

Politechnika Wrocławska

Wydział Podstawowych Problemów Techniki

---

Magdalena Latkowska-Baranowska

ROZPRAWA DOKTORSKA

Procesy rekombinacji promienistej  
i niepromienistej w półprzewodnikach  
III-V rozrzedzonych azotem

Praca doktorska  
napisana pod kierunkiem  
Dra hab. inż. Roberta Kudrawca, prof. PWr

Wrocław 2013



## *Podziękowania*

*Serdecznie dziękuję mojemu Promotorowi,  
Panu Profesorowi Robertowi Kudrawcowi za stworzenie  
wspaniałych warunków do prowadzenia pracy naukowej,  
wsparcie merytoryczne, udzielenie wielu cennych wskazówek  
i pomoc w mobilizacji w trakcie pisania tej pracy.*

*Szczególne podziękowania należą się  
Panu Profesorowi Janowi Misiewiczowi, który w znacznym  
stopniu przyczynił się do mojego rozwoju naukowego.*

*Dziękuję Koleżankom i Kolegom z Zespołu Optycznej Spektroskopii  
Nanostruktur Instytutu Fizyki  
Politechniki Wrocławskiej za stworzenie przyjaznej atmosfery,  
która ułatwiała wymianę doświadczeń naukowych.*

*Dziękuję Doktorowi Michałowi Wasiakowi,  
dzięki któremu znalazłam się we Wrocławiu oraz  
mojemu Mężowi Michałowi Baranowskiemu za cierpliwość,  
jaką okazał w czasie spisywania tej rozprawy.*



## Spis treści

---

1	Wstęp .....	1
2	Właściwości fizyczne półprzewodników typu AIII-BV rozrzedzonych azotem .....	7
2.1	Wpływ azotu na przerwę energetyczną materiału typu III-N-V.....	7
2.2	Wpływ azotu na widma fotoluminescencji .....	14
2.2.1	Efekt lokalizacji ekscytonów .....	16
2.3	Metody podwyższania jakości optycznej półprzewodników rozrzedzonych azotem .....	22
2.3.1	Proces wygrzewania półprzewodników .....	22
2.3.2	Wprowadzenie substancji powierzchniowo czynnej .....	24
3	Wykorzystywane metody pomiarowe .....	25
3.1	Fotoodbicie oraz bezkontaktowe elektroodbicie .....	25
3.2	Fotoluminescencja oraz mikrofotoluminescencja .....	30
3.3	Spektroskopia anihilacji pozytonów .....	33
4	Badanie materiałów wąskoprzerwowych rozrzedzonych azotem .....	39
4.1	Zależność szerokości przerwy energetycznej InNAsSb od temperatury .....	39
4.2	Wpływ azotu i antymonu na strukturę pasmową materiału InNAsSb.....	50
4.3	Poprawa jakości optycznej spowodowana dodaniem antymonu.....	55
5	Wpływ stanów lokalizujących na zjawisko gaszenia fotoluminescencji .....	63
6	Stany zlokalizowane i zdelokalizowane w półprzewodnikach GaNAs, GaInNAs i GaNAsSb.....	79
6.1	Porównanie wyników pomiarów fotoluminescencji i fotoodbicia.....	81
6.2	Badania zależności przerwy energetycznej od temperatury przy wykorzystaniu techniki fotoodbicia .....	83
6.3	Pomiary mikrofotoluminescencji – wpływ stanów lokalizujących na jakość optyczną .....	90
7	Symulacje Monte Carlo widm mikrofotoluminescencji.....	99
8	Podsumowanie .....	107
9	Spis wykorzystanej literatury .....	111
10	Dorobek naukowy autora.....	123

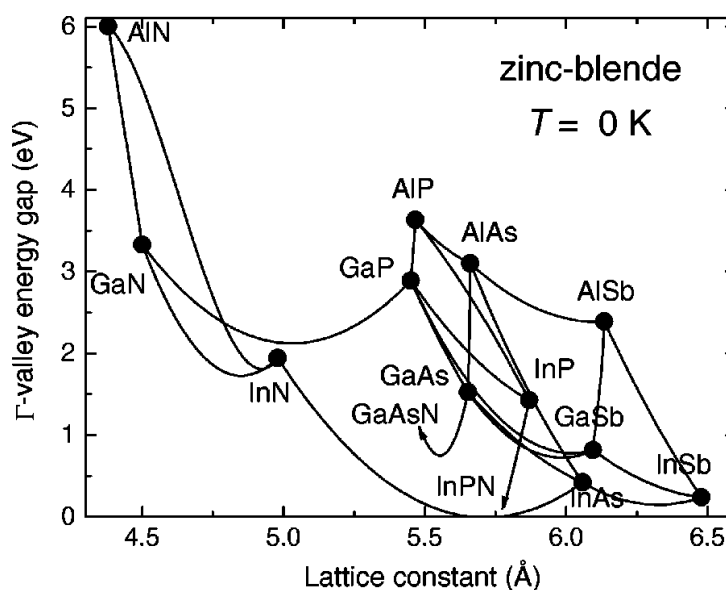


## 1 Wstęp

Lasery i detektory pracujące w zakresie bliskiej i średniej podczerwieni stanowią ważną podgrupę przyrządów optoelektronicznych, znajdujących zastosowanie w wielu dziedzinach nauki i techniki, między innymi w bezprzewodowej i światłowodowej telekomunikacji optycznej, detekcji szkodliwych gazów i płynów oraz w aplikacjach militarnych jako wskaźniki celu lub urządzenia do pomiaru odległości. Większość z tych zastosowań wymaga urządzeń, które są wydajne, osiągają niewielkie rozmiary (mikrometrowe, a nawet mniejsze) oraz są tanie w masowej produkcji. Wymagania te najlepiej spełniają lasery i detektory bazujące na strukturach półprzewodnikowych. Dodatkowo, lasery półprzewodnikowe mają wiele innych zalet, takich jak łatwość modulacji natężenia promieniowania, możliwość osiągnięcia dużych mocy wyjściowych czy niewielkie napięcia zasilania.

Przy projektowaniu urządzeń optoelektronicznych do konkretnych zastosowań kluczowymi parametrami są zarówno odpowiednia szerokość przerwy energetycznej jak również stała sieciowa materiału, z którego wykonany jest obszar czynny przyrządu. Główną metodą modyfikacji wartości przerwy energetycznej półprzewodnika jest zastosowanie związku mieszanego kilku materiałów. Szerokość przerwy energetycznej takiego stopu półprzewodnikowego zmienia się zgodnie z prawem Vegarda, a jej wartość jest pośrednia pomiędzy szerokościami przerw energetycznych materiałów tworzących stop. Warto też zauważyć, że techniki epitaksjalne, stosowane do wzrostu warstw półprzewodnikowych, wymagają obecności podłoża, na którym osadzany jest nowy materiał. Obecnie, w przypadku półprzewodników dostępna liczba (dobrych jakościowo) podłoży ogranicza się do tych wykonanych z Si, GaAs, InP oraz InAs. W celu zachowania ciągłości sieci krystalicznej heterostruktury, stała sieciowa osadzanego materiału nie może w znaczący sposób odbiegać od wartości stałej sieciowej podłoża. Warunek ten ogranicza w znacznym stopniu swobodę wzrostu struktur półprzewodnikowych. Rysunek 1.1 przedstawia zależność szerokości przerwy energetycznej stopów półprzewodnikowych od ich stałej sieciowej. Na jego podstawie można wnioskować, że chcąc otrzymać materiał o przerwie energetycznej mniejszej, niż

w danym materiale dwuskładnikowym (np. łącząc GaAs i InAs w GaInAs), równocześnie zwiększamy stałą sieciową materiału. Przykładowo, osadzając materiał



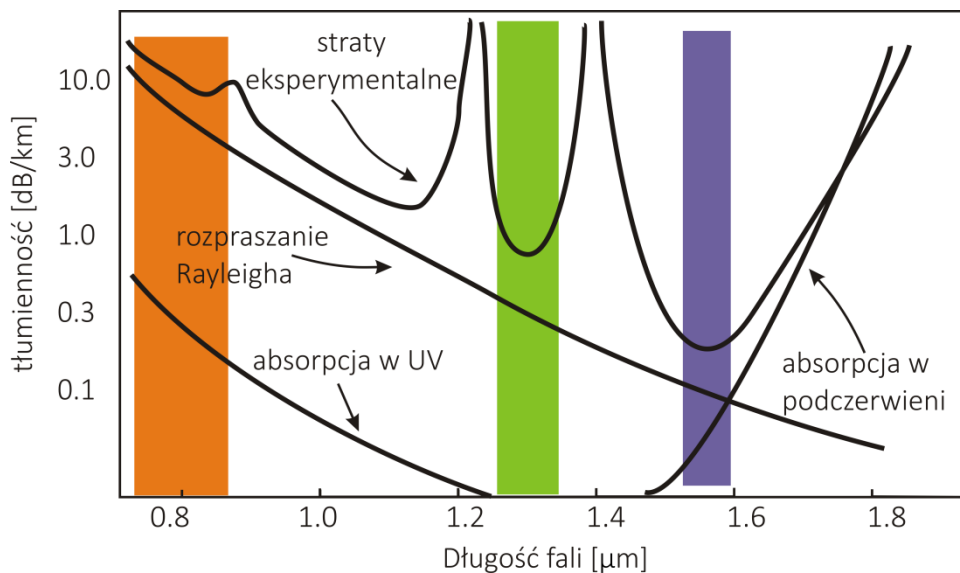
**Rysunek 1.1** Zależność przerwy energetycznej danego stopu półprzewodnikowego od jego stałej sieciowej [1].

składający się w 30% z InAs i w 70% z GaAs otrzymamy stop, którego stała sieciowa wynosi 5,775 Å i różni się o 2,2% od stałej sieciowej GaAs. Przy takiej rozbieżności stałych sieciowych maksymalna grubość warstwy, którą można osadzić na GaAs (nazywana dalej *grubością krytyczną*) wynosi około 128 Å. Jest ona wystarczająca, aby możliwe było wytworzenie urządzenia bazującego na półprzewodnikowych studniach kwantowych. Jeśli różnica między stałymi sieciowymi jest większa niż 5%, wówczas grubość krytyczna maleje do około 50 Å i jest zbyt mała, by można było swobodnie konstruować urządzenia optoelektroniczne, składające się często z kilkudziesięciu różnych warstw półprzewodnikowych.

Za przykład takiego urządzenia może posłużyć laser typu VCSEL (ang. *Vertical Cavity Surface Emitting Lasers*), który jest odpowiedzią konstruktorów na gwałtowny rozwój sieci Internet oraz konieczność zwiększenia przepustowości linii telekomunikacyjnych sieci lokalnych i średniego zasięgu ze 100 Mb/s do 10 Gb/s. Od początku obecnego stulecia trwają intensywne prace badawcze, mające na celu stworzenie laserów typu VCSEL, pracujących w zakresach II-ego i III-ego okna



telekomunikacyjnego (odpowiednio 1,31  $\mu\text{m}$  i 1,55  $\mu\text{m}$ ). Na rysunku 1.2 przedstawiono typową zależność tłumienności jednostkowej światłowodu od długości fali propagowanego promieniowania.



**Rysunek 1.2** Tłumienność światłowodu w zależności od długości fali.

Dla długości fali 1,31  $\mu\text{m}$  i 1,55  $\mu\text{m}$  szkło kwarcowe, z którego wytwarzane są światłowody wykazuje zerową dyspersyjność oraz najmniejsze osiągalne obecnie wartości tłumienia. Przy konstrukcji laserów typu VCSEL kluczową kwestią jest wytworzenie zwierciadeł o odpowiednio wysokim współczynniku odbicia (> 99%), co wymusza użycie zwierciadeł typu Bragga. Zwierciadła takie zbudowane są z reguły z naprzemiennie ułożonych warstw GaAs i AlGaAs. Aby proces wzrostu całego przyrządu mógł być przeprowadzony w trakcie jednego procesu technologicznego, materiał ośrodka czynnego lasera VCSEL powinien być zbliżony sieciowo do materiału GaAs. O ile zakres drugiego okna optycznego jest osiągalny przy wykorzystaniu klasycznej kombinacji stopów GaInAs/GaAs [2], [3] czy GaAsSb/GaAs [4]–[6], o tyle trzecie okno optyczne jest poza zasięgiem tego typu struktur.

W przypadku promieniowania z zakresu średniej podczerwieni (2  $\mu\text{m}$  - 5  $\mu\text{m}$ ) otrzymanie emisji z przyrządów bazujących na konwencjonalnych strukturach półprzewodnikowych jest bardzo kłopotliwe [7], [8]. Większość z wcześniejszych prac na

temat diod laserowych emitujących w zakresie średniej podczerwieni koncentrowała się na antymonkach pierwiastków z grupy III. Lasery wytwarzane z wykorzystaniem studni kwantowych GaInAsSb/AlGaAsSb umożliwiają emisję promieniowania o długości fali wynoszącej maksymalnie 2,8  $\mu\text{m}$  w temperaturze pokojowej [9]. Aby przesunąć emisję w kierunku dłuższych fal (3  $\mu\text{m}$  - 4  $\mu\text{m}$ ) wykorzystywane są konstrukcje bazujące na InAsSb/GaSb. Niestety, ze względu na małą nieciągłość pasm w tych materiałach (szczególnie w pasmie walencyjnym) diody takie mogą pracować tylko w temperaturach kriogenicznych. W celu zwiększenia długości emitowanych fal stosuje się tzw. lasery typu „W” [10]–[12], w których wykorzystuje się studnie kwantowe typu II, lub niezwykle zaawansowane technologicznie lasery kaskadowe [13]. Niestety, obydwa te rozwiązania obciążone są pewnymi wadami. W przypadku laserów typu „W” mamy do czynienia z separacją przestrzenną elektronów i dziur, co zmniejsza wydajność takich urządzeń i dosyć często ich praca możliwa jest tylko w niskich temperaturach [14], [15]. Główną wadą laserów kaskadowych jest ich bardzo wyrafinowana konstrukcja - składają się z dużej liczby warstw, a wymiary każdej z nich muszą być precyzyjnie kontrolowane, co niezwykle podnosi koszty produkcji takich urządzeń.

Rozwiązaniem niektórych z tych problemów dla struktur emitujących zarówno w zakresie bliskiej jak i średniej podczerwieni mogą być materiały rozrzedzone azotem. Pierwsze prace dotyczące wytwarzania warstw arsenku galu z kilkuprocentową zawartością azotu miały doprowadzić do powstania materiału o większej przerwie energetycznej (dla GaAs  $E_g=1,42$  eV, natomiast dla GaN  $E_g=3,2$  eV) i umożliwić konstruowanie laserów emitujących światło zielone. Zgodnie z prawem Vegarda stała sieci takiego materiału zmniejsza się, jednak wbrew oczekiwaniom szerokość przerwy energetycznej nowopowstałego stopu nie rośnie, lecz maleje wraz ze wzrostem koncentracji azotu w warstwie [16]. Odkrycie takiego zachowania przerwy energetycznej stworzyło nowe możliwości konstrukcyjne i wprowadziło nowy stopień swobody w inżynierii materiałowej, gdyż ujawniło możliwość wzrostu materiałów dopasowanych sieciowo do GaAs, emitujących fale z zakresów II-ego i III-ego okna telekomunikacyjnego. Dla przykładu w materiale GaInNAs zarówno ind jak i azot zmniejszają przerwę energetyczną materiału wyjściowego tj. GaAs, jednak ind zwiększa wymiary komórki elementarnej, podczas gdy azot powoduje jej zmniejszenie [17].

Dodanie zarówno indu jak i azotu do materiału GaAs powoduje zatem korzystną kompensację naprężeń, powstałych przez wprowadzenie wymienionych pierwiastków.

Szerokość przerwy energetycznej materiału rozrzedzonego azotem może być przewidywana w ramach tzw. modelu nieprzecinających się pasm (ang. *Band Anticrossing Model*). Zakłada on, że redukcja przerwy energetycznej jest konsekwencją oddziaływania pasma przewodnictwa macierzystego materiału typu III-V i zdegenerowanego poziomu energetycznego związanego z azotem, który dla GaAs leży powyżej dna pasma przewodnictwa. Model nieprzecinających się pasm bardzo dobrze odtwarza wiele kluczowych parametrów struktury pasmowej stopu takich jak wspomniana wcześniej redukcja przerwy energetycznej czy nieparaboliczność pasma przewodnictwa. W modelu tym zakłada się, że azot oddziałuje tylko z pasmem przewodnictwa i obserwowane zmiany szerokości przerwy energetycznej związane są tylko z obniżeniem energii dna pasma przewodnictwa. Nie przewiduje się modyfikacji pasma walencyjnego. Z drugiej strony pasmo odszczepione dla kubicznego GaN wynosi ok 17 meV, co jest wartością o rząd wielkości mniejszą niż dla GaAs (341 meV) [1]. W przypadku materiałów wąskoprzerwowych różnica energii odszczepienia spinowo-orbitalnego jest jeszcze większa (około dwóch rzędów wielkości). W związku z powyższym ważną kwestią jest zbadanie czy obecność azotu w materiale wpływa na pasmo walencyjne (szczególnie w materiałach wąskoprzerwowych bazujących na InAs), czy może obserwowana redukcja przerwy energetycznej jest związana z modyfikacją tylko pasma przewodnictwa.

Kolejnym istotnym zagadnieniem w przypadku półprzewodników typu AIII-BV rozrzedzonych azotem jest proces wzrostu dobrych pod względem jakości optycznej struktur. Aby wbudować azot w strukturę krystaliczną macierzystego półprzewodnika, wzrost musi być przeprowadzony w warunkach dalekich od równowagi termodynamicznej. Taki tryb wzrostu powoduje tworzenie licznych defektów strukturalnych powstającej warstwy, co objawia się drastycznym obniżeniem jakości optycznej materiału. Zrozumienie natury tych defektów oraz ich wpływu na procesy rekombinacji niepromienistej jest bardzo istotnym zagadnieniem z punktu widzenia zastosowań półprzewodników rozrzedzonych azotem w laserach półprzewodnikowych i ogniwach fotowoltaicznych.

Badania przeprowadzone w ramach niniejszej rozprawy mają dowieść dwóch tez:

- ❑ Niewielka ilość azotu (do 5%) w materiale typu A<sup>III</sup>-B<sup>V</sup> zmniejsza przerwę energetyczną materiału w wyniku zmian w paśmie przewodnictwa.
- ❑ Głównym mechanizmem gaszenia fotoluminescencji w półprzewodnikach rozrzedzonych azotem jest dysocjacja ekscytonów zlokalizowanych na defektach punktowych.

Głównymi technikami eksperymentalnymi, które wykorzystane zostały w prezentowanych badaniach były pomiary fotoluminescencji, mikrofotoluminescencji oraz fotoodbicia. Wszystkie badania zostały wykonane w Laboratorium Optycznej Spektroskopii Nanostruktur Instytutu Fizyki Politechniki Wrocławskiej, kierowanym przez prof. Jana Misiewicza. Część pomiarowa uzupełniona jest o wyniki spektroskopii anihilacji pozytonów, które uzyskano w trakcie miesięcznego stażu autorki w Aalto University (Helsinki) pod opieką profesora Filipa Toumisto. Ponadto wyniki pomiarów zostały wzbogacone wynikami symulacji komputerowych uzyskanych przy wykorzystaniu oprogramowania rozwijanego w grupie badawczej Optycznej Spektroskopii Nanostruktur.

## 2 Właściwości fizyczne półprzewodników typu AIII-BV rozrzedzonych azotem

### 2.1 Wpływ azotu na przerwę energetyczną materiału typu III-N-V

Tworzenie stopów półprzewodnikowych daje sposobność zarówno regulacji przerwy energetycznej materiału, jak również manipulacji położeniem krawędzi pasm (zarówno pasma przewodnictwa jak i walencyjnego). Umożliwia to wykorzystanie stopów w szerokim zakresie urządzeń elektronicznych i optoelektronicznych włączając w to tranzystory mocy, lasery, diody LED (ang. *Light Emitting Diode*), fotodetektory oraz baterie słoneczne. Właściwości stopów powstałych z materiałów o podobnych cechach (promień atomu, elektroujemność, energia jonizacji itp.) mogą być przewidywane w przybliżeniu kryształu wirtualnego VCA (ang. *Virtual Crystal Approximation*). W metodzie tej potencjał periodycznego kryształu zastępuje się średnią wartością potencjałów charakterystycznych dla poszczególnych elementów kryształu [18], [19]. Dzięki temu szerokość przerwy energetycznej stopu może być dobrze opisana interpolacją liniową na podstawie szerokości przerw energetycznych półprzewodnika pierwszego  $E_g^A$  i drugiego  $E_g^B$  z korektą:

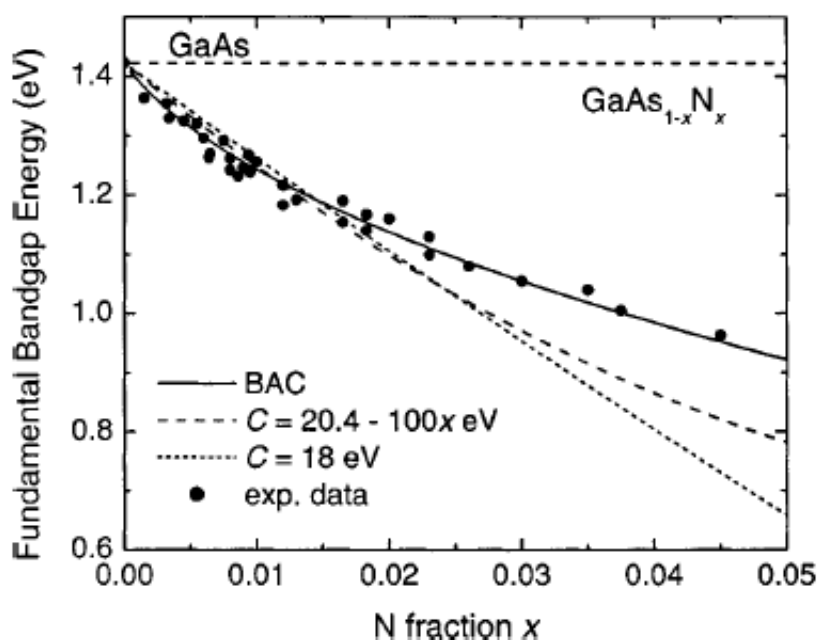
$$E_g^{AB}(x) = xE_g^A + (1-x)E_g^B - Cx(1-x), \quad (2.1)$$

gdzie  $x$  jest ilością (wyrażoną ułamkiem) materiału pierwszego w stopie, zaś parametr  $C$  jest wartością uwzględniającą nieliniowość zależności szerokości przerwy energetycznej od składu stopu. Wzór ten dobrze sprawdza się przy opisie zależności szerokości przerwy energetycznej takich stopów jak AlGaAs, InGaAs czy GaAsP [1]. W takich materiałach zastępujące się atomy, na przykład In i Ga w InGaAs, charakteryzują się podobnymi właściwościami.

Rozwój technik epitaksjalnych, takich jak MBE (ang. *Molecular Beam Epitaxy*) czy MOCVD (ang. *Metalorganic Chemical Vapour Deposition*), umożliwił przeprowadzanie wzrostu stopów półprzewodnikowych, składających się z atomów różniących się znacząco pod względem elektroujemności, rozmiaru lub energii jonizacji tj. stopów wysoce niedopasowanych (ang. *highly mismatched alloys*). W przypadku takich

materiałów model kryształu wirtualnego nie stosuje się przy opisie zależności szerokości przerwy energetycznej od składu stopu. Półprzewodniki typu AIII-BV rozrzedzone azotem należą do tej grupy materiałów.

O ile w konwencjonalnych półprzewodnikach zastąpienie atomu tworzącego sieć krystaliczną półprzewodnika atomem o mniejszym promieniu kowalencyjnym powoduje zwiększenie szerokości przerwy energetycznej tak powstałego stopu, o tyle w przypadku półprzewodników rozrzedzonych azotem (jak GaNAs) zastąpienie atomu arsenu (o promieniu kowalencyjnym 1,21 Å) atomem azotu (o promieniu kowalencyjnym 0,68 Å) powoduje zakłócenie średniego potencjału wytworzonego przez sieć krystaliczną GaAs. W konsekwencji obserwuje się zarówno zawężenie przerwy energetycznej jak i redukcję stałej sieciowej. Rysunek 2.1 przedstawia wyniki pomiarów szerokości przerwy wzbronionej w materiale GaAs po dodaniu niewielkiej ilości azotu.

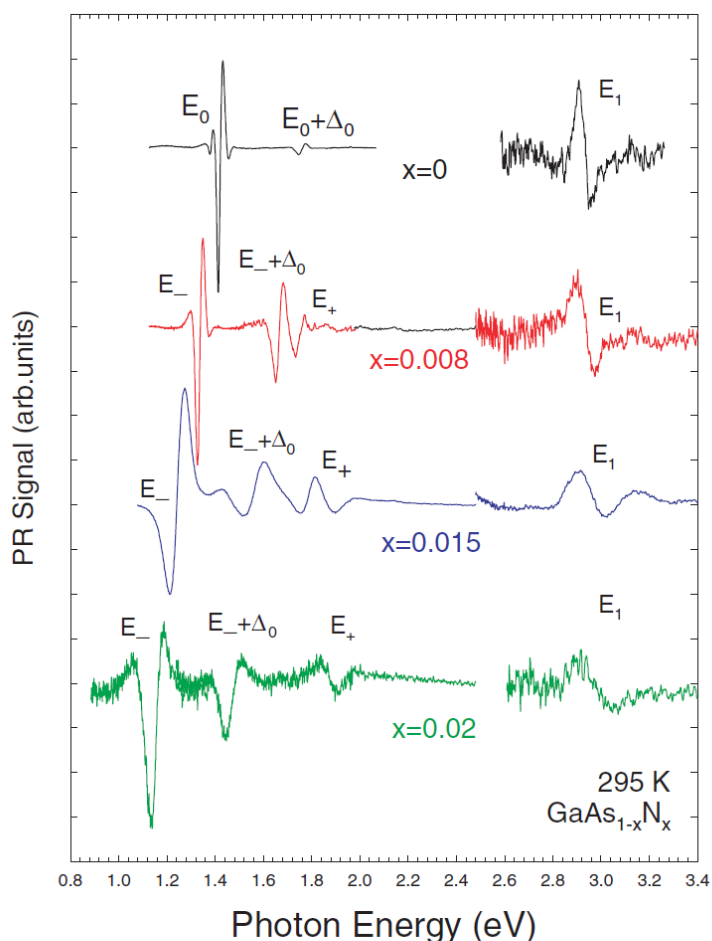


**Rysunek 2.1** Szerokość przerwy energetycznej stopu GaNAs w zależności od zawartości azotu wraz z przewidywaniami modeli nieprzecinających się pasm oraz kryształu wirtualnego (stały i zależny od składu parametr zakrzywienia  $C$ ) [20].

Na rysunku przedstawione są również wyniki obliczeń teoretycznych szerokości przerwy energetycznej dla różnych koncentracji azotu, wyznaczone w ramach modelu

nieprzecinających się pasm<sup>1</sup> (linia ciągła) oraz w przybliżeniu kryształu wirtualnego dla stałego parametru  $C$  (linia kropkowana) i dla parametru  $C(x)$  zależnego od koncentracji azotu (linia kreskowana). Na wykresie można zauważyć, że nawet z parametrem zakrzywienia zależnym od zawartości azotu wyniki otrzymane w ramach przybliżenia kryształu wirtualnego odstają od danych eksperymentalnych nawet w wąskim przedziale składu, tj. do 5% zawartości azotu.

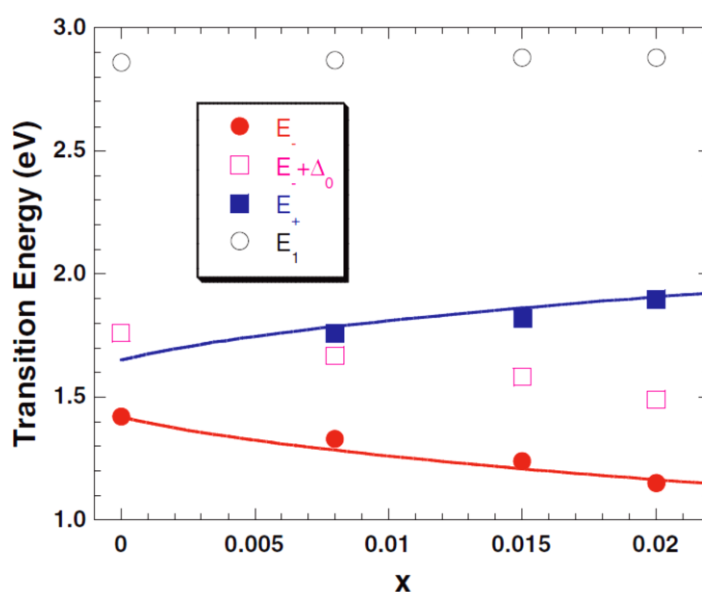
Na rysunku 2.2 zostały przedstawione widma fotoodbicia (PR, ang. *Photoreflectance*) dla GaAs oraz GaNAs z różnymi koncentracjami azotu. Po dodaniu azotu do GaAs w pomiarach PR ujawnia się dodatkowe przejście optyczne o wyższej energii (przejście  $E_+$  na rysunku 2.2), które wraz ze wzrostem koncentracji azotu przesuwa się w kierunku wyższych energii.



