [32] S. R. Kurtz, R. M. Biefeld, A. J. Howard, "Magneto-optical determination of light-heavy hole splittings in As-rich, InAsSb alloys and superlattices", Applied Physics Letters, 67(22), 3331, 1995.
- [33] H. Dumont, L. Auvray, Y. Monteil, "Optical signature of atomic ordering in In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP: Photoluminescence properties and IR response", in Optical Materials, 24(1–2), 309–314, 2003.
- [34] H. Dumont, L. Auvray, Y. Monteil, "Optical signature of atomic ordering in In_{0.53}Ga _{0.47}As/InP: Photoluminescence properties and IR response", Optical Materials, 24(1–2), 309–314, 2003.
- [35] M. Fisher, A. Krier, "Photoluminescence of epitaxial InAs produced by different growth methods", Infrared Physics and Technology, 38, 405–413, 1997.

6. Supersieci typu II InAs/GaSb i InAs/InAsSb na podłożu GaAs

Zainteresowanie supersieciami półprzewodnikowymi systematycznie wzrasta od 1970 roku. Zaproponowana przez Esakiego i Tsu koncepcja supersieci została zrealizowana na bazie technologii MBE i MOCVD przy zastosowaniu związków AIIIBv [1]. Unikalna konstrukcja naprzemiennie osadzanych bardzo cienkich warstw epitaksjalnych różnych materiałów, o grubości równej od kilku do kilkunastu odległości międzyatomowych pozwala na uzyskanie pożądanych właściwości elektrycznych i optycznych. W 1987 roku Smith i Mailhiot w pracy "Proposal for strained type II detectors" superlattice infrared wykazali, że supersieci Ш typu z InAs/GaInSb moga stanowić alternatywny materiał stosowany w detekcji promieniowania podczerwonego, w stosunku do dominującego w tym zakresie HqCdTe [2]. Przewaga supersieci jest:

- wyższy stopień jednorodności, co jest ważne przy konstrukcji matryc detektorów;
- mniejszy prąd upływności z powodu ograniczenia tunelowania (większe masy efektywne);
- mniejsza rekombinacja Augera będąca wynikiem przestrzennej separacji nośników.

Przerwa energetyczna w takich strukturach występuje między stanami elektronowymi zlokalizowanymi w jednym materiale warstwy i pierwszym minipasmem dziur ciężkich w drugim materiale, co w konsekwencji prowadzi do przestrzennej separacji nośników [3–6]. Ponadto, przerwa energetyczna może być dopasowywana w szerokim zakresie wartości poprzez zmianę grubości warstw składowych półprzewodników tworzących SL. Poprawę absorpcji w tych supersieciach można uzyskać poprzez wprowadzenie dodatkowych naprężeń między sąsiednimi warstwami. Dalszy wzrost współczynnika absorpcji może być osiągnięty poprzez zastosowanie różnych architektur warstw aktywnych, zwiększających nakładanie się funkcji falowych ("W", "M" i "N") [7,8]. Rysunek 6 przedstawia schemat pasmowy T2SLs i przejścia optyczne między stanami podstawowymi [9]. Współczynnik absorpcji międzypasmowej zwiększa się przy malejącej grubości warstw składowych. Jednocześnie czasy życia nośników mogą być znacznie dłuższe w porównaniu do półprzewodników objętościowych o porównywalnej szerokości pasma

zabronionego z powodu występowania rekombinacji nośników poprzez pośrednie przejścia, co daje supersieciom typu II dobre właściwości użytkowe.



Rysunek 6. Nakładanie się funkcji falowych w T2SL: InAs/GaSb (a) i InAs/InAsSb (b).

W tej części pracy przedstawiono wykorzystanie pomiarów widm ramanowskich, HRXRD oraz widm fotoluminescencji do określenia jakości krystalograficznej struktury detekcyjnej oraz sposób oszacowania grubości okresów supersieci typu II.

6.1. Badanie jakości krystalograficznej supersieci typu II InAs/GaSb

Najważniejszym parametrem przyrządów stosowanych w detekcji promieniowania podczerwonego jest zakres widmowy określony przez okres warstw i jakość supersieci absorbera. W przypadku supersieci, mierząc piki o niskiej energii (poniżej 100 cm⁻¹ na widmie rozpraszania Ramana) można określić jakość supersieci oraz obliczyć jej okres [10,12].

Tabela 6.1.1 przedstawia parametry dwóch próbek supersieci InAs/GaSb. Przeprowadzając badania metodami HRXRD, pomiarem fotoluminescencji oraz spektroskopią ramanowską, określono ich jakość krystalograficzną, w odniesieniu do warunków wzrostu.

۰.									
	Próbka	Podłoże	Temperatura wzrostu (K)	Warstwa Warstwa buforowa (µm) buforowa (µm)		Supersieć (nm)			
	A	(001) GaAs	668	0.66 GaAs	1.60 GaSb	2.75 (10 MLs) InAs			
	В	(001) GaAs	588	1.04 GaAs	1.10 GaSb	(25 okresów)			

Tabela 6.1.1. Parametry próbek InAs/GaSb.

Obie próbki były osadzone na podłożach 2" GaAs zorientowanych w kierunku (001). Architektura obu próbek jest taka sama, ale temperatura wzrostu poszczególnych warstw jest inna. Dla próbki A wzrost był przeprowadzony w temperaturze 668 K (395°C), dla próbki B w 588 K (315°C). Szczegóły dotyczące wzrostu tych supersieci są opisane w pracy Benyahia [13].

Wyniki pomiarów HRXRD przedstawiono na rysunku 6.1.1. Dla obu próbek występują dwa piki pochodzące od podłoża GaAs i od warstwy GaSb, dla kątów odpowiednio $\omega - 2\theta = 33.05^{\circ}$ i $\omega - 2\theta = 30.40^{\circ}$ (dla próbki A) oraz $\omega - 2\theta = 33.42^{\circ}$ i $2\theta = 30.76^{\circ}$ (dla próbki B). Występują również piki charakterystyczne dla materiału supersieciowego, aż do trzeciego rzędu. Pikowi rzędu zerowego odpowiadają $\omega - 2\theta = 30.57^{\circ}$ i $\omega - 2\theta = 30.90^{\circ}$ odpowiednio dla próbki A i B. FWHM wszystkich pików jest mniejsza dla próbki A niż próbki B. Dla piku pierwszego rzędu jest ona równa odpowiednio 0.091° (próbka A) i 0.155° (próbka B). Wskazuje to, że próbka A ma lepszą jakość krystalograficzną niż próbka B.