Rysunek 2.2 Widmo fotoodbicia (PR) materiału GaNAs dla różnych koncentracji azotu [21].

<sup>1</sup> Model ten zostanie opisany w dalszej części pracy.

Równocześnie energia przejścia podstawowego ( $E_-$ ) przesuwa się ku czerwieni, co zostało pokazane na rysunku 2.3. Widać na nim również, że różnica energii między dnem pasma przewodnictwa, a pasmem odszczepionym,  $\Delta_{SO}$ , zmienia się w ten sam sposób co energia przejścia podstawowego ( $E_-$ ). Oznacza to, że obecność azotu w materiale wpływa głównie na pasmo przewodnictwa, a nie modyfikuje pasma walencyjnego lub wpływa na nie słabo. Nieczułość przejścia  $E_1$  (które odpowiada punktowi  $\Lambda$  w strefie Brillouina) na obecność azotu wskazuje na to, że ma on znikomy wpływ na strukturę pasmową z dala od środka strefy Brillouina.



Rysunek 2.3 Energie poszczególnych przejść optycznych dla różnych zawartości azotu [21].

W ostatnich kilkunastu latach zaprezentowano wiele modeli, mających na celu wyjaśnienie wpływu azotu na strukturę pasmową. Pierwszym z nich był model dielektryczny, w którym przewidywano silnie nieliniową zależność przerwy energetycznej od składu dla wysoce niedopasowanych stopów [19], [22]. Zaproponowano też wiele innych teorii, zakładających formowanie pasm energetycznych przez zanieczyszczenia [23], [24] czy też oddziaływanie podpasem  $\Gamma$  z minimami  $L$  i  $X$  pasma przewodnictwa poprzez łamanie symetrii. Podejmowano także próby łączenia tych teorii [25]–[27]. Jednak modelem najczęściej stosowanym do opisu



zmian szerokości przerwy energetycznej powstałych na skutek dodania do półprzewodników typu III-V azotu jest model nieprzecinających się pasm (BAC, ang. *Band Anticrossing*) [21], [28].

Model nieprzecinających się pasm opisuje bardzo silną zmianę struktury pasmowej półprzewodników typu III-V rozrzedzonych azotem oraz innych stopów zawierających domieszki izowalencyjne o wysokiej elektroujemności lub o małej energii jonizacji poprzez oddziaływanie pomiędzy zdelokalizowanymi stanami macierzystego półprzewodnika oraz zlokalizowanymi stanami pochodzącymi od domieszek izowalencyjnych. Gdy domieszki izowalencyjne różnią się znacznie od atomów, które zastępują, zachowują się podobnie do głębokich defektów z silnie zlokalizowanym potencjałem. Ponieważ funkcja falowa stanów związanych na takich domieszkach jest silnie zlokalizowana w przestrzeni rzeczywistej, a w przestrzeni wektora falowego jest silnie rozmyta (składa się z wielu funkcji Blocha, odpowiadających różnym wartościom wektora falowego), oczekuje się, że poziom energetyczny związany z domieszkami nie będzie zależał od położenia krawędzi pasm walencyjnego i przewodnictwa macierzystego półprzewodnika. Nie powinien zależeć również od jego składu i względnie słabo od ciśnienia wywieranego na kryształ. Przy odpowiednio dużej koncentracji domieszki izowalencyjne tworzą poziom rezonansowy, który oddziałuje ze stanami zdelokalizowanymi. Dla GaAs są to stany w pasmie przewodnictwa, które oddziałują z poziomem rezonansowym, leżącym powyżej dna pasma przewodnictwa. Wyznaczenie poziomów energetycznych, powstałych na skutek oddziaływania poziomu rezonansowego z pasmem przewodnictwa sprowadza się do rozwiązania następującego zagadnienia własnego [28]:

$$\begin{vmatrix} E - E_M & V_{MN} \\ V_{MN} & E - E_N \end{vmatrix} = 0, \quad (2.2)$$

gdzie  $E_M$  i  $E_N$  są energiami odpowiednio pasma przewodnictwa oraz poziomu azotowego, podanymi w odniesieniu do górnej krawędzi pasma walencyjnego.  $V_{MN}$  jest siłą oddziaływania pomiędzy dwoma stanami. Rozwiązaniem powyższego zagadnienia są energie dwóch poziomów,  $E_-$  i  $E_+$ , znajdujących się odpowiednio poniżej i powyżej poziomu  $E_M$ . Wartości tych energii wynoszą odpowiednio

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left( E_N + E_M \pm \sqrt{(E_N - E_M)^2 + 4V_{MN}^2} \right). \quad (2.3)$$

Wartości parametrów  $V_{MN}$  i  $E_N$  mogą być wyznaczone eksperymentalnie [28]–[33]. Zarówno pomiary jak i badania teoretyczne wykazały, że energia oddziaływania pomiędzy poziomem azotowym i pasmem przewodnictwa zależy od koncentracji azotu w następujący sposób [34]:

$$V_{MN} = C_{MN}\sqrt{x}, \quad (2.4)$$

gdzie  $x$  jest ilością wbudowanego azotu, wyrażoną w formie ułamka. Położenia poziomu azotowego i krawędzi dna pasma przewodnictwa również zależą od ilości wbudowanego azotu (choć należy zauważyć, że zmiany te nie są bardzo silne, biorąc pod uwagę małe ilości azotu, jakie można wprowadzić w półprzewodniki typu AIII-BV):

$$E_N = E_N^0 - \gamma x, \quad (2.5)$$

$$E_M = E_M^0 - \alpha x, \quad (2.6)$$

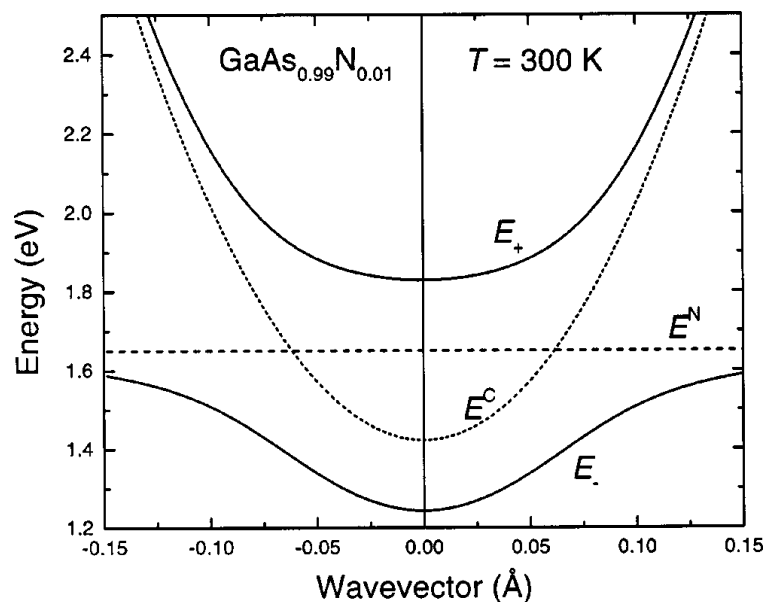
gdzie  $E_M^0$  jest energią dna pasma przewodnictwa materiału bez azotu. Przykładowe wartości parametrów modelu nieprzecinających się pasma dla materiałów Ga(In)NAs oraz InAsN przedstawione są w tabeli 2.1.

**Tabela 2.1** Wartości parametrów modelu nieprzecinających się pasm dla materiałów Ga(In)NAs [33] oraz InNAs [35].

	$C_{MN}$	$E_N^0$	$\gamma$	$\alpha$
Ga(In)NAs	2,70 eV	1,675 eV	2,52 eV	1,55 eV
InNAs	1,30 eV	1,36 eV	2,00 eV	1,30 eV

Rysunek 2.4 przedstawia dyspersje pasm  $E_-$  i  $E_+$  dla materiału GaNAs obliczone w ramach modelu nieprzecinających się pasm. Liniami przerywanymi zaznaczone są

dyspersja pasma przewodnictwa arsenku galu (kropki) oraz położenie poziomu azotowego (kreski). Z wykresu można odczytać, że model BAC poza obniżeniem energii przejścia podstawowego przewiduje również zmianę dyspersji pasma przewodnictwa, a co za tym idzie zmiany w gęstości stanów i masie efektywnej. Zostało to potwierdzone eksperymentalnie [21], [36], [37].



**Rysunek 2.4** Dyspersje pasm  $E_+$  i  $E_-$  materiału  $\text{GaAs}_{0.99}\text{N}_{0.01}$  obliczone w ramach modelu nieprzecinających się pasm. Liniami przerywanymi znaczone są położenie poziomu azotowego (kreski) oraz dyspersja pasma przewodnictwa GaAs (kropki) [20].

Mimo że istnieją prace, które poddają w wątpliwość słuszność modelu nieprzecinających się pasm [26], [27], [38], wciąż jest on najpowszechniej stosowanym modelem do opisu półprzewodników rozcieńczonych azotem. Wynika to zapewne z jego prostoty i łatwości parametryzacji. Wielkimi zaletami modelu nieprzecinających się pasm są także jego analityczna postać oraz uniwersalność. Pozwolił on na wyjaśnienie obserwowanej zmiany struktury pasmowej szerokiej gamy półprzewodników typu III-N-V [20] jak i innego rodzaju wysoce niedopasowanych stopów półprzewodnikowych [39]. Należy podkreślić, że model ten nie ogranicza się tylko i wyłącznie do analitycznego opisu obserwowanego zmniejszenia szerokości przerwy wzbronionej, ale pozwala wyjaśnić też szereg innego rodzaju efektów obserwowanych w eksperymencie, takich jak:

- Pojawienie się dodatkowego przejścia optycznego  $E_+$  [21].

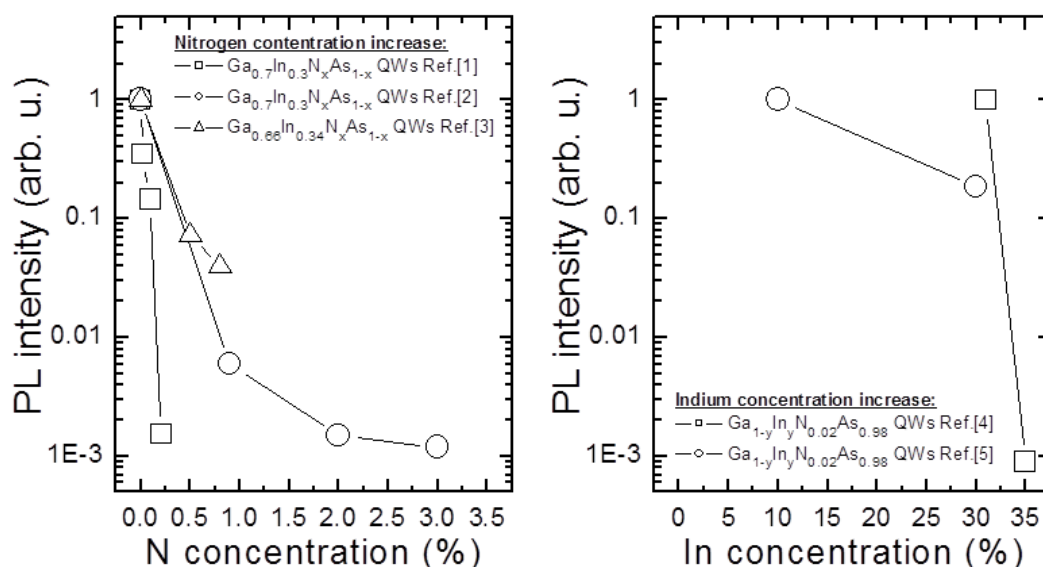
- ❑ Nieliniową zależność przerwy energetycznej od ciśnienia [28], a w tym niekryżowanie się przejść  $E_-$  i  $E_+$ .
- ❑ Wzrost masy efektywnej elektronu [37], co ma bezpośredni związek ze zmianą dyspersji pasma przewodnictwa (patrz rysunek 2.4) i może być wyznaczone ze wzoru:

$$\frac{1}{m_e^*} = \frac{1}{2m_M^*} \left[ 1 - \frac{E_M - E_N}{\sqrt{(E_M - E_N)^2 + 4V_{MN}^2}} \right]. \quad (2.7)$$

- ❑ Zmianę charakteru przejścia podstawowego w GaNP ze skośnego na proste [40].
- ❑ Osłabienie zależności zmian szerokości przerwy energetycznej od temperatury w Ga(In)NAs [29].

## 2.2 Wpływ azotu na widma fotoluminescencji

Równoczesne zmniejszenie szerokości przerwy energetycznej jak i stałej sieciowej półprzewodnika spowodowane wprowadzeniem azotu do struktury kryształu jest korzystne w kontekście konstrukcji wielu przyrządów elektronicznych i optoelektronicznych. Dodanie azotu skutkuje jednak wytworzeniem licznych centrów rekombinacji niepromienistej, co przekłada się na obniżenie właściwości optycznych takiego materiału.



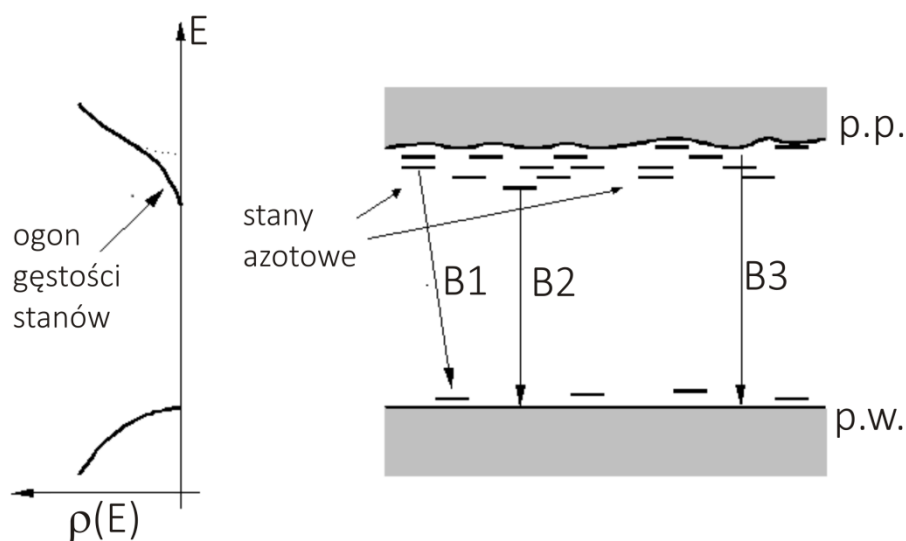
Rysunek 2.5 Wykresy obrazujące spadek intensywności fotoluminescencji wraz ze wzrostem koncentracji azotu I indu w materiale [41].

Na rysunku 2.5 przedstawiono zależność intensywności fotoluminescencji od koncentracji azotu i indu w strukturze GaInNAs bazując na wynikach pomiarów z różnych ośrodków naukowych [42]–[46].

Można zauważyć, że dodanie nawet niewielkiej ilości azotu (około 0,2%) powoduje spadek intensywności fotoluminescencji o rząd wielkości. Przyczyną tak drastycznego spadku jakości optycznej jest proces wzrostu prowadzony w warunkach dalekich od równowagi termodynamicznej. Niestety ze względu na znacząco różne parametry azotu i arsenu (zastępowanego przez azot w sieci krystalicznej), a co za tym idzie ograniczoną mieszalność, proces wzrostu nie może być przeprowadzony w warunkach bliższych równowadze termodynamicznej, gdyż taki proces skutkowałby segregacją fazową poszczególnych elementów. Z drugiej strony zbyt niska temperatura w procesie wzrostu powoduje powstawanie licznych defektów strukturalnych. Najczęściej spotykanymi defektami w materiale GaNAs są wakansje galowe, defekty antystrukturalne  $As_{Ga}$  [47] oraz atomy galu lub azotu wbudowane w pozycje międzywęzłowe  $Ga_i$  i  $N_i$  [48]–[50]. Osiągnięcie kompromisu pomiędzy jednorodnością warstwy a koncentracją defektów nie jest kwestią trywialną. Dlatego też wciąż trwają prace nad optymalizacją technologii wytwarzania tych materiałów. Pomimo dużego postępu w technologii wytwarzania struktur półprzewodnikowych, a także mimo licznych procesów stosowanych po wytworzeniu materiałów rozrzedzonych azotem (mających na celu podniesienie ich jakości, np. wygrzewanie), nadal występują w nich silne efekty lokalizacyjne w niskich temperaturach oraz wydajna rekombinacja niepromienista w temperaturze wyższej. Dowodem na silną lokalizację nośników na stanach położonych energetycznie w obrębie przerwy wzbronionej jest charakterystyczne zachowanie fotoluminescencji, na które składają się między innymi: odstępstwo od prawa Varshniego [51] w zależności położenia maksimum fotoluminescencji od temperatury (ang. *S-shape temperature dependence of photoluminescence emission*), niemonotoniczność poszerzenia krzywej fotoluminescencji [52], czy różnica między energią emisji, a krawędzią absorpcji półprzewodnika w niskiej temperaturze (tzw. przesunięcie Stokesa [53]).

### 2.2.1 Efekt lokalizacji ekscytonów

Struktura pasmowa półprzewodników rozrzedzonych azotem jest silnie zaburzona przez niejednorodność składu stopu, liczne defekty oraz nierówności na złączach (tzw. szorstkość złącza, ang. *interface roughness*) w przypadku studni kwantowych (QW, ang. *quantum well*). Powoduje to losowe przestrzenne fluktuacje potencjału, które zwiększają gęstość dostępnych stanów energetycznych w obrębie przerwy wzbronionej. Wskutek tego zamiast wyraźnych krawędzi pasm mamy do czynienia z wykładniczym „ogonem” gęstości stanów (schematycznie przedstawionym na rysunku 2.6). W ogólności nieporządek w strukturze, a co za tym idzie także lokalizacja nośników, są niepożądane w materiale, gdyż obniżają ruchliwość nośników przez procesy wychwytu, uwalniania i rozpraszania na fluktuacjach potencjału. W efekcie prowadzi to do obniżenia sprawności urządzeń półprzewodnikowych. Dodatkowo poszerzenie widma fotoluminescencji wpływa niekorzystnie na wzmocnienie w laserach półprzewodnikowych.



**Rysunek 2.6** Schemat gęstości stanów w półprzewodniku, w którym występują stany lokalizujące.

Ogony gęstości stanów mają znaczny wpływ na właściwości optyczne tych materiałów. Widoczny jest on szczególnie w niskich temperaturach, gdy ekscytony termalizują do najniższej energetycznie położonych stanów i nie mają wystarczająco dużej energii termicznej by je opuścić. W wielu przypadkach potencjał lokalizujący ma wartość

od kilku do kilkunastu meV poniżej krawędzi pasma, więc lokalizacja nośników dominuje tylko w stosunkowo niskich temperaturach.

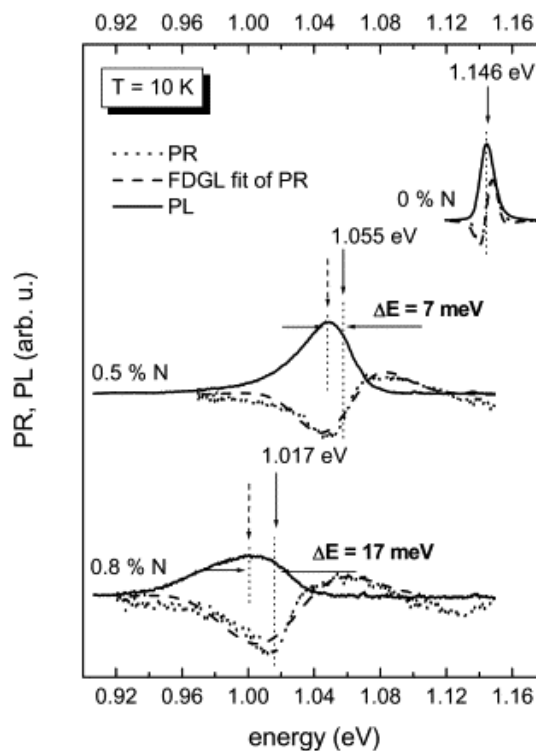
Fotoluminescencja (PL, ang. *photoluminescence*) z materiałów o wysokiej jakości (np. studnie kwantowe GaAs/GaAlAs, GaInAs/GaAs) charakteryzuje się symetrycznym kształtem widma PL. Maksimum widma fotoluminescencji przesuwa się z temperaturą zgodnie z empirycznym prawem Varshniego [51] i odpowiada wartości przerwy energetycznej, danej wzorem:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T}, \quad (2.8)$$

gdzie  $E_g(0)$  jest szerokością przerwy energetycznej w zerowej temperaturze, natomiast  $\alpha$  i  $\beta$  są współczynnikami dopasowania, charakterystycznymi dla danego materiału lub alternatywną relacją Bosego-Einsteina [54]

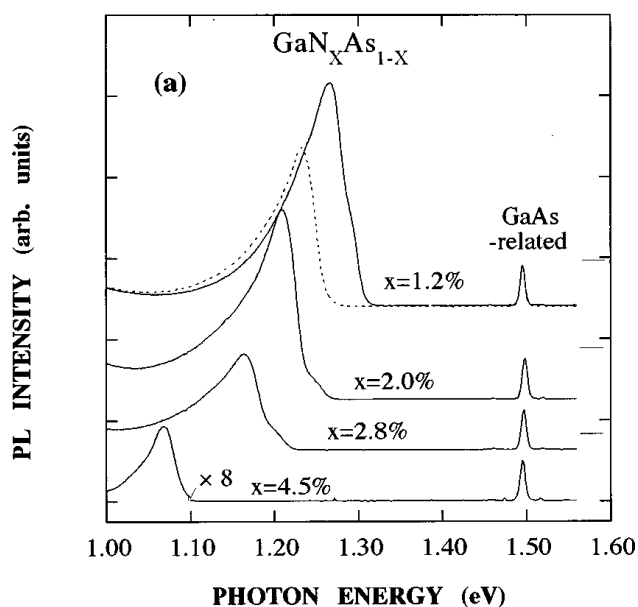
$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{a_B}{\exp\left(\frac{\theta_B}{T}\right) - 1}, \quad (2.9)$$

gdzie  $E_g(0)$  jest szerokością przerwy energetycznej w  $T = 0$  K,  $a_B$  jest stałą sprzężenia elektronu i fononu, a  $\theta_B$  jest średnią temperaturą fononów.



**Rysunek 2.7** Porównanie widm fotoluminescencji i fotoodbicia dla studni GaIn(N)As zawierających różne ilości azotu [44].

W przypadku półprzewodników rozrzedzonych azotem energia odpowiadająca maksimum widma fotoluminescencji jest w niskiej temperaturze mniejsza od szerokości przerwy wzbronionej. Jest to tak zwane przesunięcie Stokesa, które można zaobserwować porównując np. niskotemperaturowe widma fotoluminescencji z widmami fotoodbicia przedstawionymi na rysunku 2.7. W przypadku studni niezawierającej azotu maksimum emisji pokrywa się z szerokością przerwy energetycznej, wyznaczonej z pomiarów fotoodbicia. Jednak dla struktur zawierających azot widoczna jest wyraźna różnica, która wzrasta wraz ze wzrostem jego koncentracji. Przesunięcie maksimum widma fotoluminescencji poniżej energii odpowiadającej szerokości przerwy energetycznej można wyjaśnić obecnością licznych stanów lokalizujących w obrębie przerwy wzbronionej. W takiej sytuacji w niskiej temperaturze znaczna część ekscytonów rekombinuje, będąc zlokalizowanymi na defektach, które tworzą ogon gęstości stanów. Obecność stanów lokalizujących wpływa również na kształt widma oraz zależność energii emisji od temperatury. W przypadku struktur półprzewodnikowych zawierających azot powyższe charakterystyki różnią się znacząco od swych odpowiedników dla klasycznych półprzewodników typu AIII-BV.



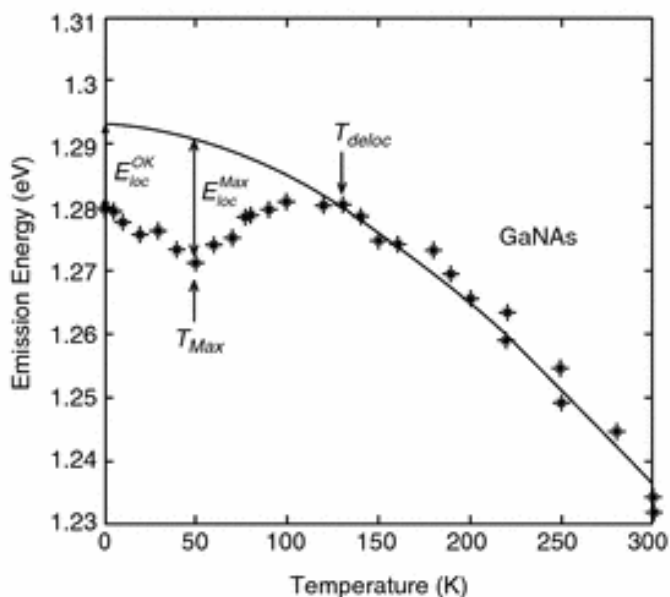
**Rysunek 2.8** Widma PL dla studni GaN<sub>x</sub>/GaAs z różnymi koncentracjami azotu. Widma emisji ze studni są wyraźnie bardziej poszerzone i asymetryczne niż emisja z GaAs [55].



Widmo fotoluminescencji z materiałów domieszkowanych azotem jest z reguły asymetryczne [55], [56] (bardziej poszerzone po stronie niższych energii), co jest widoczne na rysunku 2.8. Dodatkowo przedstawiono na nim również widmo emisji z GaAs, które jest wyraźnie węższe i bardziej symetryczne niż widmo emisji ze studni GaNAs.

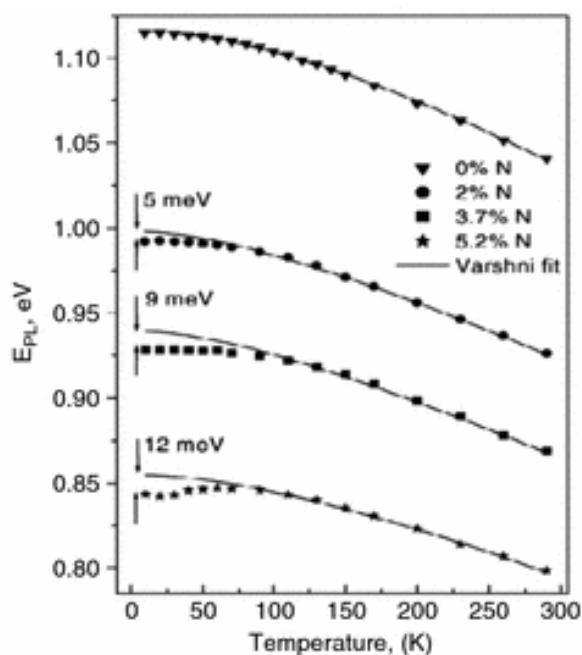
Temperaturowa zależność położenia maksimum fotoluminescencji z półprzewodników rozrzedzonych azotem nie może być opisana prawem Varshniego w pełnym zakresie temperatur. Na wykresie zależności położenia maksimum fotoluminescencji od temperatury można często wyróżnić trzy obszary: początkowe przesunięcie ku czerwieni, następnie w stronę wyższych energii, po czym następuje ponowne przesunięcie ku czerwieni. W literaturze tendencja ta jest dosyć często określana jako *S-shape*. Początkowe przesunięcie ku czerwieni, widoczne na rysunku 2.9, związane jest z wywołaną termicznie redystrybucją nośników na stanach lokalizujących.