Rysunek 6.1.2 przedstawia widma fotoluminescencyjne dla obu próbek w temperaturze 20 K. Dla próbki B występują dwa piki, przy energii 0.548 eV i 0.261 eV, wynikające odpowiednio z przejścia przez pasmo zabronione i przejścia ze stanów głębokich [14]. Dla próbki A nie widać żadnego sygnału z pomiaru fotoluminescencji, mimo że obie próbki mają taką samą architekturę. Wynik

ten sugeruje gorszą jakość krystalograficzną supersieci próbki A i jest sprzeczny z wcześniej przedstawionymi wynikami z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej.



Rysunek 6.1.2. Widma fotoluminescencji dla próbki A i próbki B w temperaturze 20 K.

Aby ostateczne zweryfikować przyczynę, dla której próbka o wyższej jakości (według pomiarów HRXRD) nie daje sygnału fotoluminescencji w przeciwieństwie do próbki o gorszej jakości, wykonane zostały badania spektroskopii ramanowskiej. Widma ramanowskie dla obu próbek, uzyskane w temperaturze pokojowej, przedstawione są na rysunku 6.1.3. Każde widmo charakteryzuje się pikiem przy przesunięciu Ramana 233 cm⁻¹ przypisanym do podłużnego przejścia optycznego LO supersieci InAs/GaSb oraz pikami w obszarze widmowym poniżej 100 cm⁻¹ (przy przesunięciu Ramana 25, 43 i 67 cm⁻¹ dla próbki A i 28 cm⁻¹ dla próbki B). Bardzo mała szerokość połówkowa niskoenergetycznych pików może sugerować, że ich źródłem jest szum przyrządu pomiarowego, jednak przeprowadzone liczne pomiary wykazały, że mają one powtarzalny charakter, co eliminuje ta ewentualność. W rzeczywistości sa to ostre szczyty pików supersieciowych. Ich źródłem są złożone podłużne fonony akustyczne LA, które można zaobserwować z powodu "foldingu" akustycznych gałęzi fononowych wynikających ze struktury, a zatem uzależnione od jej okresu [15,16]. Im większa ich liczba, tym lepsza struktura krystalograficzna supersieci. Na rysunku 6.1.3 można wyróżnić 5 pików FLA (dla próbki A) i 4 piki (dla próbki B). Reasumując, próbka A ma lepszą jakość krystalograficzną niż próbka B, co jest zgodne z wynikami dyfrakcji rentgenowskiej. Dla próbki A istnieją również dodatkowe pasma przy 113 i 153 cm⁻¹, które przypisuje się wtrąceniom Sb podczas wzrostu materiału struktury detekcyjnej [17]. Dla tego zakresu przesunięcia Ramana nie widać żadnych pików
dla próbki B (brak obecności niezwiązanego Sb). Ten efekt może wynikać z warunków wzrostu, ponieważ jest to główna różnica między obydwoma procesami.



Rysunek 6.1.3. Widma rozpraszania ramanowskiego dla próbki A i próbki B.

Dodatkowe wtrącenia antymonu mogą wyjaśniać przyczynę braku sygnału fotoluminescencji dla tej próbki. Jednak w celu potwierdzenia tej hipotezy i zrozumienia mechanizmu zaniku sygnału PL, należy przeprowadzić dalsze badania.

6.2. Wyznaczanie okresu supersieci typu II InAs/InAsSb

Jak już wspomniano w podrozdziale 6.1 zakres widmowy detektora, jest określony przez okres warstw absorbera. Mierząc piki z zakresu widmowego poniżej 100 cm⁻¹, można określić jakość i obliczyć okres warstwy supersieciowej. Tabela 6.2.1 pokazuje parametry dwóch supersieci: InAs/GaSb (próbka A) i InAs/InAsSb (próbka B), osadzonych w laboratorium MBE WAT-VIGO na 2" podłożach GaAs zorientowanych w kierunku (001). Technologia obu próbek została opisana w artykule Benyahia [13].

Analizując widma fotoluminescencji dla próbek A i B, uzyskane przy 20 K (rysunek 6.2.1) widać, że dla próbki A widoczne są dwa piki: pik od przejść pasmopasmo odpowiadający szerokości przerwy energetycznej występujący przy energii 0.5 eV i pik od przejść ze stanu głębokiego przy energii 0.25 eV. Na widmie dla próbki B widoczny jest tylko pik od przejść pasmo-pasmo przy energii 0.17 eV. Istnienie pików dla przejść pasmo-pasmo na widmach fotoluminescencji potwierdza wysoką jakość materiału supersieciowego.

Próbka	Materiał	llość powtórzeń	llość monowarstw	Grubość (nm)
A	GaAs	1	-	_
	GaSb	1	-	_
	InAs	25	8.6	4.76
	GaSb	25	7	
В	GaAs	1	-	_
	InAs	1	-	-
	InAs	130	14	9.4
	InAsSb	130	12	

Tabela 6.2.1. Parametry badanych próbek.



Rysunek 6.2.1. Widmo fotoluminescencji dla obu próbek w temperaturze 20 K.

Wysoką jakość krystalograficzną potwierdzają także wyniki HRXRD przedstawione na rysunku 6.2.2. Dla próbki A występują dwa piki pochodzące od podłoża GaAs i od warstwy GaSb, przy kątach odpowiednio ω - 2θ = 33.42° i ω - 2θ = 30.76°. Dla próbki B występują również dwa piki, pierwszy od podłoża GaSb przy kącie ω - 2θ = 66.30° i drugi od warstwy InAs przy kącie ω - 2θ = 60.30°. Dla obu materiałów widoczne są charakterystyczne dla materiału supersieciowego piki trzeciego rzędu. Piki rzędu zerowego występują dla 30.90° i 60.90° odpowiednio dla próbki A i B. Okresy poszczególnych monowarstw dla obu próbek są pokazane w tabeli 6.2.1.



Rysunek 6.2.2. Wyniki pomiarów HRXRD dla próbek A i B.

Widma ramanowskie dla badanych próbek przedstawiono na rysunku 6.2.3. Widmo dla próbki A składa się z piku przypisanego do podłużnego przejścia optycznego LO supersieci InAs/GaSb (240 cm⁻¹) oraz dwóch niskoenergetycznych pików w obszarze poniżej 100 cm⁻¹ (18 i 75 cm⁻¹). Dla próbki B również widoczny jest pik LO supersieci InAs/InAsSb (242 cm⁻¹) oraz dwa niskoenergetyczne piki przy przesunięciu Ramana (32 i 73 cm⁻¹).



Rysunek 6.2.3. Widma rozpraszania ramanowskiego dla próbki A i próbki B.