Przy dalszym wzroście temperatury zlokalizowane ekscytony są uwalniane ze stanów lokalizujących lub rekombinują niepromieniście, dzięki czemu coraz większy wkład do obserwowanej emisji pochodzi ze swobodnych ekscytonów/nośników,



**Rysunek 2.9** Zależność położenia maksimum PL od temperatury dla materiału GaNAs (gwiazdki) wraz z krzywą teoretyczną wynikającą z prawa Varshniego [57].

których energia odpowiada szerokości przerwy wzbronionej. Dzięki temu obserwowane jest przesunięcie emisji w stronę wyższych energii. Wysokotemperaturowe przesunięcie ku czerwieni związane jest ze zmniejszaniem się przerwy energetycznej wraz ze wzrostem temperatury [51]. Należy zauważyć, że efekt *S-shape* obserwowany jest tylko przy umiarkowanych gęstościach mocy pobudzania. Przy zbyt silnym pobudzeniu stany defektowe mogą ulec wysyceniu. Wówczas w całym zakresie temperatur dominującym procesem jest rekombinacja swobodnych ekscytonów. W takiej sytuacji energia odpowiadająca maksimum fotoluminescencji zmienia się zgodnie z zależnością Varshniego. Należy zauważyć, że gęstość stanów lokalizujących oraz ich głębokość (rozumiana jako średnia energia ogonów gęstości stanów) zależą od koncentracji azotu i warunków, w których przeprowadzono proces wzrostu kryształu. Z reguły wraz ze wzrostem koncentracji azotu efekty lokalizacyjne nasilają się, co można zaobserwować na rysunkach 2.7 i 2.10.

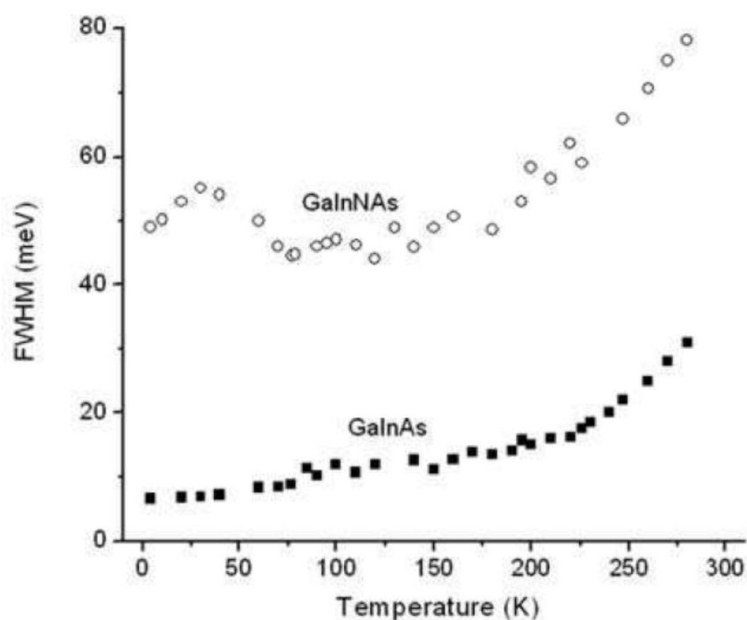


**Rysunek 2.10** Zależność położenia maksimum PL od temperatury dla studni GaInNAs/GaAs o różnych koncentracjach azotu [58].

W przypadku próbki niezawierającej azotu efekt przesunięcia Stokesa jak i efekt *S-shape* nie są widoczne. Wraz ze wzrostem ilości wbudowanego azotu efekty te stają się coraz bardziej wyraźne i różnica pomiędzy energią emitowanych fotonów a

szerokością przerwy energetycznej wzrasta. Związane jest to ze wzrostem koncentracji defektów oraz głębokości przestrzennych fluktuacji potencjału [58], [59].

Oprócz efektów związanych z wbudowaniem azotu do struktury, przestrzenne fluktuacje potencjału wpływają również na poszerzenie linii emisyjnej. W warstwach i studniach kwantowych o wysokiej jakości optycznej poszerzenie widma fotoluminescencji wzrasta monotonicznie wraz z temperaturą. W przypadku półprzewodników rozrzedzonych azotem rekombinacja ekscytonów poprzez stany zlokalizowane powoduje, że zależność ta staje się niemonotoniczna, co przedstawiono na rysunku 2.11.



**Rysunek 2.11** Temperaturowa zależność poszerzenia widma PL dla studni GaInAs/GaAs oraz GaInNAs/GaAs [57]. W przypadku studni zawierającej azot widoczne jest wyraźnie silniejsze poszerzenie oraz niemonotoniczne zależności od temperatury.

Początkowy szybki wzrost poszerzenia związany jest z redystrybucją ekscytonów w obrębie stanów lokalizujących oraz z tym, że przy odpowiednio wysokiej temperaturze źródłem emisji jest rekombinacja ekscytonów zarówno swobodnych jak i zlokalizowanych. Następnie, powyżej temperatury około 40 K, można zaobserwować zmniejszanie się poszerzenia. Oznacza to, że zaczyna dominować rekombinacja

swobodnych ekscytonów. Przy dalszym wzroście temperatury obserwowany jest ponowny wzrost poszerzenia, jest to już efekt termicznego poszerzenia linii emisyjnej obserwowany we wszystkich półprzewodnikach i wywołany oddziaływaniem nośników z fononami.

## 2.3 Metody podwyższania jakości optycznej półprzewodników rozrzedzonych azotem

### 2.3.1 Proces wygrzewania półprzewodników

Metoda wygrzewania półprzewodników (zarówno *in situ* jak również po zakończeniu procesu wzrostu – *ex situ*) w celu podwyższenia ich jakości optycznej jest znana od wielu lat i z powodzeniem stosowana. Proces taki pozwala na migrację atomów wewnątrz materiału, przez co eliminuje niektóre defekty punktowe powstałe w trakcie procesu wzrostu [60], [61]. Jak wspomniano wcześniej, powodem powstawania dużej liczby defektów w strukturze związków rozrzedzonych azotem jest między innymi obniżenie temperatury, w której zachodzi proces wzrostu w celu ograniczenia segregacji fazowej składników i poprawienia jednorodności struktury. Dostarczona do materiału energia cieplna powoduje rozrywanie wiązań chemicznych między atomami i ich przegrupowania w sieci krystalicznej. W materiałach GaNAs i GaInNAs głównym efektem wygrzewania struktur jest rozpad kompleksów  $N_i-N_{As}$  (kompleks składający się z dwóch atomów azotu, z czego jeden przyjmuje pozycję międzywęzłową, a drugi zastępuje atom arsenu), które są przyczyną powstawania poziomów pułapkowych dla dziur i elektronów oraz centrów rekombinacji niepromienistej [50], [62]–[64]. Atomy azotu, które przed wygrzewaniem przyjmowały pozycje międzywęzłowe są odzyskiwane i wbudowują się w węzły sieci krystalicznej.

Jednak po wygrzaniu mamy do czynienia ze zjawiskiem *blueshiftu*, tzn. zwiększeniem szerokości przerwy energetycznej i przesunięciu emisji ku fioletowi. Przesunięcie to jest spowodowane przede wszystkim ujednoczeniem struktury. Segregacja faz podczas procesu wzrostu materiału może prowadzić do lokalnego zwiększenia koncentracji azotu w warstwie. Takie niejednorodności prowadzą do

lokalnego zmniejszenia przerwy energetycznej materiału oraz do poszerzenia widma fotoluminescencji, które efektywnie jest sumą emisji z obszarów o różnych szerokościach przerwy wzbronionej, a co za tym idzie poruszanych spektralnie względem siebie. W trakcie wygrzewania warstwa staje się bardziej jednorodna, a widmo PL przesuwa się w kierunku większych długości fali. Za przesunięcie widma odpowiedzialny jest również proces przeorganizowania wiązań między atomami. W przypadku materiałów GaInNAs podczas procesu wygrzewania atomy azotu zajmują miejsca w bliskim sąsiedztwie atomów indu, zmieniając otoczenie azotu z galowego na indowe. Konsekwencją tego jest kompensacja pojawiających się punktowo naprężeń, będących wynikiem obecności wyizolowanych atomów In i N. Rekonfiguracja otoczeń atomów azotu z czterech atomów galu ( $N-Ga_4$ ) na cztery atomy indu ( $N-In_4$ ) prowadzi do zwiększenia szerokości przerwy energetycznej przy zachowaniu takich samych koncentracji azotu i indu [65]–[72].

W przypadku studni kwantowych przesunięcie emisji w kierunku krótszych fal jest dodatkowo wynikiem zmiany kształtu studni. W trakcie procesu osadzania struktur ze studniami kwantowymi ważnym jest osiągnięcie ostrych granic rozdziału faz. W przypadku struktur przeznaczonych do produkcji laserów jest to warunkiem uzyskania zarówno wąskiego widma emisji jak również niskiego prądu progowego. Podczas procesu wygrzewania takich struktur wytworzonych z materiałów GaNAs lub GaInNAs dochodzi do dyfuzji atomów zarówno indu jak i azotu z obszaru studni do warstw sąsiednich, czyli do mieszania się faz. Powodem takiego zachowania jest oczywiście różna koncentracja tych atomów w warstwie studni i barierach potencjału. W wyniku tych procesów zwiększa się szerokość przerwy energetycznej QW wskutek zmniejszenia koncentracji In i N w obrębie studni kwantowej oraz jej poszerzenia.

Istnieją jednak w strukturze materiałów rozrzedzonych azotem defekty, na które wygrzewanie nie ma wpływu lub jest on pomijalnie mały. Takimi defektami są np. kompleksy  $N_i-As_{As}$  [64], czyli atom arsenu przyjmujący pozycję węzłową i azot w pozycji międzywęzłowej.

Optymalne parametry wygrzewania zależą od rodzaju struktury (czy jest to materiał objętościowy czy QW) i zawartości indu i azotu w materiale GaInNAs. Przy odpowiednio dobranych parametrach (temperatura, czas wygrzewania) proces wygrzewania

proceeds to an increase in emission intensity, narrowing of the emission line (decrease in the half-width of the PL spectrum), weakening of photoluminescence quenching with temperature increase and decrease in the temperature dependence of the photoluminescence maximum position from the Varshni curve. At too short a heating time or too low a temperature, the structure is not given enough energy to improve its quality. On the other hand, excessive process parameters lead to structure degradation, crystallographic and optical quality reduction. This is caused by arsenic atom evaporation and the formation of arsenic vacancies,  $V_{As}$ , and diffusion of quantum wells to potential barriers or relaxation of stresses [73].

### 2.3.2 Wprowadzenie substancji powierzchniowo czynnej

The addition of antimony during the growth of nitrogen-doped semiconductors to improve their optical quality was first used by the authors of the work [74]. Antimony is a surface-active substance, which reduces the surface energy, prevents diffusion on the surface and 3D growth and phase segregation [75]. In the work [76] it was shown that the use of antimony during the growth process improves the optical properties of nitrogen-doped materials.

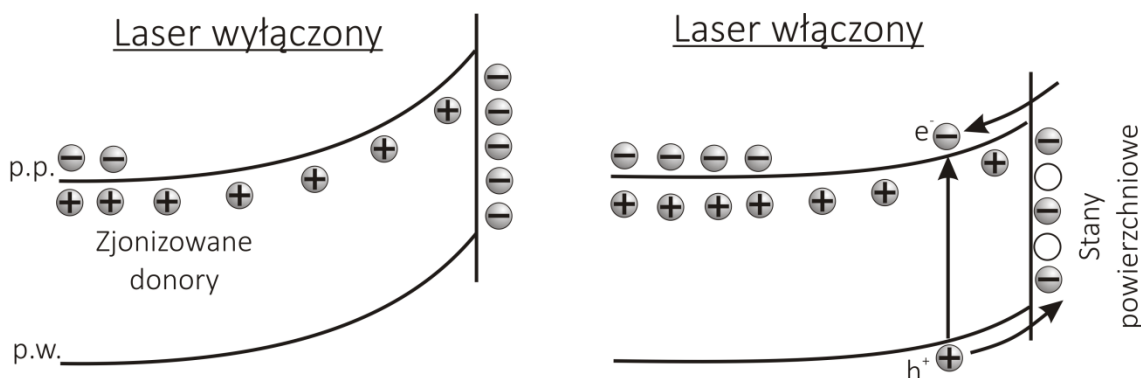
Initial results suggested that antimony helps to maintain two-dimensional growth (layer by layer) for higher concentrations of In and N [77]–[82]. It also helps to overcome the nitrogen concentration limit (due to immiscibility) and to reduce the probability of indium clustering (due to the shortening of its diffusion path on the surface). Moreover, the presence of antimony in the growth chamber causes a result increase in nitrogen concentration in the structure [82]. Further studies [59–66] showed that antimony not only improves the optical quality of the structure, but also shifts the emission spectrum towards longer wavelengths ( $> 1.5 \mu\text{m}$ ).

### 3 Wykorzystywane metody pomiarowe

#### 3.1 Fotoodbicie oraz bezkontaktowe elektroodbicie

Fotoodbicie jest modulacyjną techniką spektroskopową [83], [84], która pozwala na badanie nie tylko podstawowego przejścia optycznego, jak w przypadku technik emisyjnych (fotoluminescencja), ale wszystkich przejść optycznych obecnych w strukturze [33], [85], [86]. Dodatkowo z uwagi na swój absorpcyjny charakter [44] metoda ta jest nieczuła na obecność defektów punktowych, które silnie zaburzają widma fotoluminescencji. Dzięki temu pomiary fotoodbicia są niezwykle przydatne przy badaniu struktury pasmowej struktur półprzewodnikowych.

W metodzie fotoodbicia kluczowym zjawiskiem jest zmiana współczynnika odbicia na skutek oświetlenia struktury półprzewodnikowej światłem laserowym o energii fotonów większej niż szerokość jej przerwy energetycznej. Absorbowane światło laserowe kreuje elektrony w paśmie przewodnictwa oraz dziury w paśmie walencyjnym, które są następnie separowane przestrzennie przez pole elektryczne wbudowane w strukturę, wynikające z istnienia stanów elektronowych/dziurowych na powierzchni lub międzypowierzchniach. Wytworzenie oraz rozsuniecie się nośników o przeciwnych znakach prowadzi do zmiany zakrzywienia pasm, czyli do zmiany wbudowanych pól elektrycznych wewnątrz próbki (co jest schematycznie pokazane na rysunku 3.1)[83], [84].



**Rysunek 3.1** Schemat modułacji zagięcia pasm w strukturze pod wpływem wytwarzania i separacji par elektron-dziura.

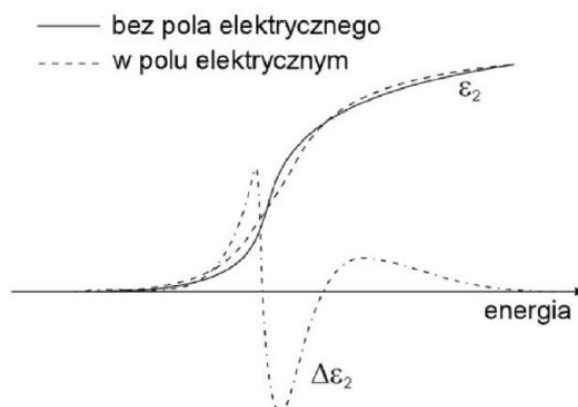
Na skutek zmiany wbudowanych pól elektrycznych zmienia się funkcja dielektryczna struktury półprzewodnikowej, a co za tym idzie widmo odbicia. Względne zmiany współczynnika odbicia mogą być powiązane ze zmianami funkcji dielektrycznej przy pomocy następującej relacji:

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha(\varepsilon_1, \varepsilon_2)\Delta\varepsilon_1 + \beta(\varepsilon_1, \varepsilon_2)\Delta\varepsilon_2, \quad (3.1)$$

gdzie  $\alpha$  i  $\beta$  są współczynnikami Seraphina, zależnymi od niezaburzonej funkcji dielektrycznej, a  $\Delta\varepsilon_1$  i  $\Delta\varepsilon_2$  są zmianami odpowiednio części rzeczywistej oraz urojonej funkcji dielektrycznej.  $\Delta R$  oznacza różnicę pomiędzy współczynnikami odbicia od próbki nieoświetlonej  $R$  oraz oświetlonej  $R'$  przy pomocy lasera

$$\Delta R = R - R'. \quad (3.2)$$

W pobliżu krawędzi absorpcji zmiany pola elektrycznego powodują modyfikację części urojonej funkcji dielektrycznej,  $\varepsilon_2$ , co jest schematycznie przedstawione na rysunku 3.2.



**Rysunek 3.2** Zależność części urojonej funkcji dielektrycznej ( $\varepsilon_2$ ) oraz jej zmian ( $\Delta\varepsilon_2$ ) od energii.

Jak można zauważyć na powyższym rysunku, zmiana funkcji dielektrycznej, powstała na skutek zewnętrznego zaburzenia, przyjmuje postać rezonansu w pobliżu energii przejścia optycznego. W obecności pola elektrycznego symetria translacyjna kryształu ulega złamaniu i następuje przyspieszenie swobodnych nośników. Można wówczas pokazać, że dla litego kryształu zmiany funkcji dielektrycznej mają kształt trzeciej



pochoďnej niezaburzonej funkcji dielektrycznej [87], a wzglęďne zmiany współczynnika odbicia można zapisać wzorem:

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re}[Ae^{i\varphi}(E - E_0 - i\Gamma)^{-m}], \quad (3.3)$$

gdzie  $A$  jest stałą amplitudą,  $E_0$  jest szerokością przerwy wzbronionej lub energią innego przejścia optycznego,  $\Gamma$  jest parametrem poszerzenia energetycznego, a  $\varphi$  jest fazą. Parametr  $m$  jest uzależniony od rodzaju przejścia optycznego i wynosi 2 dla przejścia o charakterze ekscytonowym (w niskich temperaturach) lub 3 dla przejść typu pasmo-pasmo (w reżimie wysokich temperatur).

W przypadku stanów związanych (np. w studni kwantowej) pole elektryczne nie powoduje przyspieszenia nośników i kształt linii ma charakter pierwszej pochodnej. Wówczas zmiany funkcji dielektrycznej mają postać [83]:

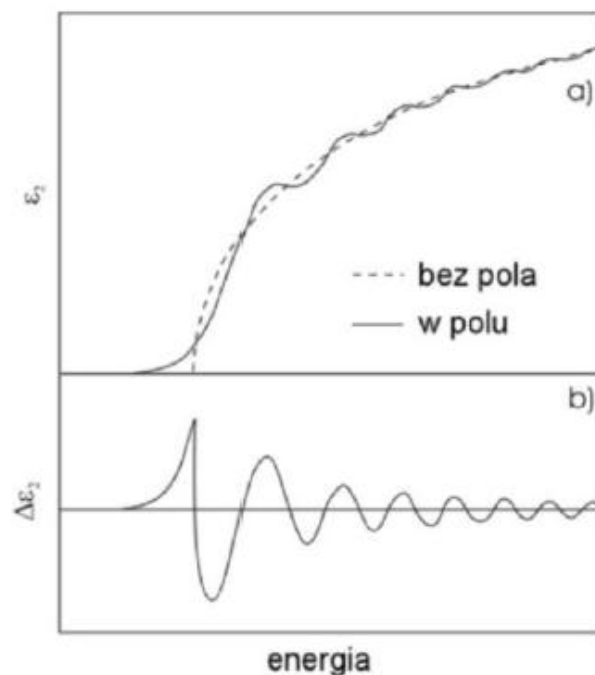
$$\Delta\varepsilon = \left[ \frac{\partial\varepsilon}{\partial E_0} \frac{\partial E_0}{F_{AC}} + \frac{\partial\varepsilon}{\partial\Gamma} \frac{\partial\Gamma}{F_{AC}} + \frac{\partial\varepsilon}{\partial I} \frac{\partial I}{F_{AC}} \right] F_{AC}, \quad (3.4)$$

gdzie  $E_0$  oznacza energię przejścia optycznego,  $I$  jego intensywność, a  $F_{AC}$  jest zmianą wewnętrznego pola elektrycznego. Dla przypadku pierwszej pochodnej wzglęďne zmiany współczynnika odbicia mogą być w przybliżeniu opisane przy pomocy tej samej formuły co dla materiałów objętościowych z parametrem  $n = 2$ . Należy podkreślić, że w przypadku niejednorodnego poszerzenia kształt linii w widmie fotoodbicia nie ma postaci funkcji Lorentza, ale może być opisany za pomocą funkcji Gaussa. Jednakże w praktyce okazuje się, że dane eksperymentalne mogą być dobrze dopasowane przy użyciu standardowej formuły z parametrem  $n = 3$ , która pozwala na imitację funkcji Gaussa, przy jednoczesnym łatwiejszym dopasowaniu do danych otrzymanych eksperymentalnie.

W silnych polach elektrycznych oraz energii zaburzenia istotnie mniejszej od energii układu w funkcji dielektrycznej mogą pojawić się oscylacje Franza-Kiełdysza. Na rysunku 3.3 przedstawione są oscylacje Franza-Kiełdysza widoczne w części urojonej funkcji dielektrycznej ( $\varepsilon_2$ ) powyżej krawęďzi absorpcji oraz w jej zmianie ( $\Delta\varepsilon_2$ ),

wywołanej zewnętrznym zaburzeniem. Okres tych oscylacji związany jest z wartością natężenia pola elektrycznego w strukturze, co pozwala na jej wyznaczenie na podstawie widm otrzymanych metodą fotoodbicia [83].

Z uwagi na fakt, że względne zmiany współczynnika odbicia wywołane światłem laserowym są bardzo małe, rzędu  $\Delta R/R \sim 10^{-3} - 10^{-6}$ , do ich detekcji wykorzystuje się technikę „lock-in”.

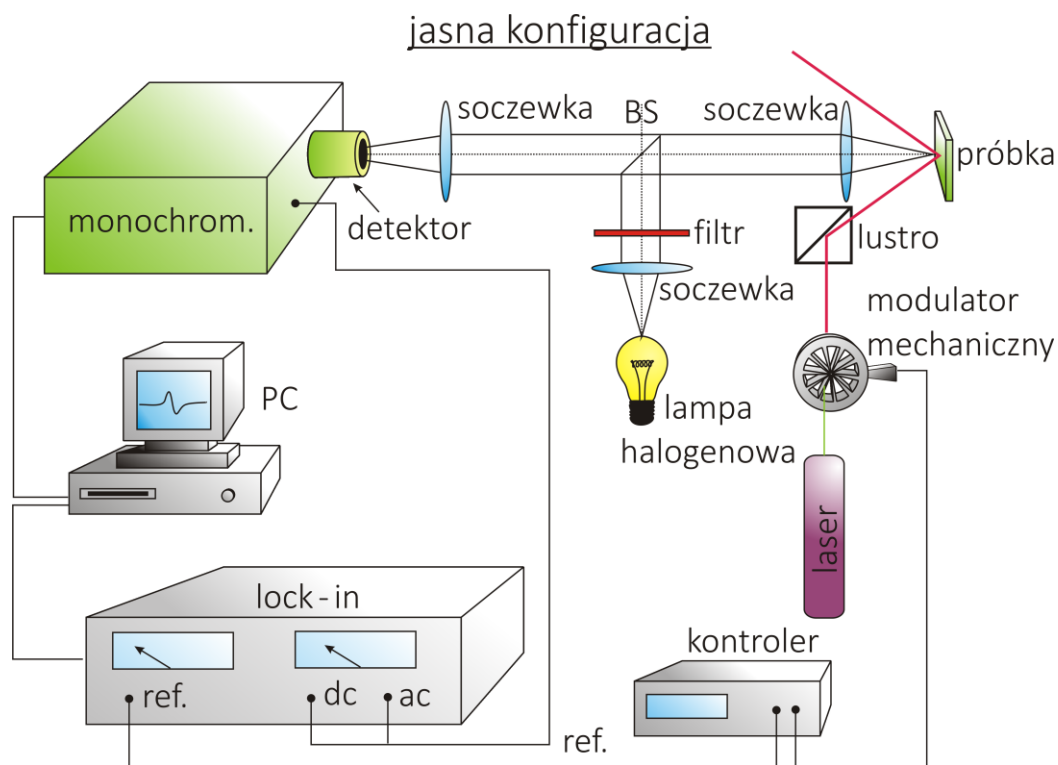


**Rysunek 3.3** Oscylacje Franza-Kietdysza w części urojonej funkcji dielektrycznej (a) oraz w jej zmianie (b) wywołanej zewnętrznym zaburzeniem.

Technika ta pozwala na oddzielenie od szumu i tła bardzo słabych sygnałów o określonej częstotliwości. Schemat układu do pomiarów fotoodbicia (w tak zwanej jasnej konfiguracji) przedstawiony jest na rysunku 3.4.

Badana struktura oświetlana jest przy pomocy światła z halogenu o szerokim widmie oraz wiązki światła laserowego, modulowanej za pomocą modulatora mechanicznego. Odbite od próbki światło z halogenu kierowane jest do monochromatora i rejestrowane przy pomocy detektora jednokanałowego. Z uwagi na periodyczną modulację sygnał fotoodbiciowy rejestrowany przez detektor zawiera w sobie składową zmienną, która jest proporcjonalna do  $\Delta R$  oraz składową stałą proporcjonalną do  $R$ .

Składowa zmienna  $\Delta R$  mierzona jest przy pomocy nanowoltomierza fazowego, który pobiera częstotliwość referencyjną z mechanicznego modulatora. Sygnał stałoprądowy również może być mierzony za pomocą nanowoltomierza fazowego. Cały układ kontrolowany jest przy pomocy komputera PC.

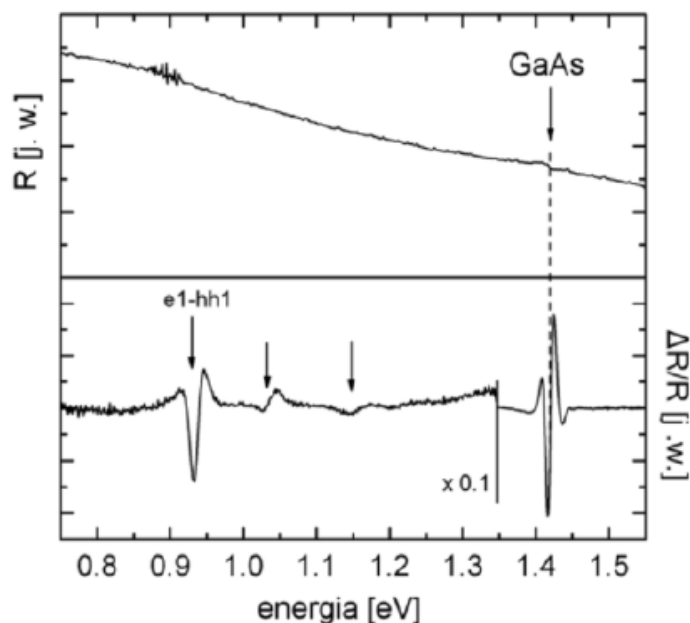


**Rysunek 3.4** Schemat układu do pomiarów fotoodbicia.

Metody te cechują się bardzo dużą czułością oraz dają możliwość wyeliminowania efektów związanych z tłem pomiarowym. Rysunek 3.5 przedstawia porównanie widm otrzymanych z pomiarów odbicia i fotoodbicia w temperaturze pokojowej.

W widmie odbicia można zaobserwować słabe przejście międzypasmowe związane z arsenkiem galu. W widmie fotoodbicia uwidoczniona została natomiast pełna struktura energetyczna. Wyraźnie widoczne jest przejście związane ze stanem podstawowym w studni kwantowej,  $e_1-hh_1$ , oraz inne przejścia związane z pozostałymi, wyższymi stanami energetycznymi (oznaczone strzałkami na rys. 3.5). Można ponadto zaobserwować rezonans związany z przejściem optycznym w podłożu GaAs. Widma uzyskane dzięki wykorzystaniu spektroskopii modulacyjnej mają kształt wąskich

rezonansów o różniczkowym charakterze. Możliwe staje się dzięki temu bardzo precyzyjne wyznaczenie energii poszczególnych przejść oraz określenie wpływu różnorodnych czynników na przejścia optyczne występujące w badanych strukturach.



Rysunek 3.5 Porównanie widm odbicia i fotoodbicia ze studni kwantowej GaInAs/GaAs.

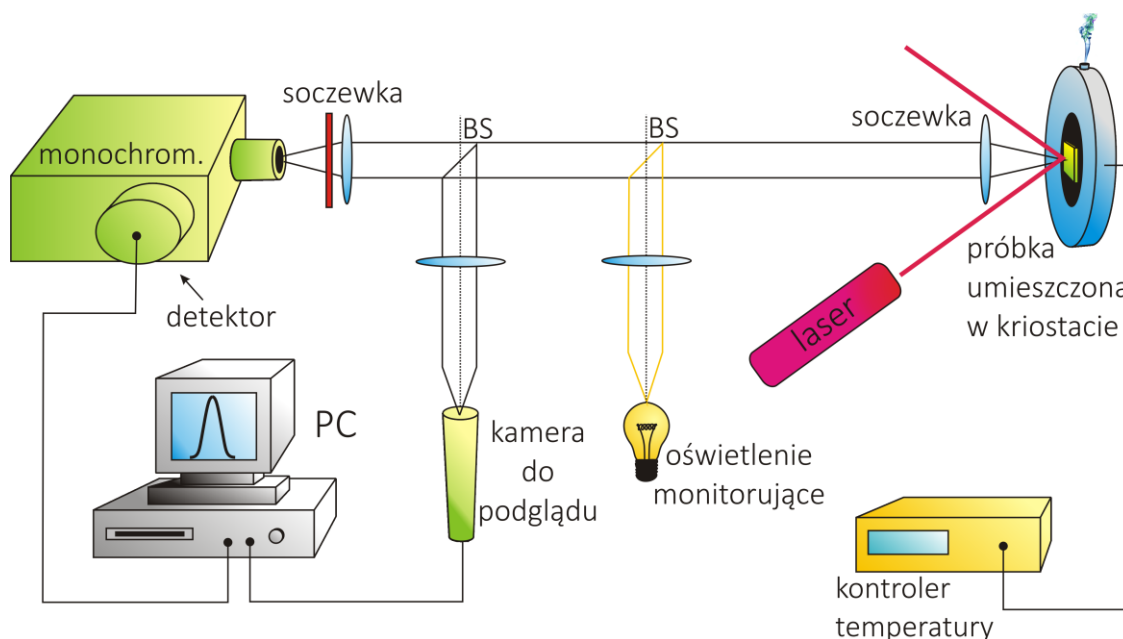
### 3.2 Fotoluminescencja oraz mikrofotoluminescencja

Spektroskopia fotoluminescencyjna ze względu na dużą czułość pomiaru jest najpowszechniej stosowaną optyczną metodą pomiarową służącą do charakteryzacji półprzewodników. Pozwala ona w krótkim czasie oszacować szerokość przerwy energetycznej oraz jakość optyczną struktury półprzewodnikowej. To z kolei pozwala określić jej przydatność przy konstrukcji diod i laserów półprzewodnikowych.

W metodzie tej badana struktura oświetlana jest przy pomocy lasera lub innego źródła światła monochromatycznego (o energii fotonów większej od szerokości przerwy wzbronionej). Wskutek absorpcji padającego światła elektrony z pasma walencyjnego wzbudzone przenoszone są do pasma przewodnictwa, pozostawiając po sobie dziury w paśmie walencyjnym. Po wytworzeniu nośników następuje proces ich termalizacji, w

wyniku którego obsadzają one najniższe wolne stany energetyczne, gdzie rekombinują promieniście lub niepromieniście. Z uwagi na fakt, że procesy termalizacji nośników są znacznie szybsze od procesów rekombinacji promienistej, pomiary fotoluminescencji z reguły dają informację na temat najniżej położonych stanów energetycznych w danej strukturze. Dlatego metoda ta nie nadaje się do badania stanów wzbudzonych w studni kwantowej.

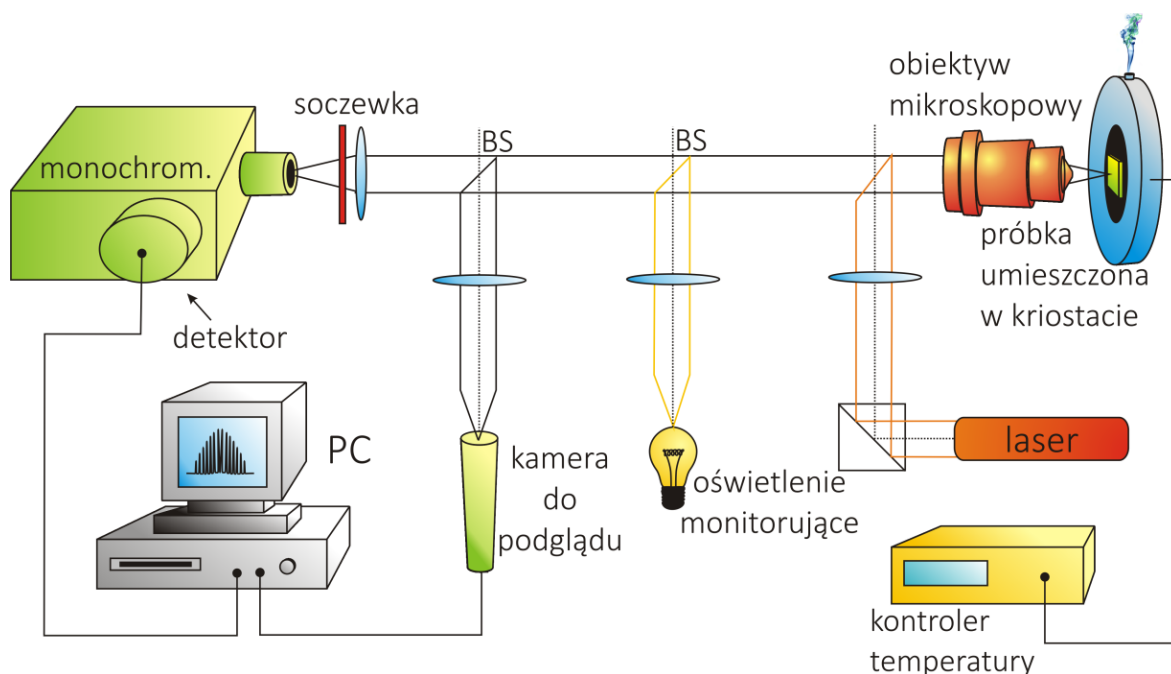
Poniżej na rysunku 3.6 przedstawiony jest typowy układ do pomiarów fotoluminescencji. Pobudzające światło z lasera skupiane jest na badanej próbce przy pomocy soczewki. W celu umożliwienia pomiarów w różnych temperaturach próbka z reguły umieszczona jest w kriostacie. Umożliwia to przeprowadzanie pomiarów w temperaturach z zakresu od 4,5 K do 300 K. Emitowane z próbki światło kierowane jest poprzez układ dwóch soczewek do monochromatora wyposażonego w kamerę CCD (ang. *Charge Coupled Device*), umożliwiającą szybki pomiar całego spektrum fotoluminescencji.



Rysunek 3.6 Schemat układu do pomiarów fotoluminescencji.

Przedstawiony powyżej układ do pomiarów fotoluminescencji jest wystarczający do badania uśrednionej emisji, a co za tym idzie podstawowej struktury energetycznej struktur półprzewodnikowych, która decyduje o właściwościach badanych systemów pod względem zastosowań w optoelektronice. Podejście takie nie pozwala jednak na

badanie emisji i subtelnych efektów związanych z pojedynczymi defektami czy lokalnymi przestrzennymi fluktuacjami potencjału. Wynika to z faktu, że w klasycznym pomiarze fotoluminescencji pobudzany jest duży obszar struktury, plamka laserowa skupiona przy użyciu soczewki ma średnicę rzędu dziesiątych części milimetra. By móc obserwować emisję związaną z pojedynczymi defektami, konieczne jest przeprowadzenie pomiarów w trybie tak zwanej mikrofotoluminescencji ( $\mu$ -PL). Podstawowym warunkiem pomiarów mikrofotoluminescencyjnych jest uzyskanie plamki laserowej o rozmiarach porównywalych z rozmiarami długości fali (poniżej 2 mikrometrów), skupionej na próbce, znajdującej się w kriostacie. W tym celu zamiast soczewki wykorzystuje się obiektyw mikroskopowy o dużej odległości roboczej. Do pomiarów przedstawionych w niniejszej pracy wykorzystany został obiektyw o odległości roboczej 20 mm, aperturze numerycznej  $N_A=0,4$  i dwudziestokrotnym powiększeniu, charakteryzujący się achromatycznością w zakresie długości fali wykorzystywanych w pomiarach (wiązka pobudzająca o długości fali 660 nm i emisja w zakresie bliskiej podczerwieni). Pozwala to na utrzymanie ogniska w tym samym punkcie zarówno dla wiązki pompującej jak i dla światła emitowanego ze struktury. Schemat układu do pomiarów mikrofotoluminescencji przedstawiony jest na rysunku 3.7.



Rysunek 3.7 Schemat układu do pomiarów fotoluminescencji.

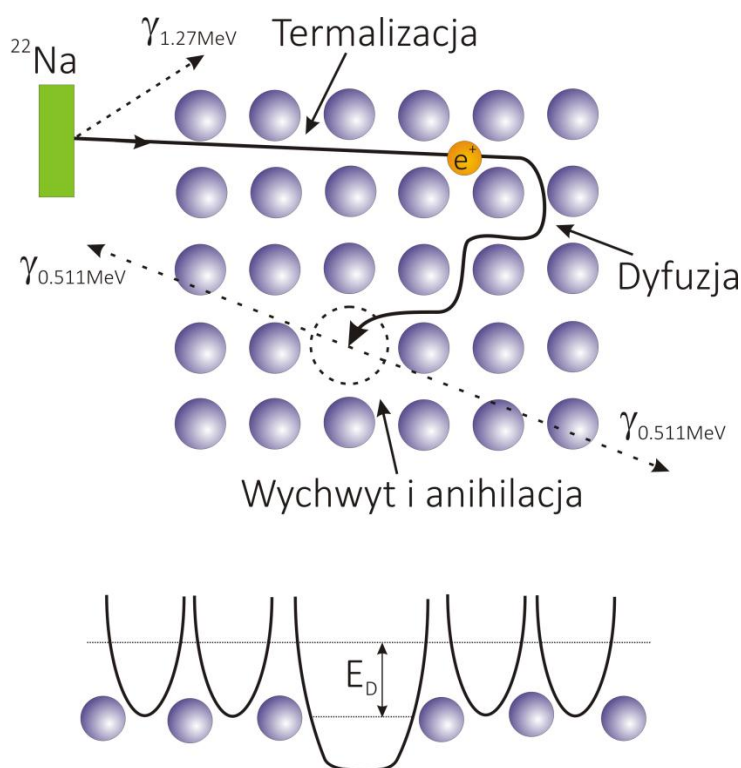
Wiązka laserowa jest wprowadzana na główną oś optyczną układu dzięki wykorzystaniu selektywnego zwierciadła, tzw. zimnego, które odbija prawie 100% światła z lasera pobudzającego, a przepuszcza prawie całkowicie światło o długościach fali powyżej 700 nm, czyli emitowane z badanych struktur. Następnie wiązka laserowa skupiana jest przez obiektyw na próbce umieszczonej w kriostacie – właśnie jego obecność wymusza stosowanie obiektywu o dużej odległości roboczej. Ten sam obiektyw zbiera również sygnał fotoluminescencyjny z próbki. Obiektyw jest umieszczony na stoliku piezoelektrycznym, który umożliwia jego bardzo precyzyjne ustawienie względem próbki, co jest konieczne w tego typu pomiarach. Następnie światło wyemitowane przez próbkę jest skupiane na szczeliny monochromatora przez soczewkę. Detektorem sygnału fotoluminescencyjnego jest chłodzona azotem kamera CCD, w której materiałem pochłaniającym jest InGaAs. Pozyskiwanie wyników i sterowanie pomiarem umożliwia podłączony do niej komputer. Na osi optycznej układu znajdują się dodatkowo dwa zwierciadła (jedno z nich jest półprzepuszczalne), umieszczone na uchylnych uchwytych, służące do oświetlenia powierzchni próbki oraz dające możliwość jej obserwacji.

### 3.3 Spektroskopia anihilacji pozytonów

Jedną z metod do badania stopnia zdefektowania materiałów o strukturze nieuporządkowanej jest metoda spektroskopii anihilacji pozytonów. Metoda PAS (ang. *positron annihilation spectroscopy*) jest szczególnie czuła na wykrywanie w materiałach defektów strukturalnych, w których pułapowany może być pozyton (defekty liniowe, luki, wolne objętości). Pozyton jest antycząstką elektronu, produkowaną w wysokoenergetycznych procesach jądrowych, takich jak konwersja energetycznego kwantu gamma na pozyton i elektron, rozpad cząstek elementarnych (np.  $\mu^+$  i  $\pi^+$ ) lub jądrowy rozpad  $\beta^+$ . Implantowany do ciała stałego pozyton po pewnym czasie napotyka elektron, ulegając anihilacji z emisją wysokoenergetycznych fotonów. W większości przypadków (około 99,7% zdarzeń) zachodzi emisja dwóch kwantów o energii bliskiej 511 keV w przeciwnych kierunkach [88]. Energia ta nie może być precyzyjnie wyznaczona, ponieważ kwanty te, zgodnie z zasadą zachowania energii, noszą w sobie

informacje o pędzie anihilującej pary w samym momencie anihilacji. Zatem detekcja anihilacyjnych kwantów dostarcza wymaganej informacji o rozkładzie pędów elektronów w środowisku, w którym znalazł się pozyton. Wynika to z faktu, że penetrujący materię dodatnio naładowany pozyton sprzęga się z otaczającymi jonami i elektronami, wytracając bardzo szybko początkową, wysoką energię kinetyczną (rzędu MeV) aż do poziomu energii drgań termicznych atomów, czyli energii rzędu kilkudziesięciu meV. Schematycznie jest to przedstawione na rys 3.8.

W praktyce oznacza to, że pęd anihilującej pary jest pędem elektronu, a pęd pozytonu może być pominięty. Czas termalizacji pozytonu jest bardzo krótki i wynosi kilka ps, a całkowity czas życia pozytonu jest znacznie dłuższy (często powyżej 100 ps). Większość czasu pozyton spędza na przypadkowym błędzeniu na zasadzie dyfuzji. Podczas tego ruchu pozyton może napotkać minimum potencjału na tyle głębokie, że zostanie w nim uwięziony. Taka jama potencjału jest obszarem o mniejszej gęstości elektronów niż jej otoczenie, zlokalizowany w niej pozyton będzie miał zatem dłuższy czas życia niż gdyby anihilował w obszarze międzywęzłowym o większej gęstości elektronów.

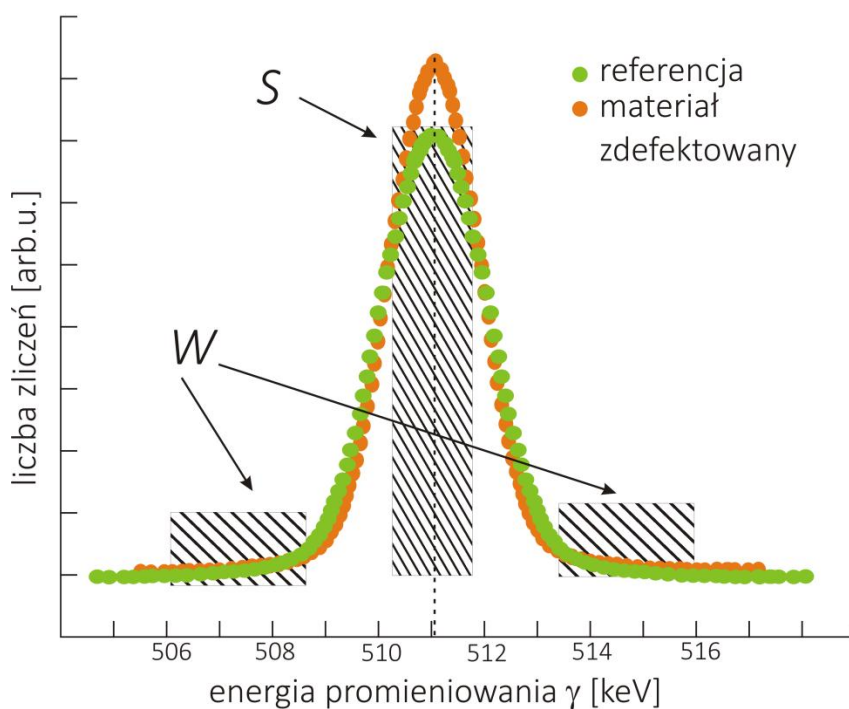


Rysunek 3.8 Procesy zachodzące w czasie życia pozytonu.



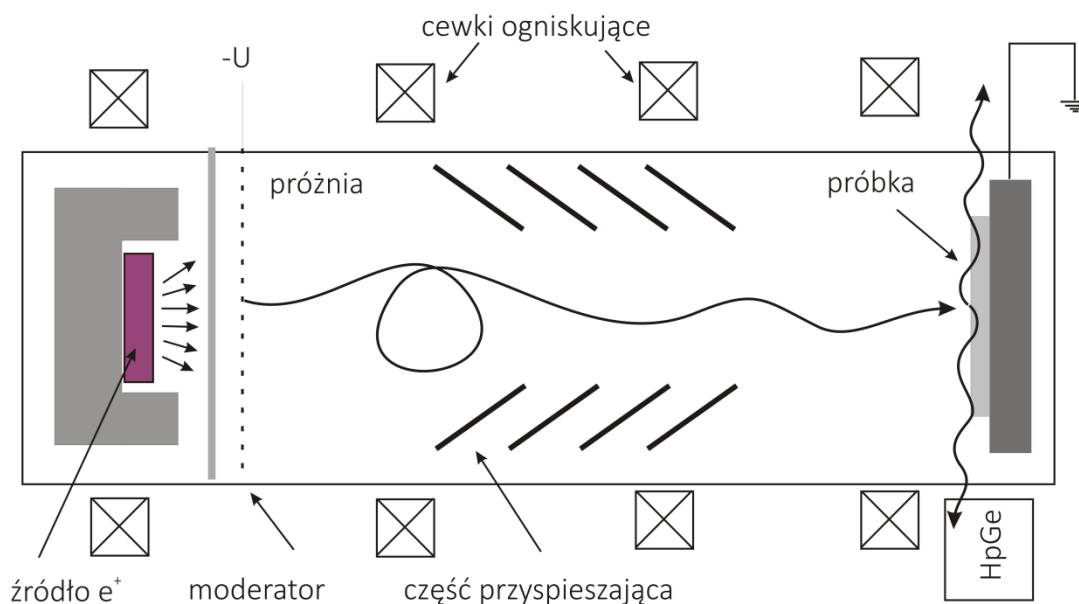
Hipoteza, według której stwierdza się, że pozyton anihiluje w obszarze o mniejszej gęstości elektronów znajduje także swoje potwierdzenie w emisji kwantów anihilacyjnych – w ich energii i pędzie. Strukturalnie takie obszary to wakansje, a więc miejsca, w których brakuje atomu w pozycji węzłowej; mogą to być także skupiska wakansji np. dwa lub trzy puste miejsca po atomach w pozycjach węzłowych. Detekcja promieniowania anihilacyjnego lub pomiary czasu życia pozytonów mogą być zatem wykorzystane do detekcji takich właśnie defektów w sieci krystalicznej. Należy podkreślić wysoką selektywność opisaną powyżej metody, albowiem pozyton oddziałując z wakansją, raz zlokalizowany, z reguły pozostaje w niej aż do momentu anihilacji. Można oszacować, że dolna granica detekcji koncentracji wakansji w sieci krystalicznej jest na poziomie  $10^{-6}$  (czyli jedna wakansja na  $10^6$  atomów). Wzrost koncentracji wakansji powyżej  $10^{-3}$  sprawia, że każdy pozyton zostaje zlokalizowany. Innymi słowy dochodzi do nasycenia.

Do badania defektów sieci krystalicznej stosuje się stosunkowo proste i dobrze poznane techniki detekcji promieniowania gamma. Aby określić koncentrację i rodzaj defektów w materiałach rozrzedzonych azotem, stosuje się metodę pomiaru poszerzenia dopplerowskiego linii anihilacyjnej czyli linii, której maksimum odpowiada energii 511 keV. W pomiarze poszerzenia dopplerowskiego otrzymuje się szeroką linię, będącą splotem rozkładu pędów pary elektron-pozyton z funkcją zdolności rozdzielczej aparatury. Przykładowa linia anihilacyjna została przedstawiona na rysunku 3.9. Linię taką analizuje się przy pomocy dwóch parametrów,  $S$  i  $W$ . Parametr  $S$  jest stosunkiem pola powierzchni pod częścią centralną linii anihilacyjnej do pola powierzchni pod całą linią i odpowiada anihilacji pozytonów z elektronami o małych pędach tzn. z elektronami walencyjnymi. Anihilacja pozytonów z elektronami walencyjnymi jest dużo bardziej prawdopodobna w obszarze wakansji niż w innych obszarach kryształu. Wakansja to brak atomu w sieci krystalicznej, a więc elektronami najbliższymi jej są te z powłok walencyjnych sąsiednich atomów. Parametr  $W$ , który jest zdefiniowany na rys 3.9, określa udział elektronów o dużych pędach, czyli elektronów z rdzenia atomowego, w anihilacji pozytonów. Porównując wartości parametrów  $S$  i  $W$ , można śledzić zmiany koncentracji wakansji w kryształach. Wartość parametru  $S$  jest większa dla materiałów o wysokiej koncentracji wakansji.



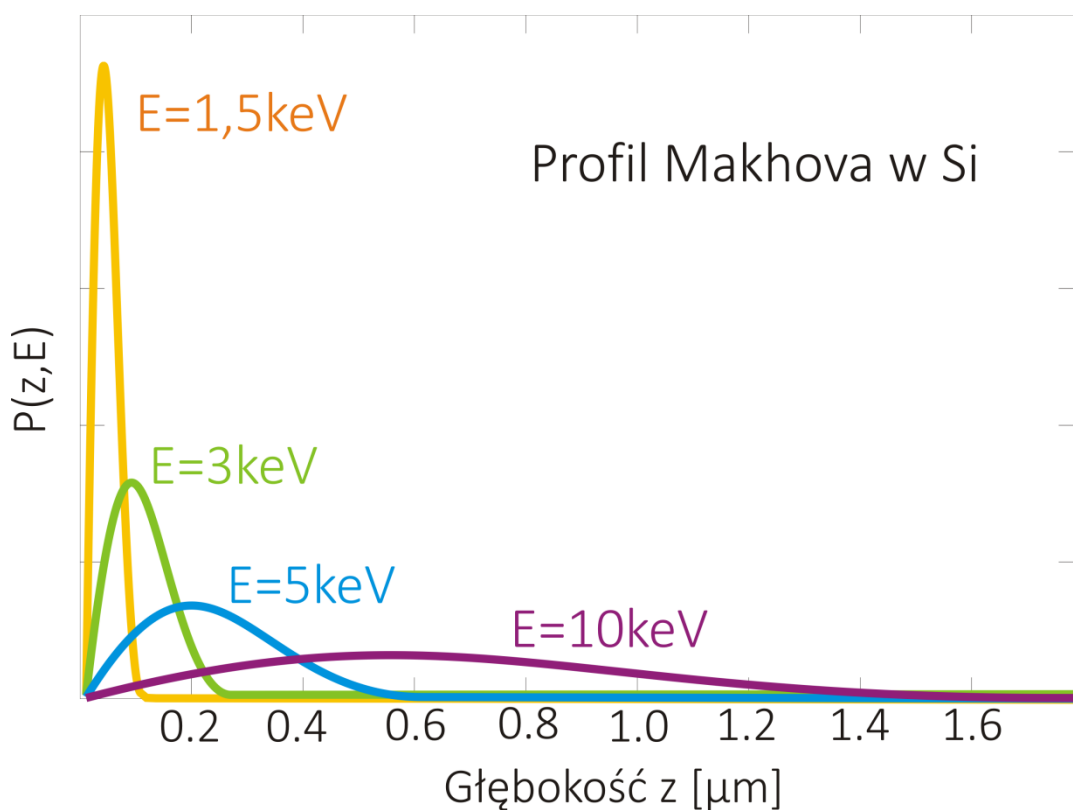
**Rysunek 3.9** Przykładowe widmo poszerzonej linii anihilacyjnej z zaznaczonymi obszarami definiującymi parametry  $S$  i  $W$ .

W przypadku badania materiałów objętościowych pozytony są bezpośrednio kierowane na próbkę, ale ich energie są na tyle wysokie, że zostają one implantowane na głębokość kilkunastu mikrometrów. W celu badania cienkich warstw lub warstw materiałów na powierzchni stosuje się metodę powolnych wiązek pozytonowych. Schemat układu pomiarowego jest przedstawiony na rysunku 3.10.



**Rysunek 3.10** Schemat układu pomiarowego do spektroskopii powolnych wiązek pozytonowych.

W metodzie tej emitowane z izotopu sodu  $^{22}\text{Na}$  pozytony spowalniane są do prędkości odpowiadających energii z zakresu od kilku do kilkunastu keV, a następnie implantowane do próbki. Spowolnienie uzyskuje się za pomocą moderatora, którym może być np. folia wolframowa. W folii tej, w procesie termalizacji, pozytony zostają spowolnione do energii termicznych. Wolfram ma ujemną pracę wyjścia dla pozytonów, zatem gdy znajdą się one wystarczająco blisko jego powierzchni, zostają usuwane z folii na zewnątrz. Pozytony opuszczające moderator mają niewielką energię. Poprzez odpowiednie przyłożenie napięcia elektrycznego można przyspieszyć je w kontrolowany sposób. W celu zogniskowania wiązki stosuje się pole magnetyczne.



**Rysunek 3.11** Przykładowy profil wnikania pozytonów w krzemie, obliczony dla czterech energii cząstek. Parametry materiałowe wykorzystane do wyznaczenia tych profili są następujące:

$$A=4,0 \mu\text{g cm}^{-2}\text{keV}^{-r}, m=2 \text{ i } r=1,6$$

W technice powolnych wiązek pozytonowych uzyskuje się strumienie pozytonów o energiach od 1 keV do około 50 keV, co umożliwia ich implantację na głębokość kilkunastu mikrometrów.

Profil wnikania pojedynczego pozytonu o zadanej energii  $E$  określony jest wzorem Makhova:

$$P(z, E) = \frac{mz^{m-1}}{z_0^m} \quad \text{gdzie } z_0 = \frac{AE^r}{\rho\Gamma\left(1 + \frac{1}{m}\right)}, \quad (3.5)$$

gdzie  $m$ ,  $r$  i  $A$  są parametrami empirycznymi, charakterystycznymi dla danego materiału,  $\rho$  jest gęstością próbki, a  $\Gamma$  jest funkcją gamma.

Wszystkie wyniki spektroskopii anihilacji pozytonów zostały pozyskane w trakcie miesięcznego stażu autorki w Aalto University w Finlandii pod opieką profesora Filipa Toumisto.

## 4 Badanie materiałów wąskoprzerwowych rozrzedzonych azotem

### 4.1 Zależność szerokości przerwy energetycznej InNAsSb od temperatury

Półprzewodniki wąskoprzerwowe cieszą się w ostatnich latach dużym zainteresowaniem ze względu na liczne potencjalne zastosowania laserów półprzewodnikowych, emitujących w zakresie średniej podczerwieni ( $2\ \mu\text{m}$  -  $8\ \mu\text{m}$ ), w których materiały te znajdują zastosowanie. Emitery promieniowania podczerwonego są wykorzystywane między innymi do wykrywania różnego rodzaju gazów, monitorowania przebiegu reakcji chemicznych, w diagnostyce medycznej czy komunikacji bezprzewodowej FSO (ang. *free space optical communication*). Z uwagi na małe rozmiary, niskie koszty produkcji, wydajność oraz możliwość bezpośredniego zasilania prądem lasery półprzewodnikowe są w wielu przypadkach najbardziej praktycznym źródłem promieniowania. Dotychczasowe konstrukcje laserów półprzewodnikowych emitujących w zakresie średniej podczerwieni były tworzone z wykorzystaniem studni kwantowych wytworzonych z materiałów InAs, InSb oraz supersieci GaAs/AlAs. Niestety wszystkie stosowane rozwiązania obarczone są pewnymi ograniczeniami. Lasery budowane na bazie studni typu I nie mogą być wykorzystywane w wyższych temperaturach ze względu na małe nieciągłości pasm oraz silne straty wewnętrzne, związane z rekombinacją Augera. Zjawisko to jest szczególnie silne w wąskoprzerwowych materiałach z typu III-V. Innym typem laserów emitujących w zakresie podczerwieni są lasery kaskadowe, które również nie są satysfakcjonujące z uwagi na swą bardzo złożoną konstrukcję. Znacząco komplikuje ona proces produkcji oraz podnosi cenę urządzeń. Dodatkowo moc emitowanej wiązki jest stosunkowo słaba. Jeszcze innym rozwiązaniem budowy obszaru aktywnego lasera są tak zwane studnie typu „W”, w których z uwagi na przestrzenną separację elektronów i dziur wydajność rekombinacji Augera jest znacząco ograniczona. Z drugiej strony jednakże separacja przestrzenna nośników obniża również wydajność rekombinacji promienistej. Należy też zwrócić uwagę na naprężenia występujące zarówno w strukturach typu I jak i typu W, związane z różnicą stałych sieciowych pomiędzy materiałem podłoża a materiałami, z których wykonane są studnie

kwantowe. Naprężenia te dodatkowo utrudniają wytwarzanie wysokiej jakości struktur. Wydaje się, że części z opisywanych wyżej problemów można uniknąć, wykorzystując materiał InAs(Sb) rozcieńczony azotem.