Pozycja niskoenergetycznych pików została wykorzystana do obliczenia okresu supersieci zgodnie z zależnością [18]:

$$\omega = \left(\frac{1}{\lambda_l} + \frac{n}{d}\right) 2\pi v_{ak},\tag{6.2.1}$$

gdzie: ω oznacza częstotliwość, którą można zapisać jako: $\omega = kc$, *c* jest prędkością światła, λ_l - długość fali lasera pobudzającego próbkę, *n* - to liczba całkowita odpowiadająca rzędowi piku niskoenergetycznego występującego w widmach ramanowskich, *d* - okres supersieci, ν_{ak} - prędkość dźwięku w materiale oraz *k* to liczba falowa niskoenergetycznego piku Ramana danego rzędu [18]. Korzystając z wzoru (6.2.1) otrzymujemy równanie, które bezpośrednio zostało użyte do obliczenia okresu supersieci:

$$d = n \left(\frac{kc}{v_{ak}} - \frac{1}{\lambda_l}\right)^{-1}.$$
(6.2.2)

Dla próbki A obliczony okres wynosi 5.3 nm. Prędkość dźwięku w materiale została dobrana na podstawie danych literaturowych [18]. Aby obliczyć okres supersieci InAs/InAs_{0.65}Sb_{0.35}, prędkość dźwięku w materiale obliczono z zależności podanej przez Rösslera [19] oraz Belabbesa [20]:

$$v_{ak} = d \left(\frac{d_1}{v_1} + \frac{d_2}{v_2} \right)^{-1}, \tag{6.2.3}$$

gdzie: d_1 , d_2 przedstawiają grubości odpowiednio InAs i InAsSb oraz v_1 , i v_2 to prędkość dźwięku odpowiednio w InAs i InAsSb. Uzyskana wartość wyniosła 3.9×10^5 [cm/s]. Okres supersieci wyznaczony ze wzoru (6.2.2) dla próbki B wyniósł 8.3 nm (9.4 nm z HRXRD). Okres supersieci obliczony z pomiarów Ramana dla próbki A wyniósł 5.3 nm (4.76 nm z HRXRD). Różnica między wynikami uzyskanymi tymi dwiema metodami dla obu próbek wyniosła około 11%. Błąd, w dużej mierze wynikał z niepewności w oszacowaniach wartości energii pasm Ramana. Wyniki te mieszczą się w granicy błędu pomiarowego, co prowadzi do wniosku, że wzór (6.2.2) można zastosować do obliczenia okresu dla supersieci typu II InAs/InAsSb, przy odpowiednio wcześniej wyznaczonej prędkości rozchodzenia się fali dźwiękowej w materiale.

Literatura:

- [1] L. Esaki, R. Tsu, "Superlattice and negative conductivity in semiconductors", IBM Journal of Research and Development, 14, 61–65, 1970.
- [2] D. L. Smith, C. Mailhiot, "Proposal for strained type II superlattice infrared detectors", Journal of Applied Physics, 62, 2545–2548, 1987.
- [3] G. C. Osbourn, "InAsSb strained-layer superlattices for long wavelength detector applications", Journal of Vacuum Science and Technology B2, 176–78, 1984.
- [4] S. R. Kurtz, G. C. Osbourn, R. M. Biefeld, L. R. Dawson, H. J. Stein, "Extended infrared response of InAsSb strained-layer superlattices", Applied Physics Letters, 52, 831–33, 1988.
- [5] A. Rogalski, P. Martyniuk, "InAs/GaInSb superlattices as a promising material system for third generation infrared detectors", Infrared Physics and Technology, 48, 39–52 2006.

- [6] C. Mailhiot, D. L. Smith, "Long-wavelength infrared detectors based on strained InAs-GaInSb type-II superlattices", Journal of Vacuum Science and Technology, A7, 445– 449, 1989.
- [7] D. Z. Y. Ting, A. Soibel, L. Höglund, J. Nguyen, C. J. Hill, A. Khoshakhlagh, S. D.Gunapala, "Type-II superlattice infrared detectors", Semiconductors and Semimetals, 84, 2011.
- [8] G. J. Brown, "Type-II InAs/GaInSb superlattices for infrared detection: an overview", Proceedings of SPIE, 5783, 65–77, 2005.
- [9] F. F. Sizov, "Semiconductor superlattices and quantum well detectors in infrared photon detectors", ed. A. Rogalski, 561–623, SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, WA, 1995.
- [10] Y. Wei, A. Gin, M. Razeghi, G. J. Brown, "Type II InAs/GaSb superlattice photovoltaic detectors with cutoff wavelength approaching 32 µm", Applied Physics Letters, 81, 3675, 2002.
- [11] C. López, R. J. Springett, R. J. Nicholas, P. J. Walker, N. J. Mason, W. Hayes, "Interface studies of InAs/GaSb superlattices by Raman scattering", Surface Science, 267, 176, 1992.
- [12] C. Colvard, T. A. Gant, M. V. Klein, R. Merlin, R. Fischer, H. Morkoc, A. C. Gossard, "Folded acoustic and quantized optic phonons in (GaAl)As superlattices", Physical Review B, 31, 2080, 1985.
- [13] D. Benyahia, Ł. Kubiszyn, K. Michalczewski, A. Kębłowski, P. Martyniuk, J. Piotrowski, A. Rogalski, "Molecular beam epitaxial growth and characterization of InAs layers on GaAs (001) substrate", Optical and Quantum Electronics, 48, 428, 2016.
- [14] J. Huang, W. Ma, Y. Wei, Y. Zhang, K. Cui, Y. Cao, X. Guo, J. Shao, "How to use type II InAs/GaSb superlattice structure to reach detection wavelength of 2–3 μm", IEEE Journal of Quantum Electronics, 48(10), 1322–1326, 2012.
- [15] J. Wagner, J. Schmitz, N. Herres, J. D. Ralston, P. Koidl, "Raman scattering by folded longitudinal acoustic phonons in InAs/GaSb superlattices: resonant enhancement and effect of interfacial bonding", Applied Physics Letters, 66(25), 3498–3500, 1995.
- [16] N. Herres, F. Fuchs, J. Schmitz, K. M. Pavlov, J. Wagner, J. D. Ralston, P. Koidl, C. Gadaleta, G. Scamarcio, "Effect of interfacial bonding on the structural and vibrational properties of InAs/GaSb superlattices", Physical Review B, 53(23), 15688, 1996.
- [17] B. Arpapay, S. Sahin, B. Arıkan, U. Serincan, "Redundant Sb condensation on GaSb epilayers grown by molecular beam epitaxy during cooling procedure", Thin Solid Films, 564, 110–114, 2014.
- [18] B. Aslan, M. Korkmaz, "Influence of the lattice mismatch on the lattice vibration modes for InAs/GaSb superlattices", Applied Surface Science, 362, 244, 2016.
 [19] U. Rössler, D. Strauch, "Group IV elements, IV-IV and III-V compounds. part a-lattice
- [19] U. Rössler, D. Strauch, "Group IV elements, IV-IV and III-V compounds. part a-lattice properties", Springer Berlin Heidelberg, 2001.
- [20] A. Belabbes, A. Zaoui, M. Ferhat, "Alloying effect in the III-As-Sb ternary systems", Materials Science and Engineering B, 137, 210, 2007.

7. Analiza wyników eksperymentalnych i teoretycznych na bazie platformy symulacyjnej APSYS

Szczegółowe modelowanie numeryczne osiągów supersieci jest niezbędne do optymalizacji architektury detektorów. W modelowaniu struktury detekcyjnej możemy supersieć przybliżyć materiałem objętościowym, niezbędna jest jednak znajomość położenia minipasm, mas efektywnych nośników, ruchliwości nośników i współczynnika absorpcji. Modelowanie numeryczne jest również niezbędne do właściwej interpretacji pomiarów optycznych supersieci.

W rozdziale zaprezentowano wyniki symulacji numerycznych z wykorzystaniem programu APSYS [1] dla struktury fotorezystora bazującego na supersieci typu II InAs/InAs_{0.62}Sb_{0.38}. Znając przerwy energetyczne oraz zakładane grubości warstw składowych supersieci, można wynikami symulacji numerycznych potwierdzić pomiary charakterystyk spektralnych detektora. Dzięki temu możliwe jest przeprowadzenie analizy poprawności przyjętych założeń technologicznych oraz wyznaczenie parametrów, których określenie nie jest bezpośrednio możliwe przy wykorzystaniu dostępnych metod pomiarowych. Do tych parametrów należy między innymi wzajemne położenie krawędzi pasm między sąsiednimi materiałami, określane jako nieciągłości w paśmie przewodnictwa - CBO (*w jez. ang. conduction band offset*) i walencyjnym - VBO (*w jez. ang. valence band offset*).

7.1. Symulacje numeryczne osiągów na bazie pomiarów optycznych

Rozważana struktura SL InAs/InAs_{1-x}Sb_x została osadzona w systemie MBE RIBER Compact 21-DZ. Analizowana struktura detekcyjna zbudowana jest z 300 okresów, z czego każdy okres składa się z 34.3 MLs InAs oraz 9 MLs InAs_{0.62}Sb_{0.38}. Absorber został osadzony na warstwie buforowej GaSb o grubości 1200 nm. Supersieć osadzano na 2" podłożach GaAs o grubości 1.1 mm. Schemat budowy struktury przedstawia rysunek 7.1.1.



Rysunek 7.1.1. Architektura fotorezystora z supersieci InAs/InAsSb.

Rysunek 7.1.2 pokazuje spektralną czułość prądową fotorezystora z supersieci InAs/InAsSb zmierzoną w warunkach wysokotemperaturowych przy napięciu polaryzacji 0.5 V. Wraz ze wzrostem temperatury zmniejsza się czułość prądowa, a wartość długości fali odcięcia przesuwa się w kierunku fal dłuższych.

Tabela 7.1.1 przedstawia maksymalną wartość czułości (R_{i_max}) oraz długość fali odcięcia określoną dla 50% spadku czułości ($\lambda_{c_50\%}$). Znaczne tłumienie sygnału w wyższych temperaturach obserwuje się ze względu na fakt zmniejszania się czasu życia nośników mniejszościowych.



Rysunek 7.1.2. Czułość prądowa fotorezystora z supersieci InAs/InAsSb.

Dla badanego fotorezystora został on określony metodą zaniku fotoprzewodnictwa i również podany w tabeli 7.1.1. Wartość stałej czasowej fotodiody maleje wykładniczo wraz ze wzrostem temperatury. Pozostałe parametry detektora zostały określone zgodnie z pracą Michalczewskiego [2].

Tabela 7.1.1. Osiągi wyznaczone na podstawie odpowiedzi widmowej fotorezystora z supersieci InAs/InAsSb.

T[K]	$\lambda_{c_50\%}$ [µm]	R_{i_max} [A/W]	Czasy życia [ns]
210	9.95	25	25
230	10.45	10	11
300	11.99	0.54	2.5

VBO między InAs i InAs_{1-x}Sb_x dobrano tak, aby obliczona przerwa energetyczna była zgodna z odpowiedzią optyczną detektora dla fali odcięcia odpowiadającej zakresowi LWIR. Parametry materiałów składowych supersieci InAs/InAs_{1-x}Sb_x stosowane w symulacjach warstwy aktywnej struktury detekcyjnej pokazano w tabeli 7.1.2 [3–7].

Parametr	InAs	InSb	GaSb	
<i>Ео(Г)</i> [meV]	417	235	812	
α [meV/K]	0.276	0.320	0.417	
β[K]	93	170	140	
$E_{\theta}(X)$ [meV]	1433	630	1141	
α [meV/K]	0.276		0.475	
β[K]	93		94	
Eo(L) [meV]	1133	930	875	
α [meV/K]	0.276		0.597	
β[K]	93		140	
⊿ _{so} [eV]	0.39	0.81	0.76	
E_p [eV]	21.4	23.3	27.0	
$E_{V,Vac}$ [eV]	1.39	1.75	1.78	
a_c [eV]	-5.08	-6.94	-7.5	
$a_v[eV]$	-1.0	-0.36	-0.8	
<i>b</i> [eV]	-1.8	-2.0	-2.0	
<i>d</i> [eV]	-3.6	-4.7	-4.7	
m_e/m_0	0.023	0.0135	0.039	
	[1 1 1] $1/(\gamma_1 + 2\gamma_3)$			
m_{lh}/m_0	$[1 \ 1 \ 0] \ 2/(2\gamma_1 + \gamma_2 + 3\gamma_3)$			
	[Z] $1/(\gamma_1 + 2\gamma_3)$			
		$[1 \ 1 \ 1] \ 1/(\gamma_1 + 2\gamma_2)$		
m_{hh}/m_0		[1 1 0] $2/(2\gamma_1 - \gamma_2 - 3\gamma_3)$		
		[Z] $1/(\gamma_1 - 2\gamma_2)$		
m_{so}/m_0	$1/(\gamma_1 - (E_p \Delta_{so}/3E_g + \Delta_{so}))$			
γ1	21.4	34.7	12.5	
γ_2	8.5	15.4	4.7	
<i>Y3</i>	9.2	16.6	6.0	
F	-2.9	-0.23	-1.63	
C11 [GPa]	83.29	68.47	88.42	
C12 [GPa]	45.26	37.35	40.26	
C44 [GPa]	39.59	31.11	43.22	

Tabela 7.1.2. Parametry materiałów składowych do symulacji T2SLs InAs/InAs_{1-x}Sb_x.