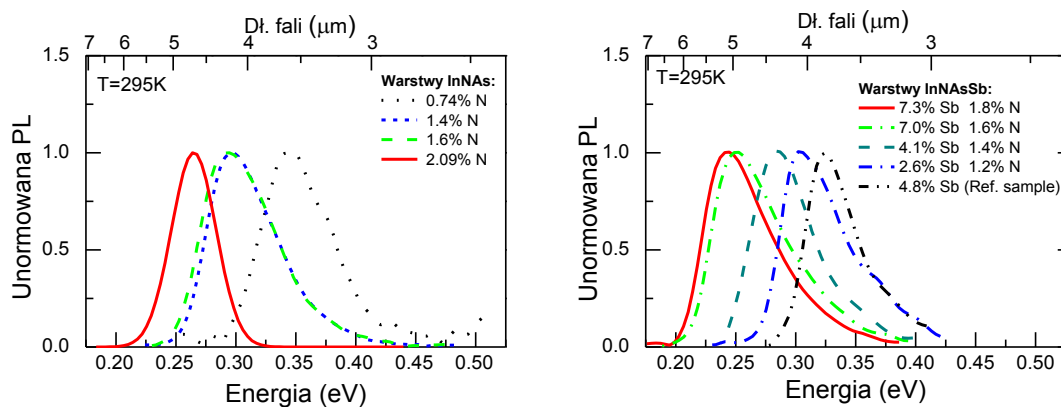
Wprowadzając azot do materiałów wąskoprzerwowych takich jak np. InAsSb (tworząc InNAsSb), zyskuje się możliwość wytwarzania materiałów o szerokości przerwy energetycznej umożliwiającej emisję w zakresie 2  $\mu\text{m}$  - 6  $\mu\text{m}$ . Kontrolując ilość wbudowanego azotu i antymonu, można uzyskać materiał dopasowany sieciowo do podłoża z InAs, cechujący się większą nieciągłością pasm niż ma to miejsce w przypadku klasycznych półprzewodników. Z tych powodów materiał InNAsSb cieszy się w ostatnim czasie rosnącym zainteresowaniem badaczy, które zaowocowało wyprodukowaniem pierwszych diod wytworzonych z tego materiału [89]. Pomimo intensywnego zainteresowania właściwości optyczne InNAsSb nie są nadal w pełni opisane w literaturze, np. nie są znane parametry Varshniego czy Bosego-Einsteina, opisujące zależności przerwy energetycznej od temperatury. Współczynniki te są szczególnie ważne w symulacjach komputerowych projektowanych urządzeń bazujących na tych materiałach.

Powszechnie wiadomo, że przerwa energetyczna półprzewodnika zmienia się znacząco wraz ze wzrostem temperatury. Istnieją dwa główne czynniki odpowiedzialne za te zmiany. Pierwszym z nich jest zmiana rozmiarów podstawowej komórki krystalicznej, co przekłada się na wielkość całki przekrycia funkcji falowych poszczególnych nośników. Drugi powód wiąże się natomiast z oddziaływaniem między elektronami a fononami (kwantami drgań sieci krystalicznej) w niedoskonałym kryształ. W celu określenia zależności szerokości przerwy energetycznej od temperatury oraz wpływu azotu i surfaktantu (którym w tym przypadku jest wspomniany już antymon) na te zależności w wąskoprzerwowych półprzewodnikach rozrzedzonych azotem przeprowadzono pomiary fotoluminescencji (PL) w funkcji temperatury oraz pomiary foteod odbicia (PR). Do pomiarów wykorzystano serie próbek z materiału InNAsSb różniących się zawartością azotu (0% - 1,8%) oraz antymonu (1,8% - 7,3%). Każda z próbek zawiera cienką warstwę o grubości 1  $\mu\text{m}$  osadzoną na podłożu z InAs. Próbkę pochodzą z Lancaster University, gdzie proces ich wzrostu był przeprowadzony metodą

epitaksji z wiązek molekularnych (ang *Molecular Beam Epitaxy*). Więcej szczegółów dotyczących procesu wytwarzania tych próbek można znaleźć w pracy [89].

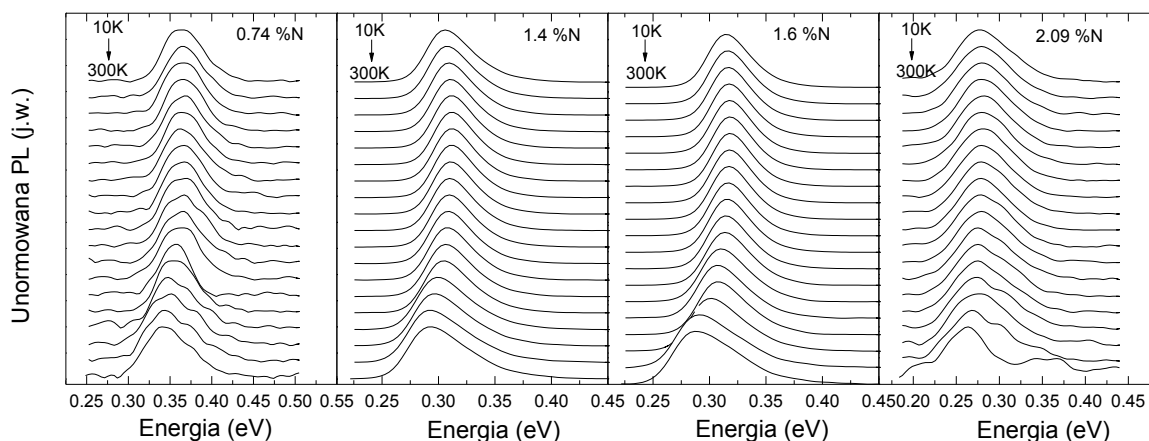
W celu scharakteryzowania struktur zastosowano dwie metody: fotoluminescencję, która jest metodą emisyjną oraz fotoodbicie, które jest techniką absorpcyjną nieczułą na defekty punktowe znajdujące się w strukturze. W obu przypadkach wykorzystano spektrometr fourierowski [90]. Jego użycie pozwoliło na pokonanie pewnych ograniczeń związanych z pomiarami przeprowadzonymi na zwykłym dyspersyjnym monochromatorze, takich jak obecność szczeliny wejściowej czy siatek dyfrakcyjnych, które znacząco osłabiają sygnał docierający do detektora. W celu pobudzenia fotoluminescencji wykorzystano laser emitujący wiązkę o długości fali równej 660 nm i gęstości mocy wynoszącej około  $30 \text{ W/cm}^2$ . Sygnał rejestrowano fotodiodą z InSb. Próbki były umieszczone w kriostacie i chłodzone helem.

Rysunek 4.4 przedstawia widma fotoluminescencji zmierzone w temperaturze pokojowej dla próbek z InNAsSb. Silna emisja w zakresie  $4 \mu\text{m} - 5,5 \mu\text{m}$  świadczy o wysokiej jakości badanych próbek, co dobrze rokuje w kontekście wytwarzania przyrządów optoelektronicznych działających w zakresie średniej podczerwieni.

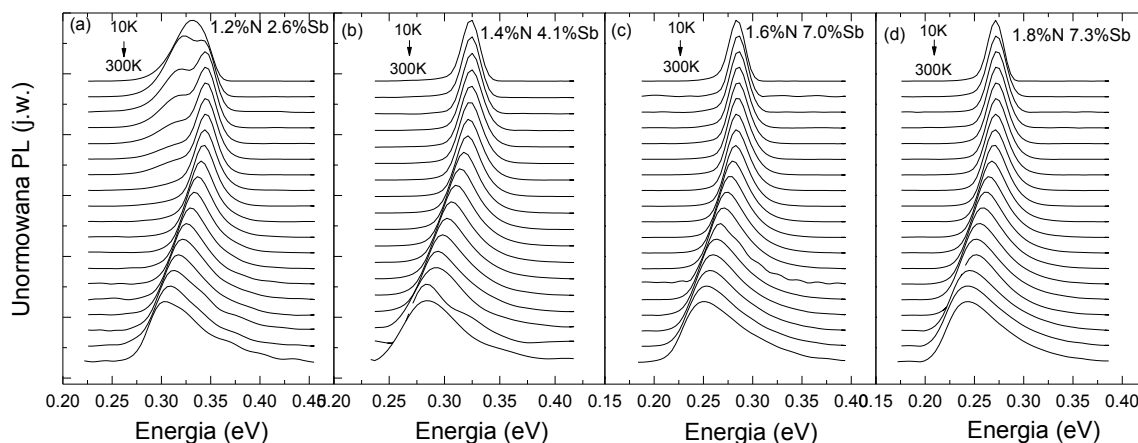


**Rysunek 4.4** Widma fotoluminescencji zmierzone w temperaturze pokojowej dla próbek InNAs oraz InNAsSb z różnymi koncentracjami azotu i antymonu.

Rysunki 4.5 oraz 4.6 przedstawiają unormowane widma fotoluminescencji zmierzone w zakresie temperatur od 20 K do 300 K otrzymane odpowiednio dla materiału InNAs (z różnymi zawartościami azotu) oraz InNAsSb (z różnymi zawartościami zarówno azotu jak i antymonu).



**Rysunek 4.5** Widma fotoluminescencji zmierzone w funkcji temperatury dla próbek InNAs z różnymi wartościami koncentracji azotu.

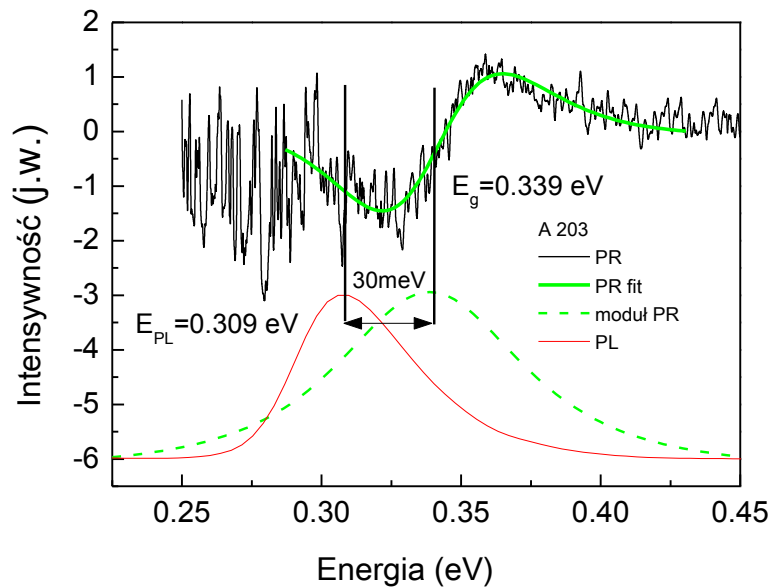


**Rysunek 4.6** Widma fotoluminescencji zmierzone w funkcji temperatury dla próbek InNAsSb z różnymi wartościami koncentracji azotu i antymonu.

W przypadku idealnego kryształu szerokości przerwy energetycznej wyznaczone z PR oraz z PL powinny się pokrywać w niskiej temperaturze. Gdy mamy do czynienia z realnym kryształem, bardzo często te wartości nie pokrywają się. Różnica między nimi niesie z sobą istotne informacje o jakości badanego materiału. Rysunek 4.7 przedstawia widmo fotoodbicia (czarna linia) oraz widmo fotoluminescencji (czerwona linia) otrzymane w temperaturze 10 K dla jednej z próbek. W celu wyznaczenia szerokości przerwy energetycznej z widma PR została zastosowana standardowa procedura dopasowywania krzywej rezonansowej (procedura wyznaczania szerokości przerwy energetycznej z pomiarów PR została opisana wcześniej). Zieloną przerywaną linią, jest



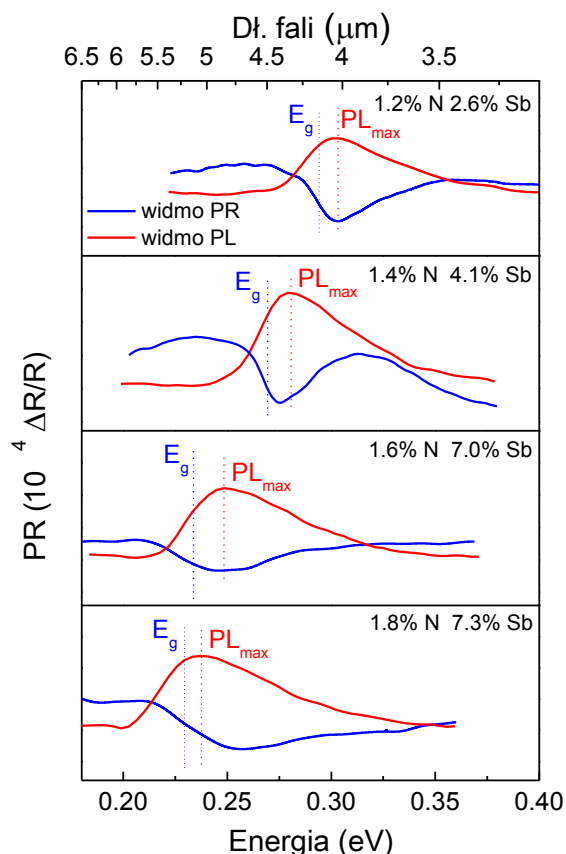
oznaczony moduł krzywej rezonansu fotoodbiciowego. Można zauważyć, że w niskiej temperaturze maksimum fotoluminescencji leży około 30 meV poniżej przerwy energetycznej. Jest to dobrze znane zjawisko (przesunięcie Stokesa [53]) w przypadku materiałów rozrzedzonych azotem bazujących na GaAs i świadczy o tym, że w niskiej temperaturze nośniki/ekscytony są lokalizowane przez minima potencjału (defekty punktowe lub fluktuacje składu w materiale), które są w tych warunkach centrami rekombinacji promienistej. Wraz ze wzrostem temperatury następuje rozerwanie ekscytonu a minima potencjału zachowują się jak centra rekombinacji niepromienistej i różnica między maksimum fotoluminescencji a przerwą energetyczną zmniejsza się, aż do otrzymania tylko emisji międzypasmowej.



**Rysunek 4.7** Porównanie widm fotoodbicia (czarna linia) oraz fotoluminescencji (czerwona linia) zmierzonych w temperaturze 20 K. Liniją zieloną zaznaczono dopasowanie krzywej teoretycznej do rezonansu fotoodbiciowego, zielona przerywana linia to moduł rezonansu.

Porównanie widm PL i PR (przedstawione na rysunku 4.8) w wyższych temperaturach (> 150 K, maksimum piku fotoluminescencji leży energetycznie powyżej energii przerwy energetycznej wyznaczonej z widma PR) oraz sam kształt widma fotoluminescencji w wysokich temperaturach wskazują, że w przypadku materiałów wąskoprzerwowych, jakimi są InNAsSb oraz InNAs bardzo ważny jest efekt emisji nośników z wektorem falowym  $k$  znacząco różnym od zera. Efekty te (różnica między PL i PR oraz asymetria widma) nie są obserwowane w przypadku materiału GaAs z azotem,

ponieważ przerwa energetyczna w tym materiale jest dużo szersza. Zachowanie takie jest ponadto często spotykane w wąskoprzerwowych półprzewodnikach, w których stosunek masy efektywnej dziury do masy efektywnej elektronu jest większy (dla InAs  $\frac{m_h}{m_e} \sim 17$ ) niż w półprzewodnikach bazujących na GaAs ( $\frac{m_h}{m_e} \sim 7$ ).



**Rysunek 4.8** Porównanie widm fotoluminescencji oraz fotoodciana w temperaturze pokojowej wraz z zaznaczonymi położeniami przerwy energetycznej oraz maksimum fotoluminescencji.

Biorąc pod uwagę te dwa zjawiska, tj. lokalizację nośników w niskiej temperaturze oraz emisję nośników z  $k$  różnym od zera w wyższych temperaturach, wyznaczenie wartości przerwy energetycznej dla tych materiałów nie jest zadaniem trywialnym, ponieważ jedno z tych zjawisk przesunęło widmo PL w kierunku niższych energii, a drugie w kierunku energii wyższych. W konsekwencji energia maksimum PL nie może być wykorzystywana bezpośrednio do wyznaczenia zależności szerokości przerwy energetycznej od temperatury, jak czyni się w przypadku innych materiałów. Chcąc wyznaczyć szerokość przerwy energetycznej należy dopasować do widma krzywą uwzględniającą zarówno emisję ze zlokalizowanych nośników (ogony Urbacha) jak i

emisję z gorących nośników. Do opisu kształtu fotoluminescencji zastosowano następującą formułę, uwzględniającą rekombinację swobodnych i zlokalizowanych nośników:

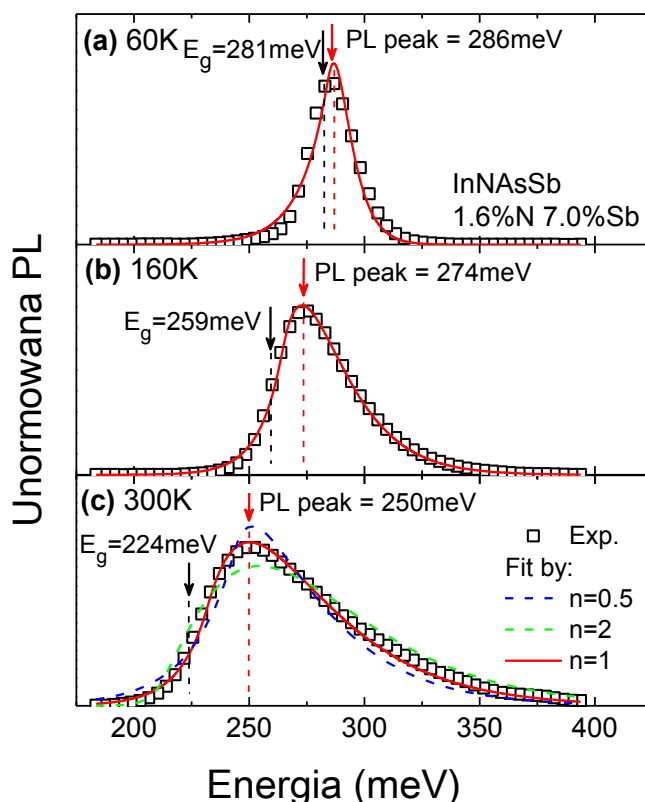
$$I_{PL}(E < E_{cr}) = AK \exp\left(\frac{\sigma}{k_B T}(E - E_{cr})\right) \exp(-(E - E_g)/k_B T), \quad (4.1)$$

$$I_{PL}(E \geq E_{cr}) = A(E - E_g)^n \exp(-(E - E_g)/k_B T), \quad (4.2)$$

gdzie  $A$  jest współczynnikiem skalowania,  $E_{cr}$  jest energią zszycia powyższych wzorów,  $E_g$  jest szerokością przerwy energetycznej w danej temperaturze  $T$ ,  $k_B$  jest stałą Boltzmann,  $K$  jest parametrem, który ma zapewnić ciągłość widma na zszyciu dwóch wzorów,  $\sigma$  jest fenomenologicznym parametrem opisującym rozkład stanów lokalizujących poniżej przerwy energetycznej. Parametr  $n$  może się zmieniać w zakresie od 0,5 do 2, przy czym  $n = 0,5$  odpowiada sytuacji, w której musi być spełniona zasada zachowania wektora falowego rekombinujących elektronu i dziury. Zasada zachowania wektora falowego może być w pewnych okolicznościach łamana. Przykładem jest wystąpienie wysokiej koncentracji nośników (spowodowanej wąską przerwą energetyczną lub wysoką intensywnością wiązki wzbudzającej), która powoduje rozpraszanie typu nośnik-nośnik. Do złamania tej reguły może dojść także za sprawą rozpraszania na nieuporządkowanej strukturze krystalicznej, spowodowanego niedopasowaniem sieciowym, wysokim współczynnikiem niemieszalności oraz dużą koncentracją defektów punktowych. Sytuacji, w której wszystkie nośniki mogą rekombinować bez zachowania wektora falowego odpowiada wartość parametru  $n = 2$  [91].

Przykładowe dopasowania krzywych teoretycznych do widm PL dla trzech różnych temperatur są pokazane na rysunku 4.9. Zastosowanie powyższej formuły ze skrajnymi wartościami parametru  $n$ ,  $n = 0,5$  oraz  $n = 2$ , nie pozwoliło na odwzorowanie danych eksperymentalnych z satysfakcjonującą zgodnością w pełnym zakresie temperatur. Można to zauważyć na wykresie 4.9 (c), gdzie odpowiednie krzywe teoretyczne naniesiono odpowiednio zieloną i niebieską linią przerywaną). Ze względu na to można przypuszczać, że w przypadku rozważanych materiałów mamy do czynienia

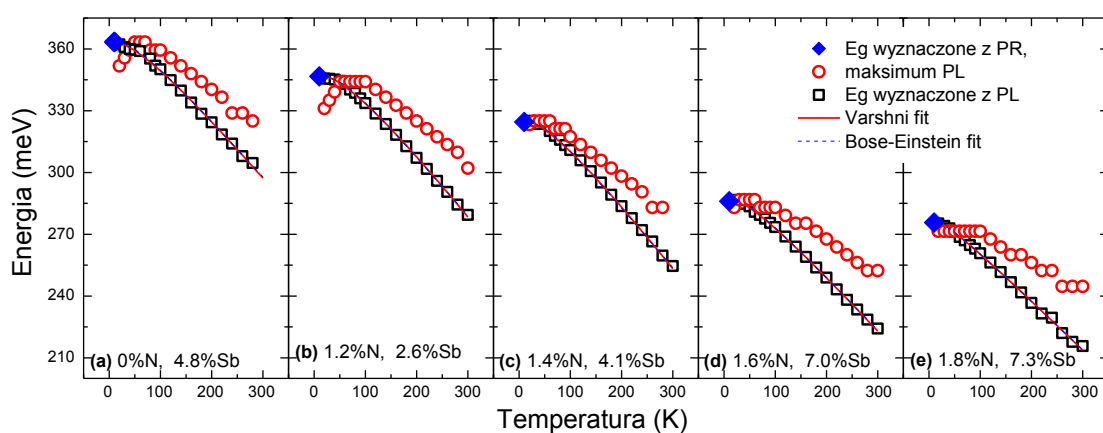
z sytuacją pośrednią między przejściami z całkowitym zachowaniem wektora falowego, a procesami, w których reguła ta jest całkowicie łamana. Aby jedna formuła dopasowująca mogła być zastosowana w całym zakresie temperatur, należało przyjąć wartość  $n = 1$ . W celu zachowania jej ciągłości w pełnym zakresie energii parametry  $K$  oraz  $E_{cr}$  powinny być równe odpowiednio  $k_B T / \sigma$  oraz  $E_g + k_B T / \sigma$ .



**Rysunek 4.9** Widma fotoluminescencji z próbki InNAsSb dla różnych temperatur wraz z dopasowanymi do nich krzywymi teoretycznymi.

Na rysunku tym, strzałkami koloru czerwonego, zaznaczone są maksima widm fotoluminescencji, strzałki czarne wskazują położenie szerokości przerwy wzbronionej na skali energii, wyznaczone z procedury dopasowania krzywej teoretycznej. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem temperatury rozbieżności pomiędzy energią maksimum fotoluminescencji, a realną szerokością przerwy energetycznej rosną. Zależności szerokości przerwy energetycznej od temperatury oraz położenia maksimum fotoluminescencji od temperatury przedstawione są na rysunku 4.10. Na wykresie tym widoczny jest złożony charakter temperaturowej zależności maksimum

fotoluminescencji od temperatury. W niskiej temperaturze widoczny jest efekt lokalizacji nośników, podczas gdy w wysokiej temperaturze objawia się efekt fotoluminescencji z nośników z  $k \neq 0$ . Dodatkowo na wykresie naniesione są szerokości przerwy energetycznej, wyznaczone w temperaturze 10 K poprzez analizę widma fotoodbicia. Zaznaczono je za pomocą niebieskich rombów. Wyznaczona przy pomocy opisanej analizy widm fotoluminescencji szerokość przerwy energetycznej zgadza się z tą wyznaczoną z widm fotoodbicia. Na podstawie danych przedstawionych na wykresach można wysnuć wniosek, że w przypadku badanych materiałów szerokość przerwy energetycznej nie może być oszacowana wprost z położenia maksimum widma fotoluminescencji.



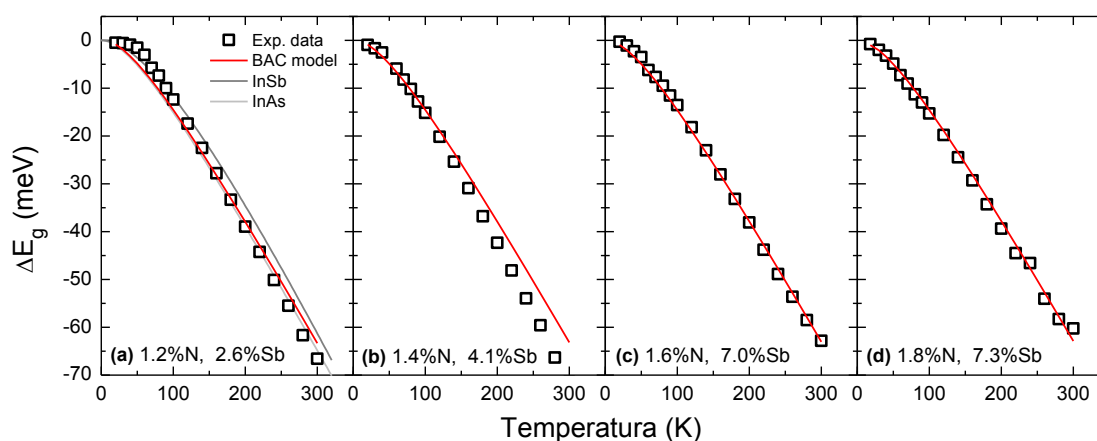
**Rysunek 4.10** Zależności szerokości przerwy energetycznej oraz położenia maksimum fotoluminescencji od temperatury dla próbek InNAsSb

Do zmierzonych zależności szerokości przerwy energetycznej od temperatury zostały dopasowane zależności Varshniego zgodnie ze wzorem 2.8. Do danych dopasowano także zależność Bosego-Einsteina opisaną wzorem 2.9. Parametry otrzymane w wyniku zastosowania procedury dopasowania zostały zaprezentowane w tabeli 4.1. Podano też wartości tych parametrów dla czystych półprzewodników InAs oraz InSb. Parametry wyznaczone dla materiału InNAsSb przyjmują wartości leżące między wartościami charakterystycznymi dla materiałów InAs i InSb.

**Tabla 4.1** Wartość parametrów z zależności Varshniego oraz Bosego-Einsteina dla badanych warstw. Dodatkowo zamieszczone są ich wartości dla czystych materiałów InAs i InSb.

Skład próbki	$E_0(0)$ [eV]	$\alpha$ [meV/K]	$\beta$ [K]	$E_0(0)$ [eV]	$a_B$ [meV]	$\Theta_B$ [K]
0% N, 4,8% Sb	0,364	0,299	103	0,362	19	143
1,2%N 2,6% Sb	0,348	0,327	123	0,345	22	154
1,4%N, 4,1% Sb	0,326	0,328	106	0,325	20	138
1,6% N 7,0% Sb	0,288	0,275	80	0,286	15	120
1,8% N 7,3% Sb	0,277	0,243	45	0,275	10	85
InAs [17]	0,417	0,276	93			
InSb [17]	0,235	0,32	170			

Eksperymentalnie zbadane zmniejszanie się szerokości przerwy energetycznej wraz ze wzrostem temperatury zostało również porównane z przewidywaniami modelu nieprzecinających się pasm, który jest najczęściej stosowanym modelem do opisu struktury pasmowej półprzewodników typu AIII-BV rozrzedzonych azotem. Wyniki tego porównania zaprezentowane są na rysunku 4.11.



**Rysunek 4.11** Redukcja szerokości przerwy energetycznej w przedziale 10 K - 300 K dla próbek zawierających azot (kwadraty) wraz z przewidywaniami teoretycznymi wynikającymi z modelu nieprzecinających się pasm (czerwona linia). Szare linie odpowiadają redukcji szerokości przerw energetycznych InAs i InSb.