Jak zaznaczono w rozdziale 5, większość parametrów materiałowych dla trójskładnikowego związku InAs_{1-x}Sb_x można wyznaczyć za pomocą liniowej interpolacji pomiędzy składowymi związkami binarnymi InAs oraz InSb. Jednak podobnie jak w przypadku przerwy energetycznej, również wyniki eksperymentalne

dla innych parametrów materiałowych InAs_{1-x}Sb_x, takich jak położenie krawędzi pasm oraz mas efektywnych elektronów i dziur, wskazują na konieczność wprowadzenia odpowiedniego parametru *bowingu* [8]. Wartość dowolnego parametru materiałowego InAs_{1-x}Sb_x (oznaczmy go tu ogólnie jako Y_{InAsSb}) w funkcji składu chemicznego, x_{Sb} , można obliczyć jako:

$$Y_{InASSb} = Y_{InSb}x_{Sb} + Y_{InAS}(1 - x_{Sb}) - bx_{Sb}(1 - x_{Sb}),$$
(7.1.1)

gdzie: *Y_{InSb}* oraz *Y_{InAs}* to wartości obliczanego parametru materiałowego odpowiednio dla InSb i InAs, a *b* jest odpowiednim parametrem *bowingu*. Wartości parametru *b* dla InAs_{1-x}Sb_x przyjęte w symulacjach dla przerwy energetycznej, krawędzi pasma walencyjnego, pasma odszczepionego spin-orbitalnie oraz mas efektywnych elektronów i dziur przedstawiono w tabeli 7.1.3.

Parametr bowingu	Wartość	
b_g [meV]	720	
b_{v} [meV]	-470	
b _{dso} [eV]	1.2	
b _{me/m0}	0.035	
b _{mh/m0}	0.035	

Tabela 7.1.3. Wartości parametru b dla InAs_{1-x}Sb_x przyjęte w symulacjach.

Warunek relaksacji naprężeń jest osiągany poprzez przyjęcie porównywalnej wielkości jednego okresu supersieci do stałej sieci warstwy buforowej GaSb. Biorąc pod uwagę zależność temperaturową stałej sieci (tabela 7.1.4) zostały obliczone naprężenia występujące w supersieci (np. dla T = 230 K naprężenia oszacowano na poziomie 1.98%).

Tabela 7.1.4. Stałe sieci w zależności od temperatury.

Materiał	Stała sieci $a=a(T)$ [Å]
InAs	6.0583 + 2.47×10 ⁻⁵ (<i>T</i> − 300 K)
InSb	6.4794 + 3.48×10 ^{−5} (<i>T</i> – 300 K)
GaSb	6.0959 + 4.72×10⁻⁵ (<i>T</i> − 300 K)
InAs _{1-x} Sb _x	$a_{InASSb} = a_{InAS}(1 - x_{Sb}) + a_{InSb}x_{Sb}$

Grubość warstwy InAs_{1-x}Sb_x (d_{InAsSb}) w funkcji zawartości Sb, temperatury (*T*) i okresu supersieci (*L*) można określić z następującego równania [9–11]:

$$d_{(InAsSb)} = (5.15 \times 10^{-5}T + 0.0739) \times \frac{L}{x_{Sb}}.$$
 (7.1.2)

Dla rozważanych supersieci InAs/InAs_{1-x}Sb_x ze składem molowym x_{Sb} = 0.38 różnica VBO między stanem bez naprężeń, a stanem z naprężeniami mieści się w zakresie

100 meV [5,12–14]. W symulacjach zakładano VBO na poziomie 247.5 meV. Rysunek 7.1.3 przedstawia obliczenia przerwy energetycznej supersieci InAs/InAs_{0.62}Sb_{0.38} w zależności od CBO dla trzech wartości parametru *bowingu* dla przerwy energetycznej InAsSb: b_g = 580 meV, 720 meV i 920 meV. Obliczenia wykonano dla temperatury *T* = 230 K. Obszar przejściowy między dwoma typami supersieci oznaczony jest przerywaną zieloną linią. Wartość oczekiwaną przerwy energetycznej można oszacować poprzez odpowiedni dobór CBO oraz parametrów *bowingu* dla InAs_{1-x}Sb_x. Rysunek 7.1.3 wyraźnie pokazuje, że wartość przerwy energetycznej dla supersieci InAs/InAs_{0.62}Sb_{0.38} typu II b nie może być niższa niż 100 meV. Przyjęte w obliczeniach wartości VBO odpowiadają danym literaturowym [10].



Rysunek 7.1.3. Wartość efektywnej przerwy energetycznej supersieci InAs/InAs $_{0.62}$ Sb $_{0.38}$ w funkcji CBO dla T = 230 K.

Funkcje falowe elektronów i dziur dla analizowanej supersieci są przedstawione na rysunku 7.1.4. Funkcja falowa dziur ciężkich *(h1)* jest zlokalizowana w obszarze InAs_{1-x}Sb_x, natomiast funkcja falowa elektronów w warstwie InAs. Wynikiem większego nakładania się funkcji falowych jest zwiększenie intensywności PL. Zwiększenie składu chemicznego Sb w InAs_{1-x}Sb_x wywołuje odwrotny efekt, czyli zmniejszenia nakładania się funkcji falowych, co przyczynia się do zmniejszenia intensywności PL w supersieciach typu II.



Rysunek 7.1.4. Funkcje falowe elektronów i dziur dla supersieci InAs/InAs_{0.62}Sb_{0.38} w temperaturze 230 K.

Rysunek 7.1.5 pokazuje obliczone krzywe dyspersyjne dla T = 230 K w płaszczyźnie (x,y) i kierunku wzrostu.



Rysunek 7.1.5. Obliczone krzywe dyspersji energii dla kierunków $k_{x,y}$ (a) i k_z (b) strefy Brillouina dla T = 230 K.

Wyznaczona teoretycznie wartość przerwy energetycznej $E_g = 0.119 \text{ eV}$ jest porównywalna do wielkości przerwy energetycznej oszacowanej na podstawie charakterystyk czułości widmowej przedstawionych na rysunku 7.1.9 (a).

Jak omówiono w rozdziale 5, istnieje wiele artykułów podających wartość parametru *bowingu* dla przerwy energetycznej InAs_{1-x}Sb_x [5,10,15,16], ale brakuje danych na temat ich temperaturowych zależności. Jedynie praca Webstera pokazuje temperaturową zależność parametru *bowingu* dla przerwy energetycznej

InAs_{1-x}Sb_x [5]. Webster pokazał, że parametr *bowingu* wynosi 938 meV w 0 K i 750 meV w temperaturze 295 K.

W tej części pracy porównano eksperymentalną wartość przerwy energetycznej supersieci InAs/InAsSb w zależności od temperatury, z wartościami teoretycznymi wyznaczonymi, przy założeniu stałego oraz zależnego od temperatury parametru *bowingu* dla przerwy energetycznej InAs_{1-x}Sb_x. Porównanie symulacji przy założeniu $b_g = const$ i $b_g = f(T)$ z eksperymentem przedstawia rysunek 7.1.6. Wyniki symulacji przy założeniu, że $b_g = f(T)$ pokrywają się z wynikami eksperymentalnymi. Parametr *bowingu* zmniejsza się ze wzrostem temperatury ($b_g = 730$ meV przy 200 K i 670 meV przy 300 K).



Rysunek 7.1.6. Temperaturowa zależność przerwy energetycznej supersieci InAs/InAsSb dla stałego parametru *bowingu* oraz zależnego od temperatury.

Znajomość krzywych dyspersji energii umożliwia wyznaczenie mas efektywnych nośników. W pobliżu ekstremów, w punkcie Γ , do wyznaczenia tych mas można zastosować przybliżenie paraboliczne. Dla T = 230 K obliczone masy efektywne elektronów oraz ciężkich i lekkich dziur wynoszą: $m_{e||}^* = 0.018 \ m_0, \ m_{e\perp}^* = 0.020 \ m_0,$ $m_{hh|l}^* = 0.038 \text{ m}_0, \ m_{hh\perp}^* = 33.47 \text{ m}_0, \ m_{lh|l}^* = 0.072 \text{ m}_0, \ m_{lh\perp}^* = 0.065 \text{ m}_0.$ Obliczone masy efektywne są zgodne z danymi podanymi przez Tinga [17]. Rysunek 7.1.7 pokazuje obliczone współczynniki absorpcji supersieci InAs/InAs0.62Sb0.38 dla temperatur: 200 K, 230 K, 260 K i 300 K (dla parametru bowingu przerwy energetycznej InAs_{1-x}Sb_x b_g = 720 meV). Wraz ze wzrostem temperatury współczynnik absorpcji rośnie, a wartości długofalowej krawędzi czułości ($\lambda_{cut-off}$) przesuwają się w kierunku fal dłuższych.



Rysunek 7.1.7. Spektralna zależność współczynnika absorpcji supersieci InAs/InAs_{0.62}Sb_{0.38} obliczona dla wybranych temperatur.

Przerwa energetyczna badanej supersieci została wyznaczona z zależności kwadratu współczynnika absorpcji dla dwóch wybranych koncentracji nośników, w sposób przedstawiony na rysunku 7.1.8.



Rysunek 7.1.8. Zależność kwadratu współczynnika absorpcji α^2 od energii dla dwóch wybranych koncentracji elektronów 10^{22} m^{-3} i 10^{23} m^{-3} dla temperatury T = 230 K.

Tak określona przerwa energetyczna jest zgodna z wartością wyznaczoną z krzywych dyspersji (patrz rysunek 7.1.5). Symulacje teoretyczne wartości czułości prądowych detektora wykonano na bazie doboru współczynnika absorpcji i czasu życia nośników. Obliczenia zostały przeprowadzone na podstawie równania:

$$R_i = \frac{\lambda \eta q}{hc} \times \tau \mu_e \times \frac{U}{l^2},\tag{7.1.3}$$

gdzie: λ jest długością fali, η jest wydajnością kwantową, q jest ładunkiem elektrycznym, τ to czas życia nośników, μ_e to ruchliwość elektronów, h to stała Plancka, I to odległość między kontaktami, a U to napięcie polaryzacji.



Rysunek 7.1.9. Teoretyczna i eksperymentalna czułość widmowa *R_i*przy napięciu polaryzacji 0.5 V w temperaturze: 230 K (a), 300 K (b).

Porównanie teoretycznej i eksperymentalnej widmowej czułości prądowej dla temperatur: T = 230 K i 300 K przedstawiono na rysunku 7.1.9. Linia pomarańczowa odpowiada wartości czułości wyznaczonej teoretycznie, a niebieskie symbole reprezentują wyniki eksperymentalne. Zbieżność obu krzywych została uzyskana poprzez odpowiedni dobór czasu życia nośników. Otrzymane wyniki, odpowiednio: 18 ns w temperaturze T = 230 K [rysunek 7.1.9 (a)] i 1.2 ns w 300 K [rysunek 7.1.9 (b)] są porównywalne ze zmierzonymi czasami życia nośników przedstawionymi w tabeli 7.1.1.

Literatura:

- [1] Crosslight Device Simulation Software General Manual, 2015.
- [2] K. Michalczewski, P. Martyniuk, C. H. Wu, J. Jureńczyk, K. Grodecki, D. Benyahia, J. Piotrowski, "Demonstration of HOT LWIR T2SLs InAs/InAsSb photodetectors grown on GaAs substrate", Infrared Physics and Technology, 95, 222–226, 2018.
- [3] I. Vurgaftman, J. Á. Meyer, L. Á. Ram-Mohan, "Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys", Journal of Applied Physics, 89(11), 5815–5875, 2001.
- [4] P. Y. Yu, M. Cardona, "Electronic properties of defects", Fundamentals of Semiconductors, 159–202, 2010.
- [5] P. T. Webster, N. A. Riordan, S. Liu, E. H. Steenbergen, R. A. Synowicki, Y. H. Zhang, S. R. Johnson, "Measurement of InAsSb bandgap energy and InAs/InAsSb band edge positions using spectroscopic ellipsometry and photoluminescence spectroscopy", Journal of Applied Physics, 118(24), 245706, 2015.
- [6] E. H. Steenbergen, K. Nunna, L. Ouyang, B. Ullrich, D. L. Huffaker, D. J. Smith, Y. H. Zhang, "Strain-balanced InAs/InAs_{1-x}Sb_x type-II superlattices grown on GaSb substrates for infrared photodetector applications", Doctoral dissertation, Arizona State University 177, 2012.
- [7] J. W. Harrison, J. R. Hauser, "Alloy scattering in ternary III-V compounds", Physical Review B, 13(12), 5347, 1976.
- [8] S. P. Svensson, W. L. Sarney, H. Hier, Y. Lin, D. Wang, D. Donetsky, G. Belenky, "Band gap of InAs_{1-x}Sb_x with native lattice constant", Physical Review B, 86(24), 245205, 2012.
- [9] Q. Durlin, J. P. Perez, R. Rossignol, J. B. Rodriguez, L. Cerutti, B. Delacourt, P. Christol, "InAs/InAsSb superlattice structure tailored for detection of the full midwave infrared spectral domain In Quantum Sensing and Nano Electronics and Photonics XIV", International Society for Optics and Photonics, 10111, 1011112, 2017.