Dla wszystkich próbek z dodatkiem azotu całkowita zmiana szerokości przerwy energetycznej między temperaturą 0 K a 300 K wynosi około 65 meV. Wartość ta jest zbliżona do wielkości zmian obserwowanych w materiałach InAs i InSb, które wynoszą odpowiednio 66 meV i 62 meV. Szare linie na rysunku 4.11 (a) odpowiadają zależnościom zmiany szerokości przerwy energetycznej od temperatury w InAs oraz InSb. Można zauważyć, że w przypadku materiałów wąskoprzerwowych nie występuje efekt redukcji temperaturowej zależności szerokości przerwy energetycznej, który cechuje materiały Ga(In)NAs [29]. W przypadku Ga(In)NAs wprowadzenie około 1% azotu do materiału GaAs powoduje około 40% redukcję temperaturowej zależności przerwy energetycznej. Występowanie tak silnej zmiany tej zależności w Ga(In)NAs oraz jego brak w materiale InNAsSb mogą być wytłumaczone w ramach modelu nieprzecinających się pasm. Temperaturowe zmiany przerwy energetycznej zostały obliczone na podstawie poniższego wzoru:

$$E_- = \frac{1}{2} \left( E_N + E_M - \sqrt{(E_N - E_M)^2 + 4V_{MN}^2} \right),$$

z wartościami parametrów zawartymi w pracy [35]. Wynoszą one odpowiednio  $E_N = 1,36 \text{ eV} - 2,00x$ ,  $E_M = E_M^{\text{InAs}}(T) - 1,30x$ , a  $V_{MN} = 1,30 \text{ eV}$  ( $x$  w tych zależnościach jest koncentracją azotu w materiale). W obliczeniach, których wyniki zaprezentowano na rysunku 4.11 nie wzięto pod uwagę obecności kilku procentów antymonu w badanych strukturach i przyjęto, że zależność szerokości przerwy energetycznej macierzystego półprzewodnika od temperatury jest zgodna z tą dla InNAs. Wyniki obliczeń przedstawione są na rysunku 4.11 w postaci czerwonych linii. Bardzo dobra zgodność przewidywań teoretycznych z wynikami eksperymentalnymi świadczy o tym, że w materiale InNAsSb temperaturowe zmiany przerwy energetycznej nie są tak silnie zaburzone obecnością azotu jak w Ga(In)NAs. Efekt ten jest wynikiem dużej różnicy energii między poziomem azotowym,  $E_N$ , a krawędzią pasma przewodnictwa kryształu macierzystego,  $E_M$ , w tym materiale, które są oddalone od siebie o około 0,9 eV w niskiej temperaturze i o około 1 eV w temperaturze pokojowej. W przypadku materiału GaNAs różnica ta jest znacznie mniejsza (około 0,14 eV w  $T = 0 \text{ K}$  i około 0,24 eV w pokojowej temperaturze).

W rozdziale tym został zaprezentowany wpływ lokalizacji (w niskiej temperaturze) oraz emisji nośników z  $k \neq 0$  (w temperaturze powyżej 80 K) na położenie maksimum widma fotoluminescencji materiału InNAsSb. W celu wyznaczenia szerokości przerwy energetycznej oraz jej zależności od temperatury z widm PL została zastosowana teoretyczna formuła uwzględniająca efekt lokalizacji oraz emisji z gorących nośników. Wyznaczone wartości parametrów zależności Varshniego i Bose-Einsteina są bardzo zbliżone do wartości charakterystycznych dla InAs oraz InSb. Niewielka różnica zależności przerwy energetycznej materiału InNAsSb od temperatury (w porównaniu do materiału wolnego od azotu) może być wytłumaczona w ramach modelu nieprzecinających się pasm.

## 4.2 Wpływ azotu i antymonu na strukturę pasmową materiału InNAsSb

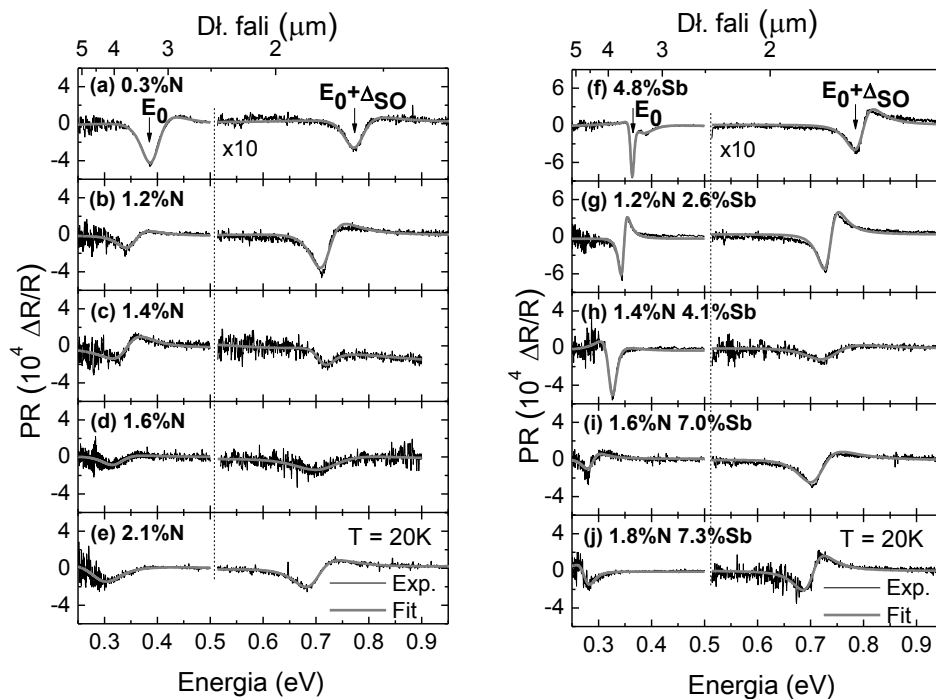
Kluczowe parametry wąskoprzerwowych materiałów rozrzedzonych azotem, takie jak jednoczesna redukcja stałej sieciowej i szerokości przerwy energetycznej, czy nieparaboliczność pasma przewodnictwa tłumaczone są w ramach modelu nieprzecinających się pasm. W myśl jego założeń zarówno redukcja szerokości przerwy energetycznej jak i nieparaboliczność pasma przewodnictwa są wynikiem oddziaływania poziomu azotowego tylko z pasmem przewodnictwa. Zmniejszenie szerokości przerwy energetycznej związane jest z obniżeniem pasma przewodnictwa. Model zakłada brak wpływu azotu na pasmo walencyjne, a tym samym brak jakiegokolwiek zmiany w różnicy energii między krawędzią pasma walencyjnego a pasmem odszczepionym,  $\Delta_{SO}$ . Z drugiej strony wartość tego odszczepienia dla kubicznego InN wynosi około 5 meV [20], co jest wartością o dwa rzędy wielkości mniejszą niż energia odszczepienia dla InAs (410 meV). Z tego też powodu wydaje się być bardzo interesującą weryfikacją założenia o braku wpływu azotu na położenie pasma odszczepionego względem pasma walencyjnego. O ile w przypadku materiałów z dodatkiem azotu oczekuje się braku wpływu tego ostatniego na pasmo walencyjne, o tyle w sytuacji materiałów z antymonem przewiduje się silne oddziaływanie poziomu antymonowego z pasmem walencyjnym [92]–[94]. Znajomość wartości energii odszczepienia jest szczególnie ważna w kontekście procesów Augera, których intensywność zależy od stosunku energii  $\Delta_{SO}/E_0$ .



W przypadku materiałów wąskoprzerwowych procesy Augera są głównym źródłem rekombinacji niepromienistej w danym materiale. W związku z tym niezwykle istotne jest eksperymentalne zbadanie odległości między krawędzią pasma walencyjnego a odszczepieniem spinowo-orbitalnym  $\Delta_{SO}$ .

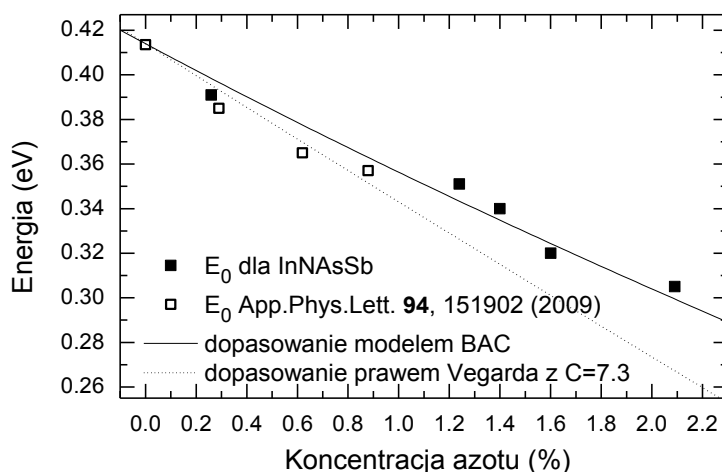
W celu wyznaczenia wartości:  $\Delta_{SO}$ , podstawowej przerwy energetycznej,  $E_0$ , oraz różnicy między pasmem przewodnictwa a pasmem walencyjnym,  $E_0 + \Delta_{SO}$ , wykorzystano opisaną wcześniej spektroskopię fotodociową (PR) w jasnej konfiguracji.

Rysunek 4.12 przedstawia widma fotodocięcia zmierzone w temperaturze 20 K w przedziale energii od 0,25 eV – 1,0 eV. W przedziale tym widoczne są dwa przejścia optyczne. Jedno z nich (o niższej energii) jest związane z podstawową przerwą energetyczną  $E_0$ , drugie natomiast odpowiada przejściu między odszczepieniem spinowo-orbitalnym, a pasmem przewodnictwa  $E_0 + \Delta_{SO}$ .



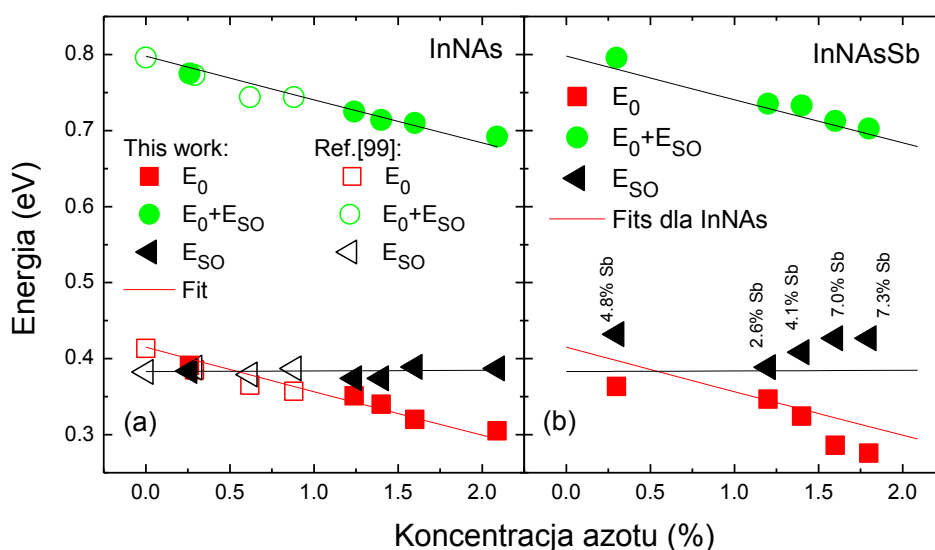
**Rysunek 4.12** Widma fotodocięcia dla warstw InNAs (a)-(e) oraz InNAsSb (f)-(j) zmierzone w temperaturze 20 K.

Można zauważyć, że dla obydwu serii próbek zarówno przejście podstawowe jak i związane z pasmem odszczepionym przesuwać się ku czerwieni wraz ze wzrostem koncentracji azotu.



Rysunek 4.13 Wartości szerokości przerwy energetycznej w zależności od koncentracji atomów azotu.

Zmiany te są ponadto zgodne z przewidywaniami z modelu nieprzecinających się pasm, co zostało zaprezentowane na rysunku 4.13. Energie przejść  $E_0$  oraz  $E_0 + \Delta_{SO}$  wyznaczone z widma fotoodbicia za pomocą zależności Aspnesa [87], która została

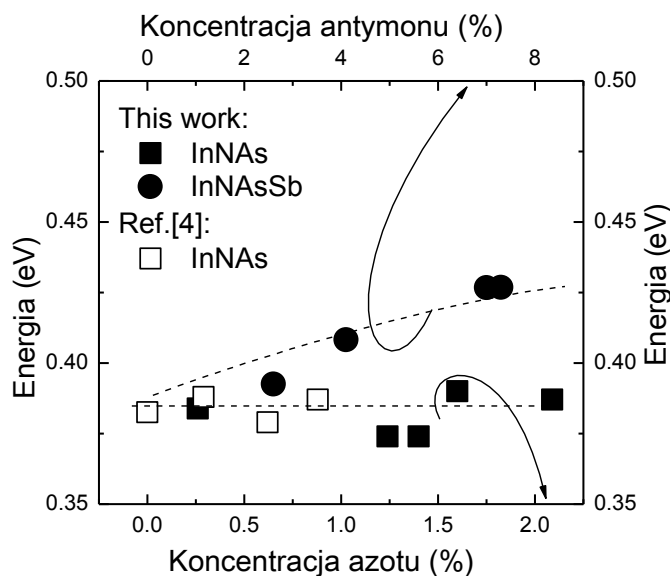


Rysunek 4.14 Wartości energii  $E_0$  (czerwone kwadraty) i  $E_0 + \Delta_{SO}$  (zielone koła) dla różnych wartości koncentracji azotu w materiałach InNAs (a) i InNAsSb (b) otrzymane z analizy widm PR; czarne trójkątne punkty odpowiadają wartościom odszczepienia  $\Delta_{SO}$ . Puste figury oznaczają dane zaczerpnięte z literatury [99].

przytoczona w rozdziale 3. oraz obliczona energia  $\Delta_{SO}$  (wyznaczona jako różnica energii przejść optycznych  $E_0 + \Delta_{SO} - E_0$ ) dla materiału InNAs przedstawione są na rysunku 4.14 (a).

Na wykresie umieszczono dodatkowo dane uzyskane dla warstw InNAs z inną koncentracją azotu (otwarte punkty) [95]. Analiza wykresu 4.14 (a) pozwala stwierdzić, że w przypadku materiału InNAs zmianom wskutek rozcieńczenia azotem ulega tylko szerokość przerwy energetycznej (około 50 - 60 meV na 1% N), natomiast wartość odszczepienia spinowo-orbitalnego nie zmienia się. Jest to zgodne z założeniami modelu nieprzecinających się pasm.

Z danych zawartych na wykresie wynika, że w przypadku materiału InNAs odszczepienie spinowo-orbitalne jest większe niż szerokość przerwy energetycznej materiału, gdy zawartość azotu jest większa niż 0,5%. Jest to efekt bardzo korzystny w kontekście przeciwdziałania procesom rekombinacji Augera. Rysunek 4.14 (b) przedstawia analogiczną analizę dla materiału InNAsSb. Linie ciągłe naniesione na wykres są zaczerpnięte z rysunku 4.14 (a). Każde odstępstwo od linii można w tym przypadku kojarzyć z obecnością atomów antymonu. Odchylenie takie jest widoczne w przypadku przejść  $E_0$  oraz  $\Delta_{SO}$ . Szerokość przerwy energetycznej zmniejsza się przy jednoczesnym zwiększeniu wartości odszczepienia spinowo-orbitalnego. Sugeruje to, że obecność antymonu powoduje dodatkowe zmniejszenie szerokości przerwy energetycznej za sprawą modyfikacji pasma walencyjnego. Obserwacja ta jest zgodna z wcześniej otrzymanymi wynikami dla materiałów GaNAsSb oraz GaInNAsSb [92]–[94]. W przypadku próbek zawierających antymon wartość  $\Delta_{SO}$  jest zawsze większa niż szerokość podstawowej przerwy energetycznej  $E_0$ . Jest to związane z jednoczesnym wprowadzeniem do materiału atomów azotu, który zmniejsza wartość  $E_0$  i antymonu, który zwiększa energię  $\Delta_{SO}$ . Antymon także zmniejsza szerokość przerwy energetycznej, ale redukcja ta jest znacznie słabsza (około 5 meV na 1% Sb) [96] niż zmiany wywołane dodaniem azotu (około 50 – 60 meV na 1% azotu). Wpływ azotu i antymonu na wartość odszczepienia  $\Delta_{SO}$  dla materiałów InNAs oraz InNAsSb podsumowano na rysunku 4.15. Dane pozwalają stwierdzić, że azot nie wpływa na położenie pasma odszczepionego, podczas gdy wzrost koncentracji antymonu skutkuje systematycznym wzrostem wartości  $\Delta_{SO}$ . Niezależny wpływ azotu i antymonu na odpowiednio pasmo przewodnictwa i pasmo walencyjne daje dodatkowe stopnie swobody przy projektowaniu obszarów czynnych wytwarzanych z opisywanych materiałów.



**Rysunek 4.15** Wartości energii odszczepienia spinowo-orbitalnego w materiałach InNAs (kwadraty) oraz InNAsSb (koła) wykreślone w zależności od koncentracji azotu i antymonu. Puste kwadraty oznaczają dane zaczerpnięte z literatury [99].

Dodanie azotu i antymonu do materiału InAs pozwala nie tylko ograniczyć procesy rekombinacji Augera, ale również (przy odpowiednim doborze ich koncentracji) zmieniać rodzaj naprężenia obecnego w warstwach czy studniach kwantowych (osadzonych na podłożu z InAs) ze ściskającego na rozciągające. Cecha ta jest szczególnie ważna z punktu widzenia zastosowań tych materiałów w laserach półprzewodnikowych, w których polaryzacja emitowanego światła zależy od podstawowego przejścia energetycznego. Polaryzacja TE obserwowana jest przy przejściu między pasmem przewodnictwa a poziomem ciężkodziurowym, podczas gdy polaryzacja TM występuje przy przejściu z pasma przewodnictwa do poziomu dziur lekkich. Ponadto w materiale InNAs potencjał wiążący studni kwantowej jest niewielki, co powoduje w wyższych temperaturach ucieczkę dziur do barier. Antymon wprowadzony do struktury pogłębia ten potencjał, przeciwdziałając temu zjawisku.

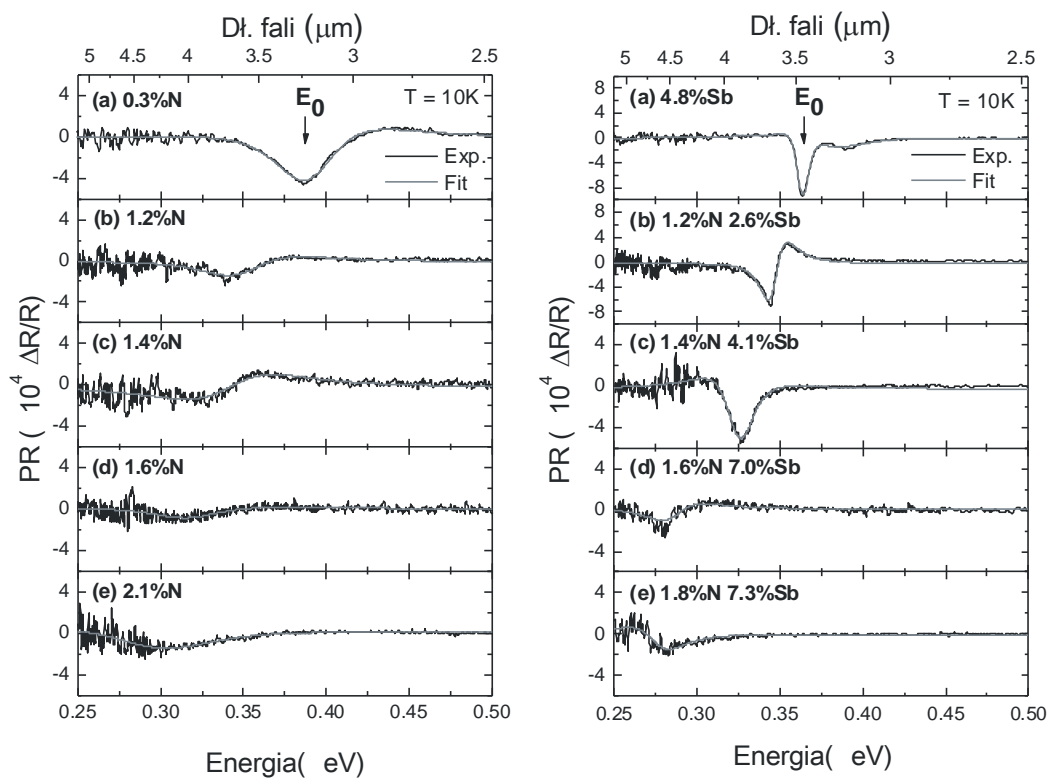
W rozdziale tym, bazując na pomiarach fotoodbicia, wykazano, że azot wpływa na pasmo przewodnictwa, nie zaburzając pasma walencyjnego. Antymon z kolei wpływa głównie na pasmo walencyjne. Zmniejszenie szerokości podstawowej przerwy energetycznej jest spowodowane obecnością zarówno azotu jak i antymonu, jednak wpływ antymonu jest dużo mniejszy niż azotu. Wprowadzając do materiału

jednocześnie azot i antymon, można stworzyć materiał, w którym  $\Delta_{SO} > E_0$ . Fakt ten może być bardzo korzystny w kontekście tworzenia przyrządów optoelektronicznych pracujących w zakresie średniej podczerwieni.

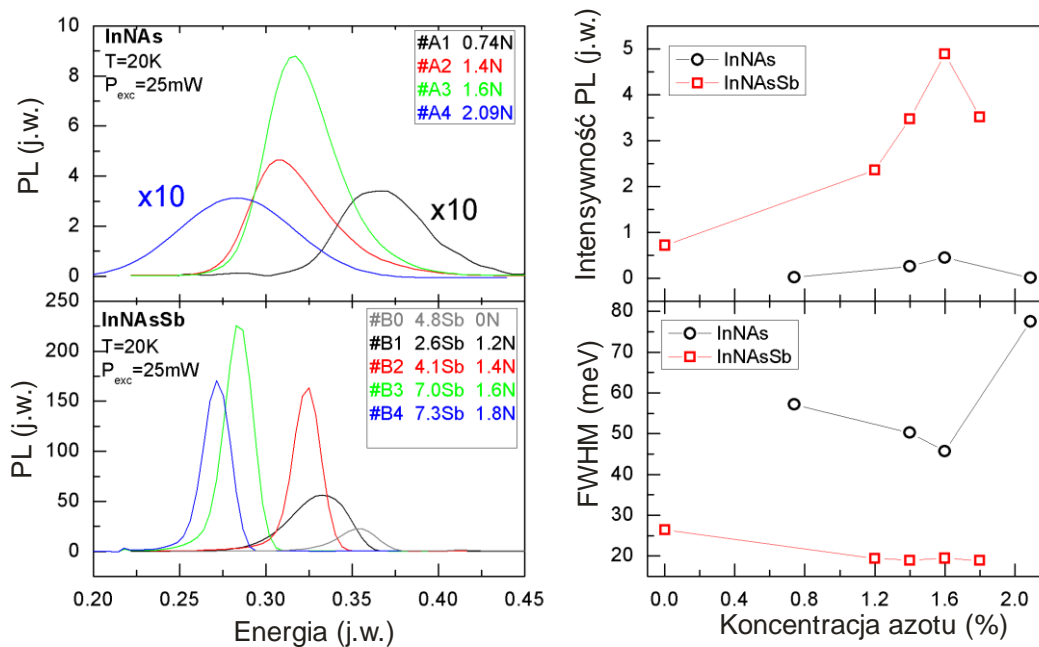
### 4.3 Poprawa jakości optycznej spowodowana dodaniem antymonu

Antymon jest od wielu lat dodawany do półprzewodników rozrzedzonych azotem bazujących na GaAs w celu poprawy ich właściwości strukturalnych i optycznych. Wynika to z faktu, że antymon jest substancją powierzchniowo czynną i zmniejsza napięcie powierzchniowe między składnikami stopu, co skutkuje powstaniem bardziej jednorodnego materiału. Antymon zmniejsza ponadto drogę dyfuzji powierzchniowej indu, dzięki czemu zmniejsza liczbę wakansji indowych oraz redukuje prawdopodobieństwo klasteryzacji indu. W niniejszym rozdziale przedstawione są wyniki badań wpływu antymonu na jakość optyczną materiałów InNAs(Sb). W tym celu zostały przeprowadzone pomiary fotoluminescencji oraz fotoodbicia. Dodatkowo charakteryzacja przy pomocy technik spektroskopii optycznej uzupełniona jest wynikami pomiarów anihilacji pozytonów, które pozwalają wnioskować o lukach indowych w tym materiale.

Na rysunkach 4.5 i 4.6 prezentowanych wcześniej jak również rysunkach 4.16, 4.17 zaprezentowane są wyniki badań jakości optycznej struktur, które wskazują na znaczną poprawę jednorodności warstw wytwarzanych w obecności antymonu. Porównując kształty widm zmierzonych w różnych temperaturach można zauważyć, że w całym zakresie temperatur (10 K-300 K) warstwy zawierające antymon charakteryzuje węższe widmo fotoluminescencji. Dodanie antymonu przekłada się również na poszerzenie rezonansów fotoodbiciowych (rysunek 4.16) zmierzonych w niskiej temperaturze, co jednoznacznie wskazuje na poprawę jednorodności. Intensywność emisji z warstw InNAsSb jest ponadto kilkukrotnie silniejsza niż ta obserwowana w przypadku materiału InNAs, co jest zaprezentowane na rysunku 4.17. Na rysunku tym przedstawione są dodatkowo wartości poszerzenia połówkowego widma fotoluminescencji zmierzonego w temperaturze 20 K.

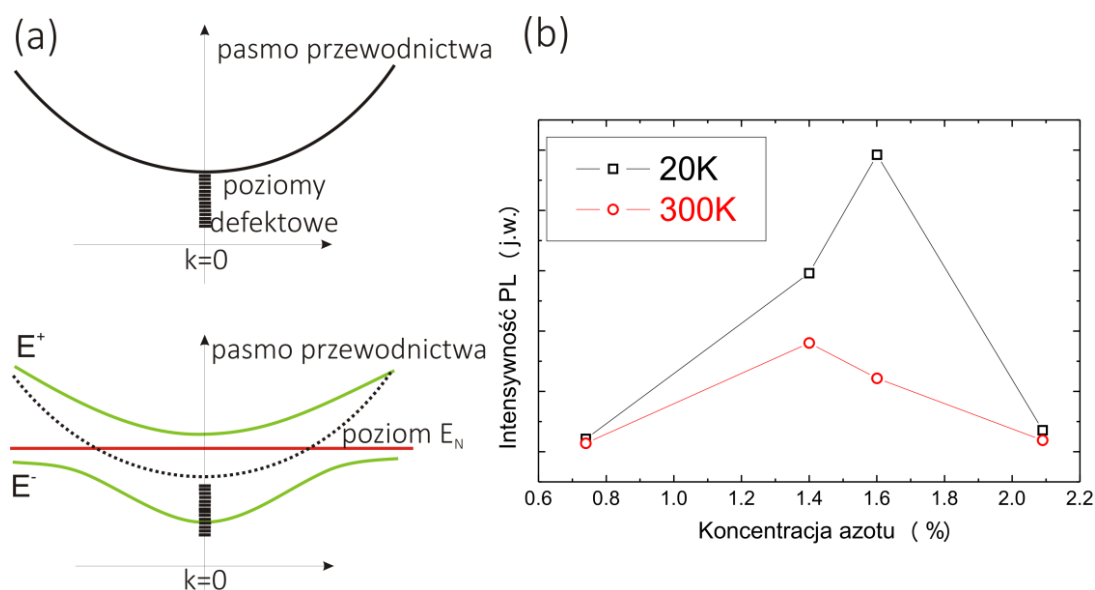


Rysunek 4.16 Widma pomiarów fotoodbicia dla próbek InNAs oraz InNAsSb dla różnych wartości koncentracji azotu i antymonu.