- [10] D. Lackner, S. M. Teger, M. L. W. Thewalt, O. J. Pitts, Y. T. Cherng, S. P. Watkins, S. Krishna, "InAs/InAsSb strain balanced superlattices for optical detectors: Material properties and energy band simulations", Journal of Applied Physics, 111(3), 034507, 2012.
- [11] E. H. Steenbergen, K. Nunna, L. Ouyang, B. Ullrich, D. L. Huffaker, D. J. Smith, Y. H. Zhang, "Strain-balanced InAs/InAs_{1-x}Sb_x type-II superlattices grown by molecular beam epitaxy on GaSb substrates", Journal of Vacuum Science and Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 30(2), 02B107, 2012.
- [12] K. Shim, "Composition dependence of band alignments in Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y} heterojunctions lattice matched to GaSb and InAs", Journal of Applied Physics, 114(20), 203703, 2013.
- [13] S. H. Wei, A. Zunger, "Calculated natural band offsets of all II–VI and III–V semiconductors(1998): Chemical trends and the role of cation d orbitals", Applied Physics Letters, 72(16), 2011–2013.
- [14] P. Lawaetz, "Valence-band parameters in cubic semiconductors", Physical Review B, 4(10), 3460, 1971.
- [15] I. Vurgaftman, G. Belenky, Y. Lin, D. Donetsky, L. Shterengas, G. Kipshidze, S. P. Svensson, "Interband absorption strength in long-wave infrared type-II superlattices with small and large superlattice periods compared to bulk materials", Applied Physics Letters, 108(22), 222101, 2016.
- [16] Y. Lin, D. Wang, D. Donetsky, L. Shterengas, G. Kipshidze, G. Belenky, H. S. Hier, "Conduction-and valence-band energies in bulk InAs_{1-x}Sb_x and type II InAs_{1-x}Sb_x/InAs strained-layer superlattices", Journal of Electronic Materials, 42(5), 918–926, 2013.
- [17] D. Z. Ting, A. Soibel, S. D. Gunapala, "Type-II superlattice hole effective masses", Infrared Physics & Technology, 84, 102–106, 2017.

8. Podsumowanie

Rozprawa koncentrowała się na charakteryzacji optycznej warstw epitaksjalnych materiałów AIIIBv na podłożach GaAs, osadzanych techniką MBE. Do oceny właściwości warstw epitaksjalnych zastosowano pomiary widm fotoluminescencji i absorbancji, pomiary HRXRD oraz pomiary widm rozpraszania ramanowskiego uzupełnione o modelowanie numeryczne struktury supersieciowej.

Materiały AIIIBv, wykazują potencjał w porównaniu z istniejącymi technologiami detektorów IR, zwłaszcza HgCdTe. Większa stabilność chemiczna, a co za tym idzie wyższa trwałość przyrządów wykonanych z materiałów AIIIBv, jest możliwa dzięki przewadze wiązania kowalencyjnego nad wiązaniem jonowym, dominującym w przypadku HgCdTe. Ponadto w materiałach AIIIBv zachodzi tłumienie tunelowania między pasmami, które prowadzi do uzyskania niższego prądu ciemnego i wyższej wykrywalności (zwłaszcza w supersieciach typu II). Natomiast supersieci wykonane z materiałów AIIIBv dzięki tłumieniu procesów generacyjno-rekombinacyjnych Augera pozwalają na pracę detektora w warunkach wysokotemperaturowych.

Zasadniczo struktury z materiałów AllBv wytwarza się na dopasowanych sieciowo podłożach GaSb, w celu uzyskania wysokiej jakości warstwy pod względem właściwości krystalograficznych, elektrycznych i optycznych. Jednak dosyć wysoka cena podłoża GaSb jest przyczyną coraz częstszego wykorzystywania GaAs jako podłoża dla tych struktur. Niedopasowanie stałych sieciowych pomiędzy materiałami AllBv z podłożem GaAs wymusza stosowanie warstwy buforowej przed osadzeniem docelowej struktury.

Pierwszy rozdział pracy poświęcono wprowadzeniu w temat rozprawy. Przedstawiono cel pracy, a także pokrótce określono motywacje wyboru tematu rozprawy doktorskiej.

Rozdział drugi skupia się na problematyce detekcji promieniowania podczerwonego. Omówiono rodzaje fotodetektorów, ich budowę oraz pokazano najważniejsze parametry opisujące osiągi struktur detekcyjnych. Następnie zostały scharakteryzowane wybrane materiały do detekcji IR i zebrano podstawowe własności materiałów A_{III}B_V niezbędne do analizy prowadzonej w dalszej części pracy. Pokazano korzyści oraz potencjalne możliwości wynikające z właściwości materiałów o różnych szerokościach przerwy zabronionej do tworzenia struktur półprzewodnikowych

o całkowicie odmiennych właściwościach fizycznych niż bazowe materiały objętościowe.

Rozdział trzeci poświęcono tematyce charakteryzacji optycznej struktur półprzewodnikowych. Omówiono podstawowe zjawiska fizyczne wykorzystywane w charakteryzacji optycznej oraz przedstawiono szczegółowo metody oraz urządzenia pomiarowe stosowane do badań. W przypadku zjawiska fotoluminescencji pokazano budowę oraz zasadę działania nowego układu pomiarowego i porównano z dotychczas stosowanymi. Następnie opisano metodę pomiaru absorbancji umożliwiającą analizę różnicową widm absorbancji. Na końcu przedstawiono metodę badania rozpraszania ramanowskiego oraz wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej.

Kolejne rozdziały (4–7) stanowią oryginalny wkład pracy autora do wiedzy w tematyce optycznej charakteryzacji antymonkowych struktur półprzewodnikowych osadzanych na podłożach GaAs.

W rozdziale 4 przedstawiono wyniki pomiarów HRXRD, fotoluminescencji, absorbancji oraz widm ramanowskich dla objętościowego materiału InAs domieszkowanego na typ p oraz na typ n. Ta część pracy była wynikiem potrzeby kalibracji oraz sprawdzenia poprawności wyników mojego nowatorskiego układu do pomiaru fotoluminescencji i absorbancji. W przypadku InAs domieszkowanego na typ p zaproponowane przeze mnie metody pomiarowe dały wyniki porównywalne z danymi literaturowymi. Natomiast w przypadku InAs domieszkowanego Si na typ n skupiono się na analizie niskotemperaturowych widm fotoluminescencji. Uzyskane wyniki potwierdziły wpływ efektu BM na charakterystyki optyczne dla próbek o wysokiej koncentracji domieszek (powyżej 10¹⁶ cm⁻³) oraz pokazały widoczne przejście na defektach w niskich temperaturach (20-100 K).