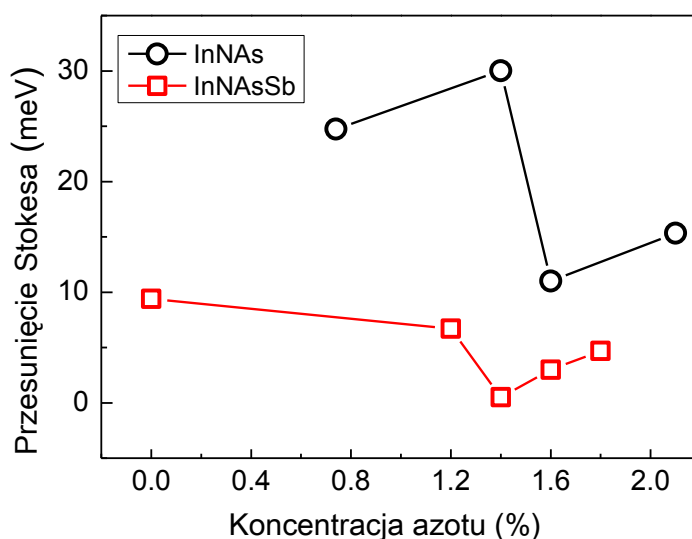
Rysunek 4.17 Porównanie widm fotoluminescencji dla próbek InNAs oraz InNAsSb. Po prawej porównanie intensywności i poszerzenia połowkowego widm.

Analizując intensywność fotoluminescencji w funkcji koncentracji azotu, można zauważyć (rysunek 4.17), że początkowy wzrost zawartości azotu nie powoduje spadku jakości optycznej materiałów zarówno InNAs jak i InNAsSb, a wręcz ją poprawia. Nigdy wcześniej nie było to obserwowane w materiałach Ga(In)NAs. Zarówno w przypadku próbek z antymonem jak i bez niego intensywność fotoluminescencji wzrasta wraz ze wzrostem zawartości azotu i osiąga maksymalną wartość dla jego koncentracji równej 1,6%. Dalsze zwiększanie zawartości azotu powoduje degradację struktury. Jest to zjawisko nietypowe, gdyż w półprzewodnikach typu AIII-BV rozcieńczonych azotem bazujących na GaAs obserwuje się monotoniczny spadek jakości optycznej wraz ze wzrostem koncentracji azotu. Efekt zaobserwowany w prezentowanych wynikach nie jest jeszcze dobrze zrozumiany. Według jednej z hipotez na ten temat [97] dodanie azotu, rozszczepiając pasmo przewodnictwa kryształu macierzystego, powoduje obniżenie dna pasma przewodnictwa poniżej poziomu defektów charakterystycznych dla czystego InAs, co powoduje ich dezaktywację. Równocześnie azot sam wprowadza dodatkowe defekty, co przy zbyt dużej jego koncentracji powoduje ponowny spadek jakości optycznej struktury. Wyjaśnienie to zaprezentowane jest schematycznie na rysunku 4.18 (a). Wykres 4.18 (b) wskazuje, że w pełnym zakresie temperatur widoczne jest zjawisko wzrostu intensywności fotoluminescencji aż do pewnej granicznej wartości koncentracji azotu.



**Rysunek 4.18** Schematycznie przedstawiona możliwa dezaktywacja poziomów defektowych po dodaniu azotu (a) Porównanie intensywności widm PL dla próbek InNAs w temperaturach 20 K i 300 K (b) .

Obecność antymonu, poza poprawą jednorodności struktury objawiającą się w zwężeniu widm fotoluminescencji i fotoodbicia, wpływa również na zmniejszenie liczby stanów lokalizujących nośniki położonych energetycznie w obrębie przerwy wzbronionej. Efekt ten uwidacznia się przy analizie przesunięcia Stokesa oraz w wynikach pomiarów fotoluminescencji w funkcji mocy. Porównując wyniki pomiarów fotoluminescencji z wynikami pomiarów fotoodbicia w niskiej temperaturze, wyznaczono wartość przesunięcia Stokesa dla próbek z antymonem jak i bez niego. Wynik tego porównania zaprezentowany jest na rysunku 4.19. Widoczne jest, że antymon wpływa na zmniejszenie wartości przesunięcia Stokesa, co świadczy o tym, że przy tej samej mocy wiązki pobudzającej próbki stany lokalizujące w materiale InNAsSb są bliższe wysycenia niż w przypadku warstw InNAs. Dodatkowo potwierdza się to w wynikach pomiarów fotoluminescencji w funkcji mocy zaprezentowanych na rysunku 4.20.

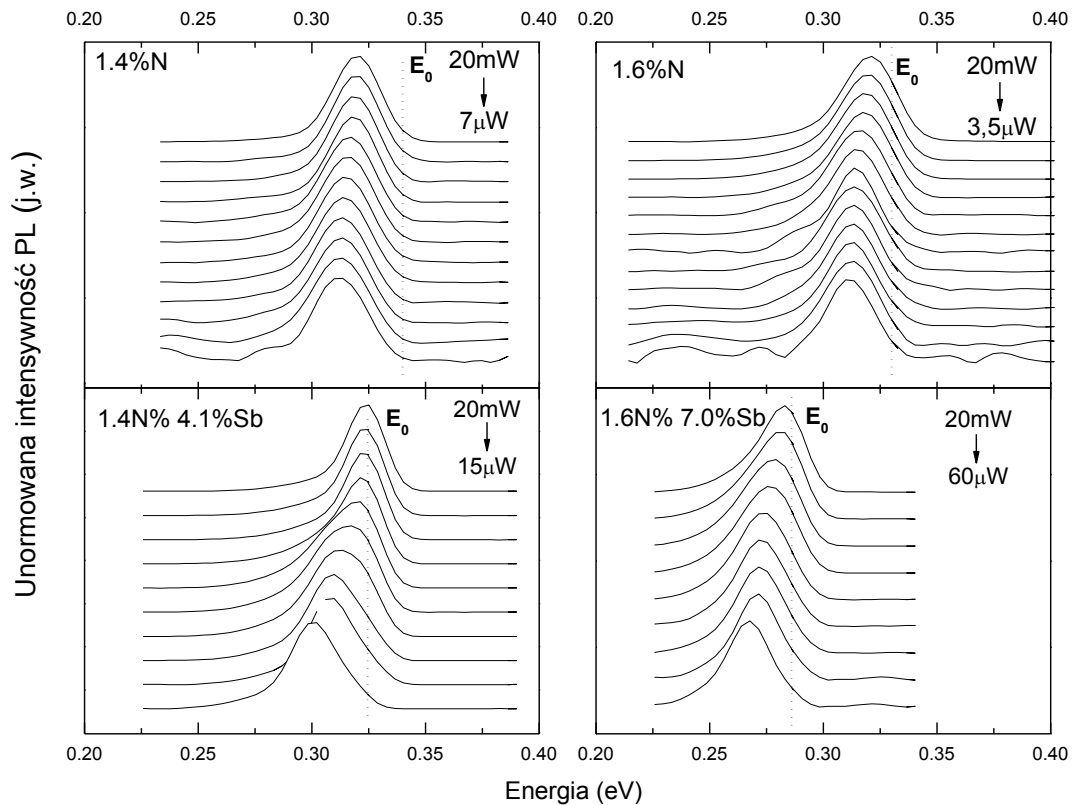


**Rysunek 4.19** Zależność wartości przesunięcia Stokesa dla próbek InNAs oraz InNAsSb w funkcji koncentracji azotu.

Na rysunku tym zaprezentowano wyniki uzyskane dla próbek zawierających 1,4% oraz 1,6% azotu z antymonem jak i bez niego. Wyniki te ujawniają, iż próbki wytworzone bez użycia antymonu cechuje dużo wyższa koncentracja centrów lokalizacji lub defektów. W przypadku próbek z antymonem, stosując odpowiednio dużą moc pobudzania, można doprowadzić do sytuacji, gdy maksimum widma fotoluminescencji pokrywa się z



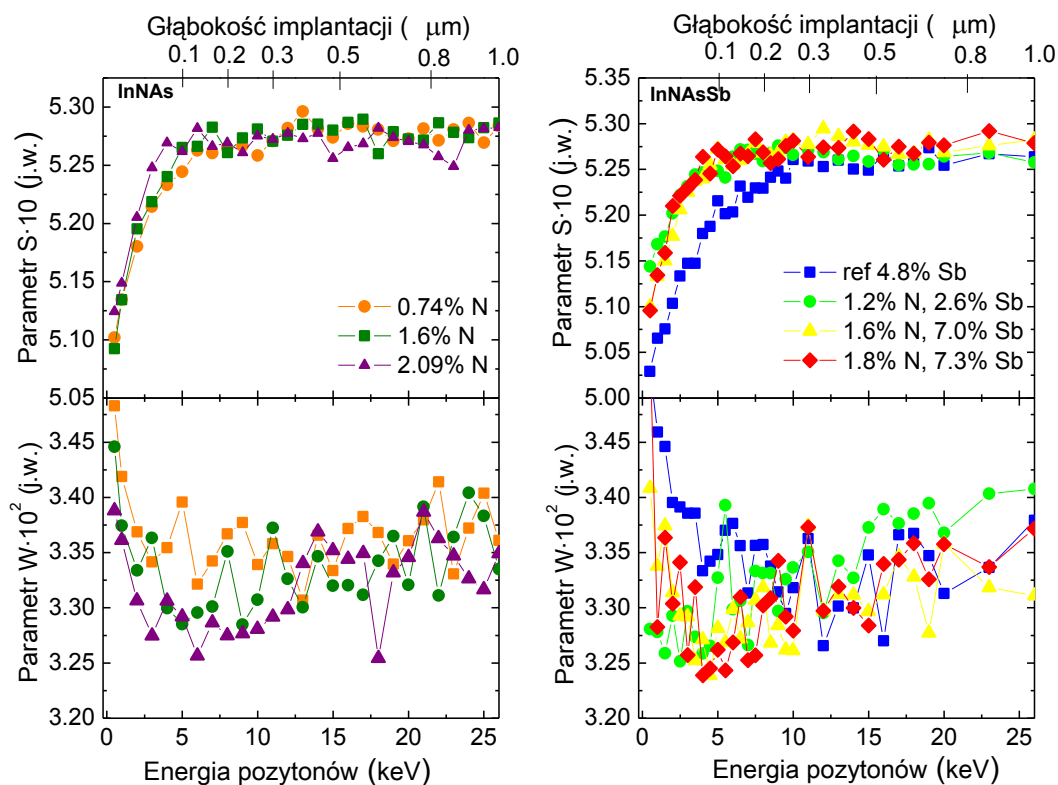
szerokością przerwy energetycznej materiału, wyznaczoną przy pomocy fotoodbicia (kropkowana linia na rysunku 4.20). Oznacza to, że wszystkie centra lokalizujące nośniki są wysyczone i zachodzi rekombinacja swobodnych nośników. W przypadku próbek bez antymonu nie udaje się doprowadzić do wysycenia centrów lokalizujących. Tylko w przypadku próbki zawierającej 1,6% azotu (o najwyższej jakości optycznej) udało się zbliżyć do tej sytuacji, podczas gdy w przypadku próbki o koncentracji azotu równej 1,4% jest to niemożliwe przy dostępnej mocy lasera. W przypadku próbek z antymonem moc lasera około 2 mW (gęstość mocy około  $3 \text{ W/cm}^2$ ) jest już wystarczająca do wysycenia stanów lokalizujących.



**Rysunek 4.20** Wyniki pomiarów fotoluminescencji w funkcji mocy dla próbek InNAs oraz InNAsSb.

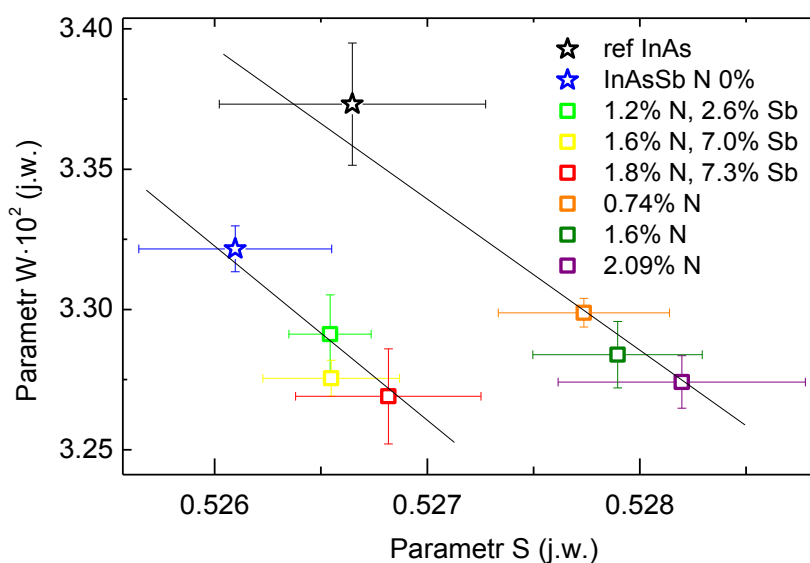
W dalszej części tego rozdziału zaprezentowane są wyniki pomiarów anihilacji pozytonów oraz analizy poszerzenia dopplerowskiego zaobserwowanej linii emisyjnej. Na podstawie tychże wyznaczone zostały wartości parametrów  $S$  i  $W$ , które niosą informację na temat liczby defektów w badanym materiale. Wydaje się stosownym

przypomnienie, że wzrost parametru  $S$  oznacza wzrost koncentracji defektów, podczas gdy wzrost parametru  $W$  oznacza redukcję ich liczby. Rysunek 4.21 przedstawia wyznaczone wartości parametrów  $S$  oraz  $W$  w zależności od energii pozytonów, a co za tym idzie od głębokości ich implantacji.



**Rysunek 4.21** Zależności parametrów  $S$  i  $W$  od głębokości implantacji pozytonów dla próbek InNAs oraz InNAsSb z różnymi wartościami koncentracji azotu i antymonu.

Aby wyniki były bardziej przejrzyste, dla każdej z próbek wyznaczono wartości średnie parametrów  $S$  oraz  $W$ . W analizie wzięto pod uwagę tylko wyniki, dla których głębokości wnikania pozytonów była w zakresie od  $0,2 \mu\text{m}$  do  $1 \mu\text{m}$ . Granice te dobrano tak, by wykluczyć udział defektów powierzchniowych oraz tych związanych z podłożem. Wyznaczone średnie wartości parametrów  $S$  i  $W$  dla każdej z próbek InNAs i InNAsSb zaprezentowane są na rysunku 4.22.



Rysunek 4.22 Średnie wartości parametrów S i W dla próbek InNAs oraz InNAsSb.

Na podstawie wyników tych pomiarów można wysnuć następujące wnioski:

- ❑ wzrost koncentracji azotu powoduje wzrost koncentracji defektów (w przypadku obu serii próbek wzrasta wartość parametru  $S$ , a wartość parametru  $W$  maleje przy wzroście koncentracji azotu)
- ❑ antymon zmniejsza liczbę defektów powstałych podczas wytwarzania struktury (mniejsza wartość parametru  $S$  dla wszystkich próbek InNAsSb, niż w przypadku próbek wytwarzanych bez dodatku antymonu).

Wyniki pomiarów spektroskopii anihilacji pozytonów korelują się z wynikami pomiarów optycznych i wykazują wzrost jakości strukturalnej InNAs po dodaniu antymonu, co przekłada się na wzrost jakości optycznej. Należy jednakże podkreślić, że wyniki pomiarów spektroskopii anihilacji pozytonów wskazują, iż koncentracja defektów wzrasta monotonicznie wraz ze wzrostem koncentracji azotu. Rezultat ten wydaje się nie korespondować z wynikami pomiarów optycznych, które wykazują, że wzrost koncentracji azotu początkowo poprawia intensywność fotoluminescencji, co sugerowałoby spadek koncentracji defektów. Należy jednak zauważyć, że rezultat ten może być wyjaśniony dzięki opisanej we wcześniejszej części pracy hipotezie na temat wpływu azotu na podniesienie jakości optycznej InNAs(Sb). Można uznać, że wyniki

pomiarów anihilacji pozytonów stanowią swego rodzaju dowód słuszności opisanej hipotezy.

Podsumowując, w niniejszym rozdziale wykazano pozytywny wpływ antymonu na jakość optyczną materiałów InNAs(Sb). Przeprowadzona charakteryzacja optyczna wykazała, że wykorzystanie antymonu w procesie wzrostu poprawia jednorodność struktury oraz zmniejsza liczbę stanów lokalizujących w badanych warstwach. Wyniki te zostały również potwierdzone rezultatami analizy pomiarów anihilacji pozytonów, które jednoznacznie wskazały na mniejszą kontrakcję defektów strukturalnych w warstwach zawierających antymon. Dodatkowo korelacja wyników pomiarów optycznych i pomiarów spektroskopii anihilacji pozytonów zdaje się potwierdzać, że przyczyną wzrostu intensywności fotoluminescencji po dodaniu azotu do materiału InNAs(Sb) jest obniżenie poziomu pasma przewodnictwa poniżej energii defektów charakterystycznych dla materiału macierzystego.

## 5 Wpływ stanów lokalizujących na zjawisko gaszenia fotoluminescencji

Obecność azotu w półprzewodnikach typu AIII-BV, takich jak GaNAs i GaInNAs, jest przyczyną silnego spadku ich jakości optycznej. Zrozumienie przyczyn tego zjawiska jest bardzo istotnym zagadnieniem w kontekście zastosowania tych materiałów w laserach półprzewodnikowych i ogniwach fotowoltaicznych. Jak wspomniano we wstępie, widmo fotoluminescencji zmierzone w niskiej temperaturze zdominowane jest przez efekty rekombinacji nośników (ekscytonów) zlokalizowanych na stanach położonych energetycznie poniżej przerwy wzbronionej. Dotychczasowe badania wykorzystujące techniki magnetofotoluminescencji bliskiego pola [98]–[100] oraz mikrofotoluminescencji [101] wykazały, że szerokie widmo emisji zlokalizowane poniżej przerwy energetycznej, obserwowane w wynikach pomiarów przeprowadzanych w niskiej temperaturze, złożone jest z wielu spektralnie wąskich linii związanych z rekombinacją pojedynczych ekscytonów zlokalizowanych na lokalnych minimach potencjału. Szczegóły dotyczące natury tych linii są jednak wciąż niejasne, a często nawet stają się obiektem kontrowersji. W rozdziale tym zaprezentowane są wyniki badań mających na celu przybliżenie natury tych linii oraz mechanizmów odpowiedzialnych za zjawisko gaszenia fotoluminescencji zarówno w warstwach jak i studniach kwantowych wytworzonych na bazie materiału Ga(In)NAs.

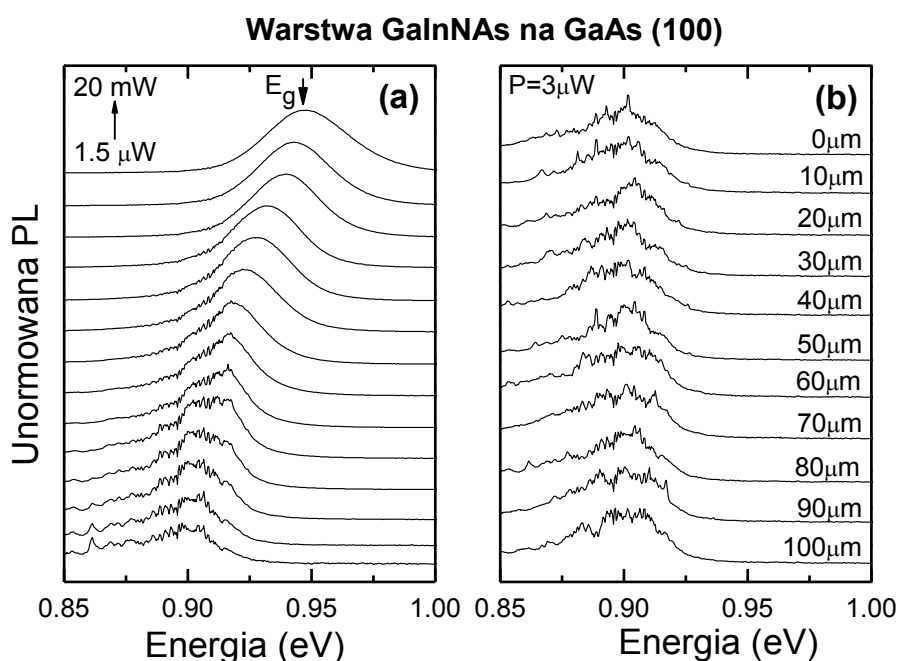
Prezentowane badania zostały przeprowadzone techniką mikrofotoluminescencji na warstwach GaInNAs oraz na strukturach z pojedynczą studnią kwantową GaInNAs/GaAs. Warstwy  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  o grubości 100 nm i nominalnym składzie:  $x \sim 20\%$  oraz  $y \sim 3\%$  zostały wytworzone za pomocą techniki MBE w temperaturze 400°C na podłożach z GaAs o różnych orientacjach krystalograficznych: (100), (111)A, (311)A, (411)A i (511)A. Wytworzenie warstwy  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  zostało poprzedzone osadzeniem warstwy buforowej GaAs o grubości 200 nm, wytworzonej w temperaturze 590°C. Uzyskane w ten sposób struktury były wygrzewane w atmosferze azotowej w temperaturze 750°C przez 60 s w celu podniesienia ich jakości optycznej. Zawartości azotu oraz indu w poszczególnych próbkach różnią się nieznacznie, składy

próbek wytworzonych na podłożach o poszczególnych orientacjach krystalograficznych przedstawione są w tabeli 5.1. Bardziej szczegółowy opis badanych struktur można znaleźć w pracy [102].

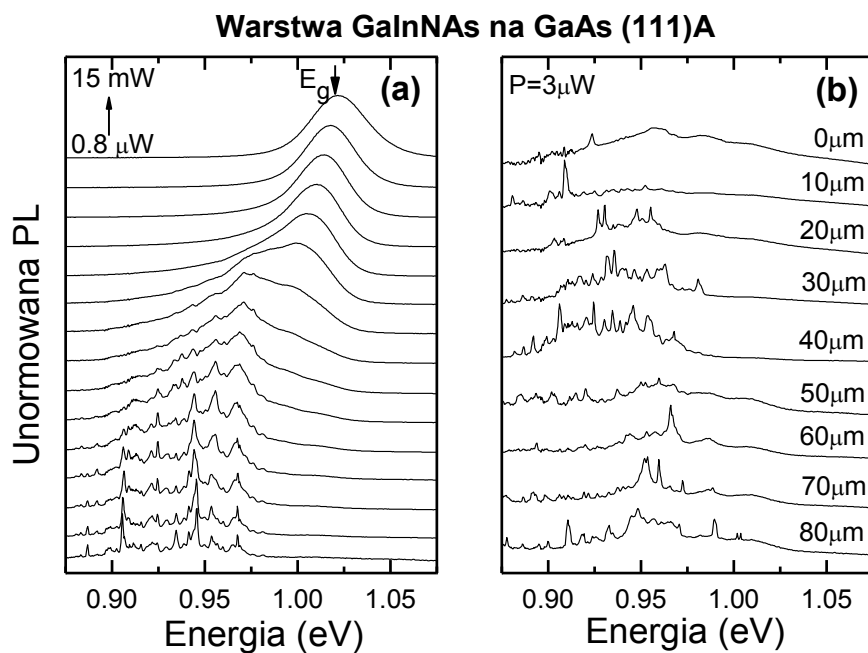
**Tabela 5.1** Składy warstw  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  dla różnych orientacji krystalograficznych.

	(100)	(111)A	(311)A	(411)A	(511)A
In	22%	21%	20%	22%	20%
N	3,7%	3,3%	2,8%	3,0%	2,3%

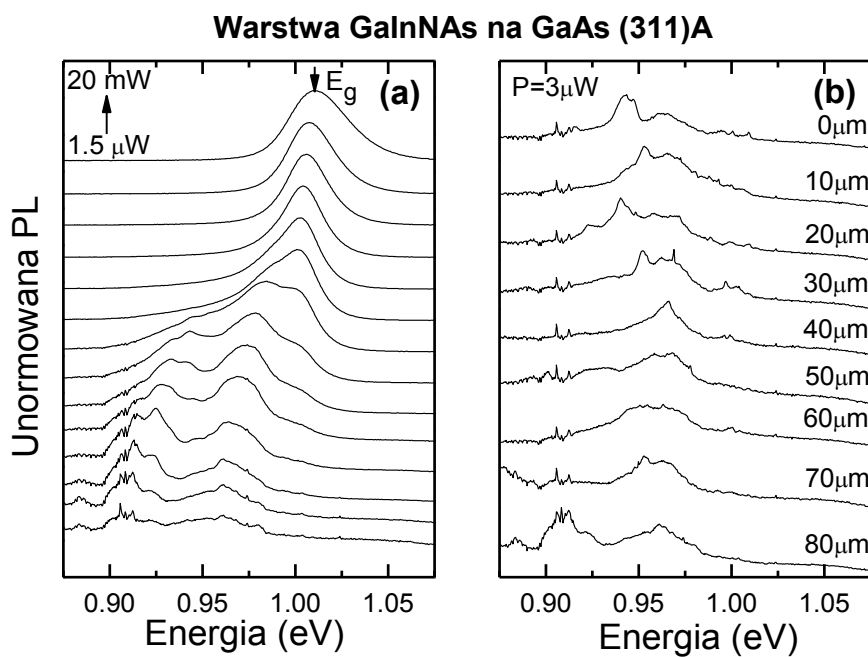
Studnia kwantowa  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  została wytworzona na podłożu z GaAs o orientacji (100) również za pomocą techniki MBE. Studnia kwantowa o grubości 10 nm osadzona została w temperaturze 400°C. na warstwie buforowej z GaAs o grubości 500 nm i przykryta warstwą GaAs o grubości 100 nm. Zawartości azotu i indu w studni kwantowej wynoszą odpowiednio 3% i 20%. W celu podniesienia jakości optycznej ta studnia kwantowa również została wygrzana w atmosferze azotowej w temperaturze 750°C przez 60 s.



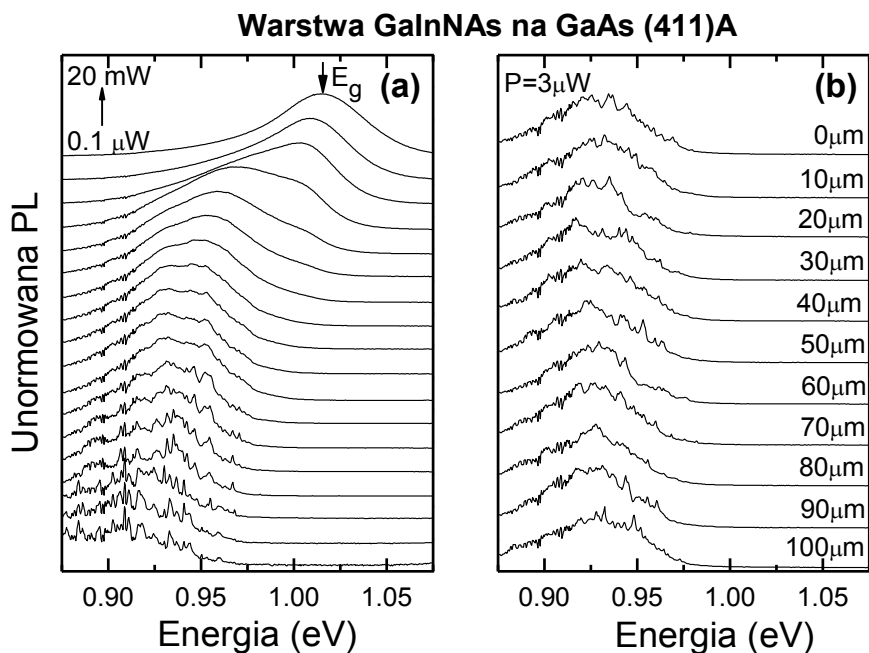
**Rysunek 5.1** Widma  $\mu$ -PL otrzymane dla materiału  $\text{Ga}_{0,78}\text{In}_{0,22}\text{N}_{0,037}\text{As}_{0,963}$  osadzonego na podłożu z GaAs (100) dla różnych wartości mocy wiązki pob.(a) oraz dla różnych miejsc na próbce (b).