W rozdziale 5 przedstawiono wyniki pomiarów optycznych materiału trójskładnikowego InAs_{1-x}Sb_x i na ich podstawie określono jakość krystalograficzną oraz skład molowy badanej warstwy. Analiza bazowała na intensywności pików InAs i InSb w widmie Ramana. Wyniki wykazały wysoką zgodność w wyznaczeniu składu molowego metodą analizy widm HRXRD oraz widm ramanowskich, zwłaszcza o składzie $x_{Sb} > 0.5$. Przedstawiony w tym podrozdziale pomysł na określenie składu molowego przy użyciu niskoenergetycznych pików Ramana (FLA i FTA) można z powodzeniem zastosować do innych materiałów AlılBv. Jednak dla każdego rodzaju analizowanego materiału trzeba mieć próbki o wysokiej jakości krystalograficznej,

aby piki FLA i FTA były widoczne. Interesującym wnioskiem wynikającym z przeprowadzonych badań jest fakt występowania uporządkowania typu CuPt w badanych materiałach. Obecność tego typu uporządkowania związana jest z jakością krystalograficzną warstw epitaksjalnych InAs_{1-x}Sb_x, co może tłumaczyć rozbieżności wyników eksperymentalnych z różnych grup badawczych.

Istotnym elementem pracy była analiza zależności przerwy energetycznej od składu molowego InAs_{1-x}Sb_x. Poprawne wyznaczenie przerwy energetycznej wymaga określenia na podstawie różnych technik badawczych tzw. parametru bowingu. We wszystkich wariantach był on porównywalny. Została też przeprowadzona analiza wyników innych zespołów badawczych, a informacje w ten sposób otrzymane zostały zestawione z wynikami eksperymentalnymi. Z przeprowadzonych badań wynika, że parametr ten powinien wynosić ~ 0.7 eV dla InAs_{1-x}Sb_x w temperaturze 300 K. W przypadku silnego uporządkowania niektóre dane literaturowe sugerowały znacznie większy parametr bowingu: $b_g > 0.87$ eV. Przyjęcie tej wartości daje jednak w temperaturze 300 K przerwę energetyczna odpowiadającą nierealnej granicznej długości fali odcięcia na poziomie 30 µm.

Na zakończenie rozdziału 5 zaprezentowano metodę określania przejść analizie energetycznych w InAs_{1-x}Sb_x, bazującą na widm intensywności fotoluminescencji w funkcji mocy lasera pobudzającego badaną strukturę. Na podstawie analizy charakteru zmian poszczególnych przejść zweryfikowano ich pochodzenie. W przypadku warstw epitaksjalnych InAs1-xSbx zaobserwowano przejścia o podliniowym charakterze zmian odpowiadające przejściom typu pasmo-pasmo oraz przejścia o liniowym charakterze zmian charakterystyczne dla przejść ekscytonowych. Natomiast przejścia o kwadratowym charakterze zmian przypisywane przejściom defektowym były niewidoczne, co potwierdza dobrą jakość badanych materiałów.

W rozdziale 6 przedstawiono wyniki pomiarów jakości krystalograficznej oraz grubości okresów supersieci typu II InAs/GaSb i InAs/InAsSb. W pierwszym podrozdziale przedstawiono wyniki pomiarów dla supersieci InAs/GaSb. W wyniku analizy danych pokazano, że sam pomiar HRXRD nie jest wystarczający do określenia jakości krystalograficznej badanego materiału półprzewodnikowego, a co za tym idzie jego przydatności do detekcji promieniowania IR. Przedstawiono wyniki dla dwóch struktur o identycznej budowie ale osadzonych w różnych temperaturach wzrostu. Wyniki HRXRD wykazywały wyższą jakość krystalograficzną jednej z nich, natomiast

pomiar widma fotoluminescencji nie dawał żadnego sygnału dla tej próbki. Analiza widm ramanowskich wykazała wtrącenia antymonu w próbce, która według pomiaru HRXRD miała wyższą jakość krystalograficzną.

Kolejny podrozdział poświęcono analizie grubości okresów supersieci InAs/InAsSb. Zaproponowano model wyznaczenia okresu supersieci, na podstawie analizy niskoenergetycznych pików widm ramanowskich, charakterystycznych dla materiałów supersieciowych. Model ten wykorzystuje wartości prędkości fali akustycznej rozchodzącej się w materiałach składowych supersieci. Porównując wyniki otrzymane tą metodą i biorąc pod uwagę założenia technologiczne wykazano że mieszczą się one w przedziale błędu pomiarowego.

Ze względu na złożoną budowę analiza wyników pomiarów optycznych supersieci jest utrudniona i konieczne jest w tym przypadku wspomaganie symulacjami numerycznymi. W rozdziale 7 porównano eksperymentalne wyniki symulacjami pomiarów z teoretycznymi osiągów struktur detekcyjnych przeprowadzonych platformie obliczeniowej APSYS. Analiza W została przeprowadzona dla struktury supersieciowej InAs/InAs_{1-x}Sb_x typu II osadzonej na warstwie buforowej GaSb i podłożu GaAs pod kątem zastosowania w detekcji dalekiej podczerwieni w warunkach pracy wysokotemperaturowej. Poszukiwaną wartość przerwy energetycznej można osiągnąć, zmieniając CBO i parametr bowingu. Pokazano, że uzależnienie parametru bowingu od temperatury pozwala uzyskać dobre dopasowanie do danych eksperymentalnych. W konsekwencji dało to właściwe dopasowanie teoretycznie obliczonych i uzyskanych eksperymentalnie charakterystyk odpowiedzi widmowej dla badanej struktury.

Podsumowując, w pracy wykazano, że w celu właściwej charakteryzacji materiałów stosowanych w detekcji promieniowania podczerwonego nie można opierać się na jednej metodzie badawczej lecz należy zastosować kilka różnych metod charakteryzacji optycznych popartych dodatkowymi symulacjami numerycznymi. Tak więc teza rozprawy została udowodniona. Materiały A_{III}B_V, w szczególności supersieci bazujące na kwantowych efektach rozmiarowych, będą w coraz większym stopniu wykorzystywane w technice IR. Stosowanie nowoczesnych technik epitaksjalnych (MBE, MOCVD) oraz nowoczesnych metod optycznej charakteryzacji, będzie odgrywało istotną rolę w dalszym rozwoju detektorów podczerwieni. Rozważania przedstawione w pracy potwierdzają, że określenie parametrów *bowingu*, wyznaczenie jakości krystalograficznej oraz składu molowego ma znaczący wpływ

na proces modelowania oraz weryfikacje założeń technologicznych wytwarzanych struktur detekcyjnych.