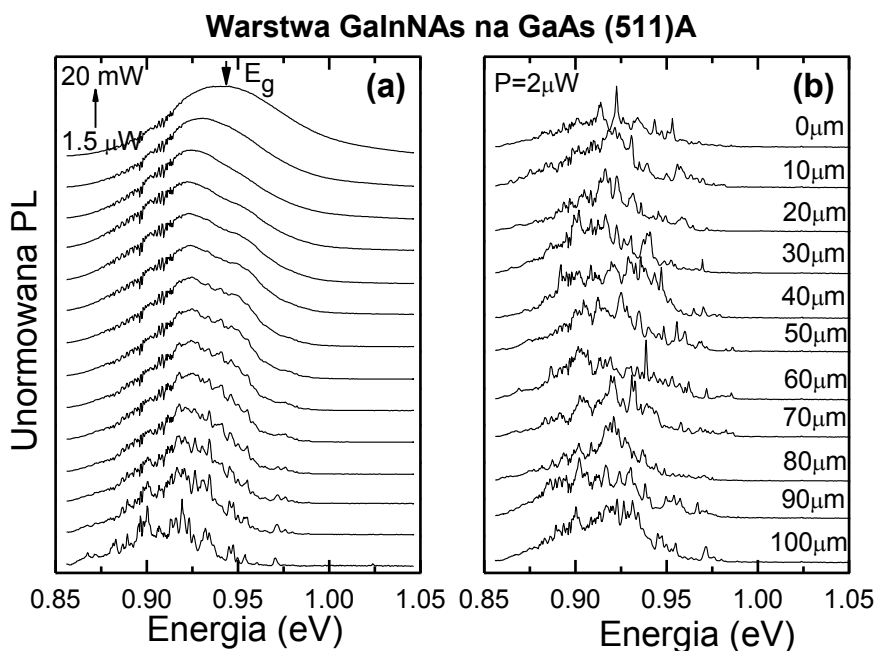
Rysunek 5.2 Widma  $\mu$ -PL otrzymane dla materiału  $\text{Ga}_{0,79}\text{In}_{0,21}\text{N}_{0,033}\text{As}_{0,967}$  osadzonego na podłożu z GaAs (111)A dla różnych wartości mocy wiązki pob. (a) oraz dla różnych miejsc na próbce (b).



Rysunek 5.3 Widma  $\mu$ -PL otrzymane dla materiału  $\text{Ga}_{0,80}\text{In}_{0,20}\text{N}_{0,028}\text{As}_{0,972}$  osadzonego na podłożu z GaAs (311)A dla różnych wartości mocy wiązki pob.(a) oraz dla różnych miejsc na próbce (b).



Rysunek 5.4 Widma  $\mu$ -PL otrzymane dla materiału  $\text{Ga}_{0,78}\text{In}_{0,22}\text{N}_{0,03}\text{As}_{0,97}$  osadzonego na podłożu z GaAs (411)A dla różnych wartości mocy wiązki pob. (a) oraz dla różnych miejsc na próbce (b).



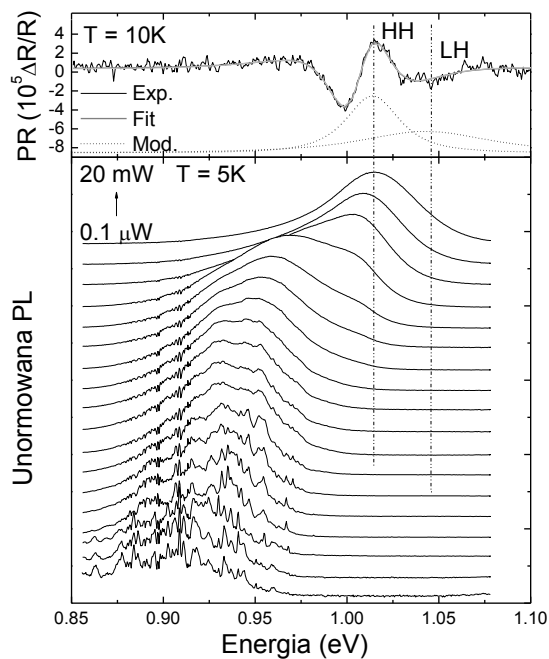
Rysunek 5.5 Widma  $\mu$ -PL otrzymane dla materiału  $\text{Ga}_{0,80}\text{In}_{0,20}\text{N}_{0,023}\text{As}_{0,977}$  osadzonego na podłożu z GaAs (511)A dla różnych wartości mocy wiązki pob. (a) oraz dla różnych miejsc na próbce (b).



Rysunki 5.1 (a), 5.2 (a), 5.3 (a), 5.4 (a) i 5.5 (a) prezentują widma mikrofotoluminescencji z warstw GaInNAs wytworzonych na podłożach o różnych orientacjach krystalograficznych zmierzone w temperaturze 5 K przy różnych mocach.

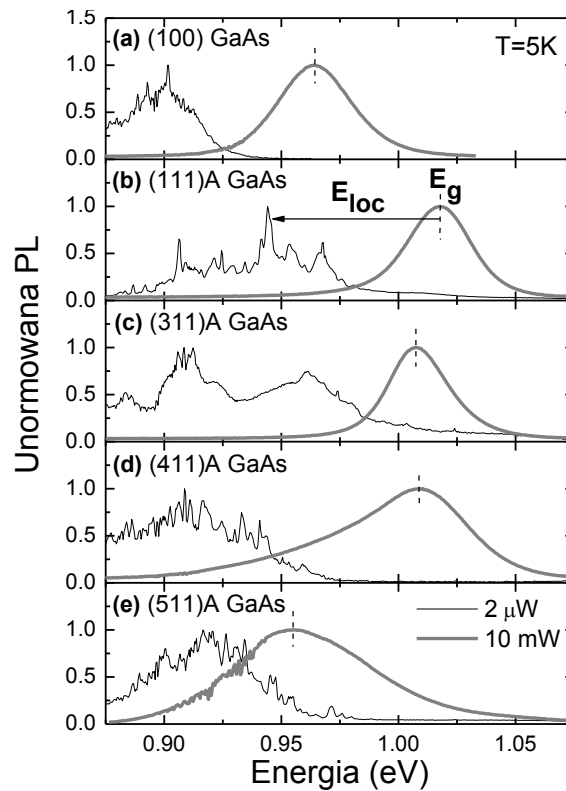
Dla najniższych mocy wiązki pobudzającej w widmach mikrofotoluminescencji z wszystkich próbek widoczne są pojedyncze ostre linie. Ich gęstość oraz spektralne położenie zmieniają się od próbki do próbki, co ma związek z różnicami w składzie poszczególnych warstw. Można także zauważyć, że gęstość oraz spektralne pozycje poszczególnych linii zmieniają się wraz ze zmianą badanego miejsca na próbce (rysunki 5.1 (b), 5.2 (b), 5.3 (b), 5.4(b) i 5.5(b)). W celu sprawdzenia, czy widma są powtarzalne dla ustalonego miejsca na próbce, przeprowadzono dodatkowy test. Polegał on na zmierzeniu widma dla konkretnego miejsca na próbce, zmianie położenia próbki i powrocie plamką lasera na badane miejsce w celu ponowienia pomiaru. Wyniki tego testu wykazały, że obserwowana struktura widma zależna jest tylko od miejsca na próbce (i jest dla niego w pełni powtarzalna), a nie jest wynikiem charakterystyki układu pomiarowego, czy szumu elektronicznego. Zmiany kształtu widma (położenia poszczególnych linii) spowodowane zmianą pobudzanego obszaru można powiązać z losowym rozkładem położenia stanów lokalizujących.

Wraz ze wzrostem mocy pobudzania pojedyncze ostre linie nie przesuwają się spektralnie, jednakże z powodu pojawienia się nowych linii widmo jako całość zaczyna się wygładzać i jego obwiednia przesuwa się w stronę wyższych energii. Efekt ten związany jest z zapełnieniem stanów lokalizujących. Dla odpowiednio wysokich mocy pobudzania można zaobserwować, że widmo składa się z dwóch rodzajów przejść: (i) „poszarpanego” po niskoenergetycznej stronie widma, związanego z rekombinacją zlokalizowanych ekscytonów oraz (ii) gładkiego po wysokoenergetycznej stronie. Porównując widma fotoluminescencji dla dużych mocy pobudzania z widmem fotoodbicia (rysunek 5.6), które jest nieczułe na wpływ stanów zlokalizowanych, można powiązać wysokoenergetyczną część widma z procesem rekombinacji nośników/ekscytonów swobodnych.

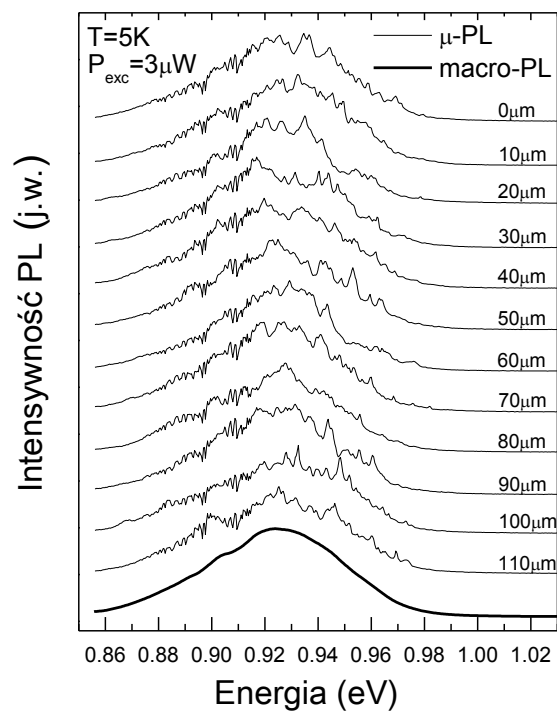


**Rysunek 5.6** Porównanie widm PR i  $\mu$ PL zmierzonych przy różnych wartościach mocy wiązki pobudzającej.

Dla najwyższych mocy pobudzenia ( $P > 10$  mW) obserwowane widma zdominowane są przez efekty rekombinacji swobodnych nośników/eksycyonów. Dzięki temu energię lokalizacji dla poszczególnych ostrych linii w widmie można określić jako różnicę między energią linii a energią odpowiadającą maksimum widma fotoluminescencji zmierzonego przy najwyższych mocach pobudzenia (co jest pokazane na rysunku 5.7), która jest energią rekombinacji swobodnych nośników/eksycyonów. Dla wszystkich próbek energie lokalizacji związane z poszczególnymi liniami emisyjnymi zmieniają się w bardzo szerokim zakresie, od 0 meV do 150 meV. Z uwagi na dużą gęstość spektralną stanów lokalizujących oraz zmienność rozkładu ich energii pomiędzy różnymi miejscami na próbce linie te nie mogą być obserwowane w klasycznych pomiarach fotoluminescencji, gdzie rozmiar plamki pobudzającej jest rzędu 100  $\mu$ m (w pomiarach mikrofotoluminescencji plamka ma średnicę około poniżej 2  $\mu$ m) i obserwowane widmo jest uśrednione po zbyt dużym zbiorze stanów lokalizujących. Efekt ten można zobrazować, dodając do siebie widma uzyskane w wyniku pomiarów mikrofotoluminescencji dla różnych miejsc na próbce, co jest zaprezentowane na rysunku 5.8 za pomocą pogrubionej linii.



Rysunek 5.7 Porównanie widm  $\mu$ PL zmierzonych przy niskiej ( $2 \mu\text{W}$ ) i wysokiej ( $10 \text{ mW}$ ) mocy wiązki pobudzającej.



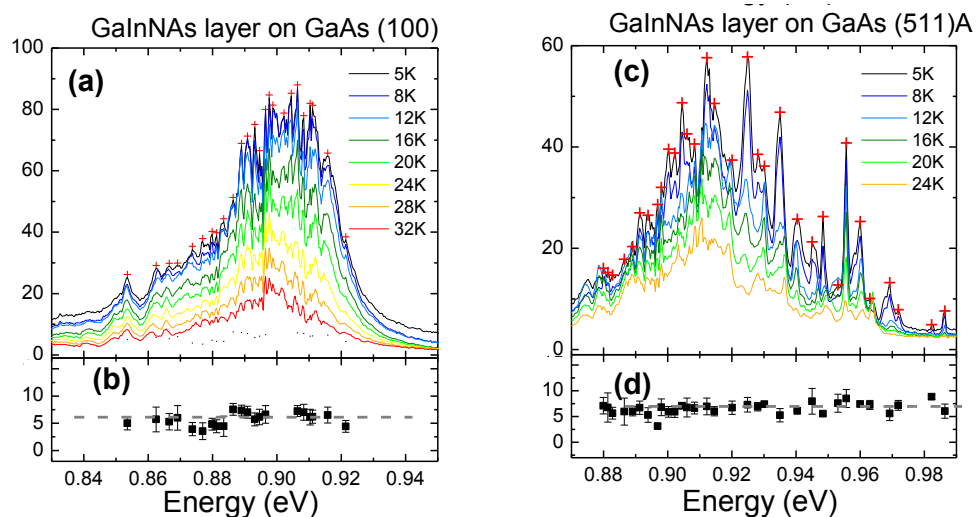
Rysunek 5.8 Widma  $\mu$ -PL zmierzone w różnych miejscach ułożonych wzdłuż prostej na próbce co  $10 \mu\text{m}$  wraz z widmem makro PL (powstałym wskutek zsumowania wszystkich widm  $\mu$ -PL).

Obecność ostrych linii emisyjnych o energiach niższych od szerokości przerwy energetycznej dosyć często wiąże się w tego typu materiałach z przestrzennymi fluktuacjami składu indu, które tworzą swego rodzaju kropki kwantowe [98], [103]. Należy jednak zauważyć, że istnieją również prace, które sugerują, że obecność ostrych linii w niskotemperaturowym widmie mikrofotoluminescencji nie jest bezpośrednio związana z fluktuacjami składu, ale z obecnością w strukturze głębokich stanów donorowych lub akceptorowych [101]. Z uwagi na silną niejednorodność składu materiałów GaInNAs oraz silną zależność szerokości przerwy energetycznej od lokalnego otoczenia atomów azotu [103] można oczekiwać, że energia lokalizacji danego stanu akceptorowego (donorowego) może się silnie zmieniać w zależności od lokalnego otoczenia takiego stanu. Wynikiem tego jest niemal ciągły rozkład energii tych linii dla różnych miejsc na próbce. Z uwagi na fakt, że w badanych próbkach można obserwować emisję ze stanów lokalizujących, których energia zmienia się w zakresie od 0 do 150 meV bardzo interesującym jest zbadanie energii aktywacji poszczególnych linii emisyjnych. Gdyby lokalizacja nośników/ekscytonów związana była bezpośrednio z fluktuacjami składu (obszary o większej koncentracji indu lub azotu), tworzącymi kropki kwantowe można oczekiwać, że energia aktywacji powinna rosnać wraz z głębokością potencjału wiążącego, co było np. obserwowane dla kresek kwantowych InAs/InGaAlAs/InP [104]. Z drugiej strony, jeżeli źródłem lokalizacji są głębokie stany akceptorowe (donorowe) oczekuje się, że energia aktywacji nie będzie zależała od energii lokalizacji.

W celu wyznaczenia energii aktywacji dla poszczególnych linii emisyjnych, widma mikrofotoluminescencji zostały zmierzone w funkcji temperatury dla różnych miejsc na każdej z próbek. Rysunki 5.9 (a) i (c) przedstawiają przykładowe widma mikrofotoluminescencji dla próbek osadzonych na podłożach o orientacjach krystalograficznych (100) i (511)A. Do zmierzonych zależność intensywności poszczególnych linii od temperatury została dopasowana krzywa teoretyczna uzyskana dzięki formule Arrheniusa z jedną energią aktywacji  $E_a$ :

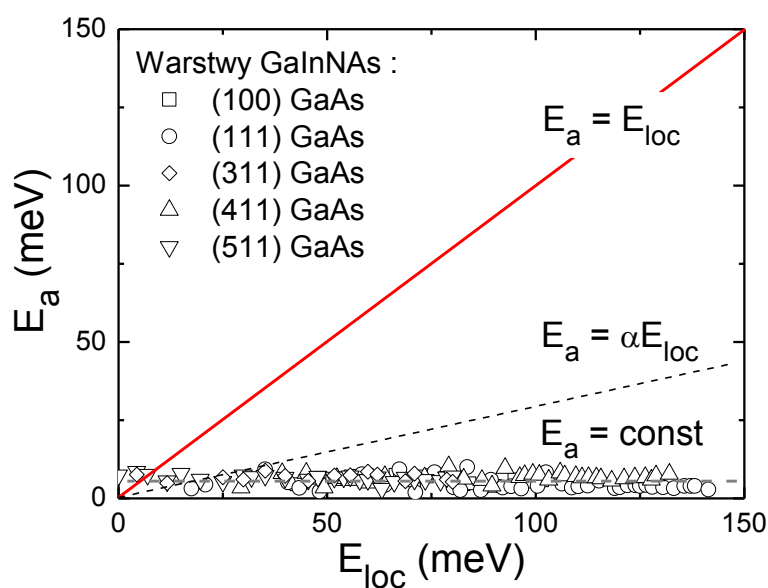
$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \gamma \exp\left(\frac{-E_a}{k_b T}\right)}, \quad (5.1)$$

gdzie  $I_0$  jest intensywnością fotoluminescencji w temperaturze 0 K,  $\gamma$  jest stosunkiem czasów rekombinacji promienistej i niepromienistej, a  $k_b$  jest stałą Boltzmanna. Intensywności poszczególnych linii zostały określone poprzez wyznaczenie pola powierzchni pod krzywą z pominięciem tła.



Rysunek 5.9 Widma  $\mu$ PL zmierzone dla różnej temperatury próbki wraz z energiami aktywacji wyznaczonymi dla każdej pojedynczej linii [105]

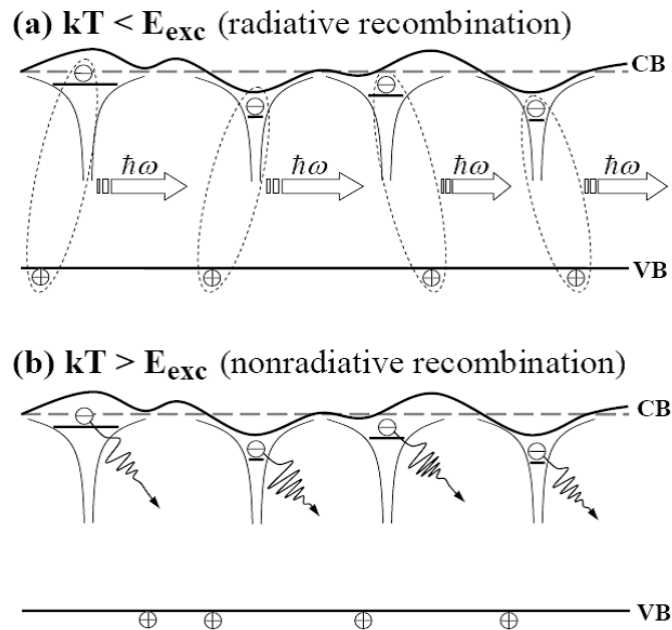
Wyznaczone energie aktywacji dla poszczególnych linii zaprezentowane są na rysunkach 5.9 (b) i (d). Okazuje się, że energia aktywacji, w granicach niepewności pomiarowej, nie zależy od energii lokalizacji i wynosi około 6 meV. Wartość



Rysunek 5.10 Energia aktywacji wykreślona w funkcji energii lokalizacji dla warstw GaInNAs osadzonych na podłożu GaAs o różnych kierunkach krystalograficznych.

Podobne rezultaty otrzymano dla innych miejsc w obrębie jednej próbki jak i dla pozostałych próbek. Rezultaty tych badań zostały zebrane i zaprezentowane na rysunku 5.10, gdzie energia aktywacji  $E_a$  dla poszczególnych linii (z różnych próbek) jest przedstawiona w funkcji energii lokalizacji. Na rysunku tym linią przerywaną zaznaczona jest oczekiwana zależność między tymi energiami w sytuacji, gdy źródłem obserwowanej emisji byłyby ekscytony zlokalizowane w kropkach kwantowych wytworzonych przez przestrzenne fluktuacje koncentracji indu lub azotu (współczynnik kierunkowy  $\alpha$  takiej prostej powinien być wówczas mniejszy niż 0,5). Brak dyspersji energii aktywacji dla tak szerokiego zakresu energii lokalizacji (rozpiętość około 150 meV) oznacza, że w badanych warstwach GaInNAs fluktuacje składu nie są główną przyczyną emisji ze stanów o energiach niższych od szerokości przerwy energetycznej. Źródłem stanów lokalizujących mogą być zatem głębokie stany donorowe lub akceptorowe, które pojawiają się w tym materiale po wbudowaniu azotu. Dokładna natura tych stanów nie jest znana, jednakże można oczekiwać, że energia lokalizacji dla danego stanu donorowego lub akceptorowego może zmieniać się znacząco od miejsca do miejsca na próbce w związku z silną przestrzenną fluktuacją szerokości przerwy energetycznej w tego typu stopach. Ze względu na to, że azot wpływa jedynie na pasmo przewodnictwa oczekuje się, że fluktuacje zachodzą głównie w paśmie przewodnictwa.

Rysunek 5.11 schematycznie wyjaśnia powstawanie szerokiego spektrum energii lokalizacji dla tego samego stanu donorowego (tj. stanu związanego z danym defektem punktowym), którego potencjał zmienia się nieznacznie względem poziomu próżni. W przypadku ekscytonów zlokalizowanych na donorze lub akceptorze mechanizmem prowadzącym do niepromienistej rekombinacji jest rozrywanie ekscytonu. Tak długo, jak energia wiązania ekscytonu zlokalizowanego na donorze lub akceptorze jest większa od energii termicznej rekombinuje on promieniście. Gdy energia termiczna przekracza energię wiązania, ekscyton jest rozrywany. Jednakże, tworzący go elektron (lub dziura) wciąż pozostaje zlokalizowany na akceptorze (donorze). Wskutek tego zlokalizowany nośnik nie może zrekombinować promieniście ze względu na brak nośnika o przeciwnym znaku w pobliżu stanu lokalizującego (co jest schematycznie przedstawione na rysunku 5.11).



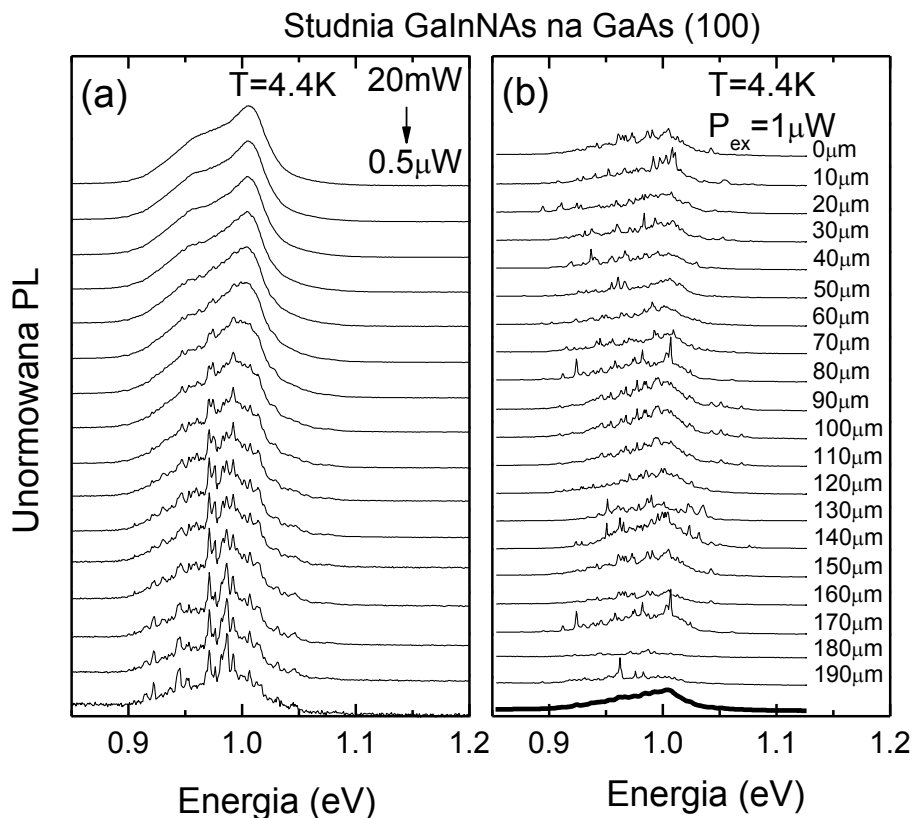
**Rysunek 5.11** Schemat lokalizacji nośników na głębokich stanach donorowych w niskiej (a) oraz w wysokiej (b) temperaturze [105].

Oznacza to, że energia aktywacji procesów rekombinacji niepromienistej dla nośników zlokalizowanych na głębokich donorach lub akceptorach powinna być zbliżona do energii wiązania swobodnego ekscytonu w materiale GaInNAs. Energie aktywacji wyznaczone w opisywanych badaniach wynoszą dla wszystkich linii około 6 meV, co jest bardzo bliskie energii swobodnego ekscytonu w litym materiale GaInNAs [106]. Energia ta jest większa niż w przypadku czystego GaAs, co związane jest ze wzrostem masy efektywnej elektronu na skutek dodania azotu oraz indu. Sugeruje to jednoznacznie, że w przypadku badanych struktur obecność głębokich stanów donorowych (akceptorowych) jest głównym powodem, dla którego obserwuje się szerokie spektrum wąskich linii emisyjnych o energiach niższych od szerokości przerwy energetycznej, a głównym mechanizmem gaszenia fotoluminescencji ze stanów zlokalizowanych jest dysocjacja ekscytonów.

W celu weryfikacji postawionej tu hipotezy o mechanizmie niepromienistej rekombinacji w niskich temperaturach w materiale GaInNAs pomiary termicznego gaszenia fotoluminescencji ze stanów zlokalizowanych zostały przeprowadzone również dla studni kwantowej wytworzonej z tego materiału o grubości 10 nm i składzie zbliżonym do prezentowanych wcześniej warstw (20% indu 3% azotu). Z powodu silnego

przestrzennego ograniczenia nośników w obszarze studni kwantowej w tego typu strukturach wzrasta energia wiązania ekscytonu. W związku z tym proces termicznego gaszenia fotoluminescencji powinien charakteryzować się wyższą energią aktywacji niż w przypadku materiałów objętościowych (warstw).

Rysunki 5.12 (a) i (b) przedstawiają widma mikrofotoluminescencji ze studni GaInNAs/GaAs zmierzone w temperaturze 4,4 K dla różnych mocy pobudzenia i różnych pozycji na próbce. Widma te są bardzo podobne (w sensie jakościowym) do widm uzyskanych w takie analogicznych pomiarów przeprowadzonych na warstwach GaInNAs. Także zmiany kształtu widma wraz ze wzrostem mocy pobudzenia (rysunek 5.12 (a)) są takie same jak w przypadku warstw. Wraz ze wzrostem mocy pobudzenia pozycje energetyczne poszczególnych linii nie zmieniają się, jednakże z uwagi na wypełnienie stanów lokalizujących zaczynają pojawiać się nowe linie, co stopniowo wygładza widmo i przesunęwa jego obwiednię w stronę wyższych energii.

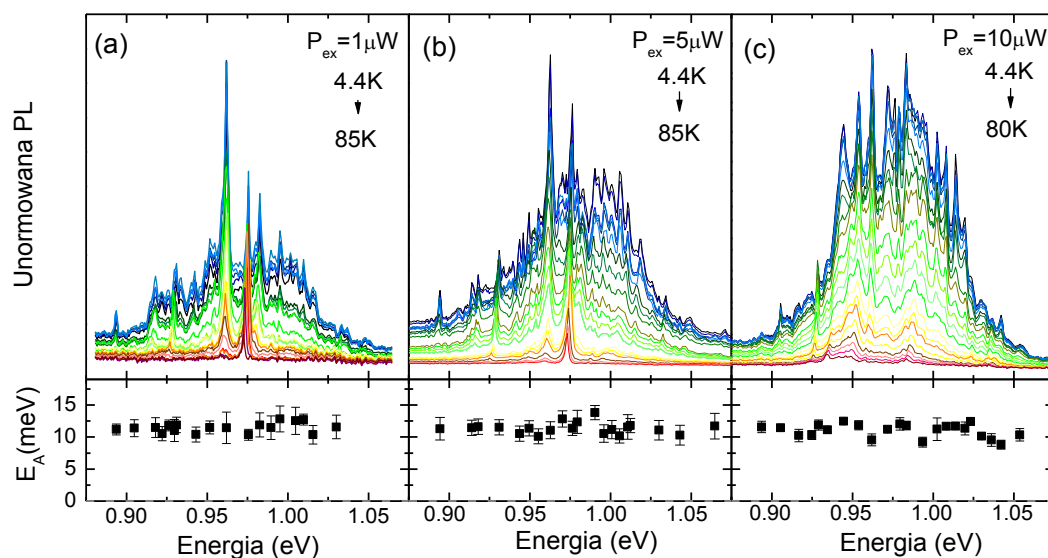


Rysunek 5.12 Niskotemperaturowe widma  $\mu$ -PL zmierzone dla różnych wartości mocy wiązki pobudzającej (a) oraz dla różnych miejsc na próbce (b).



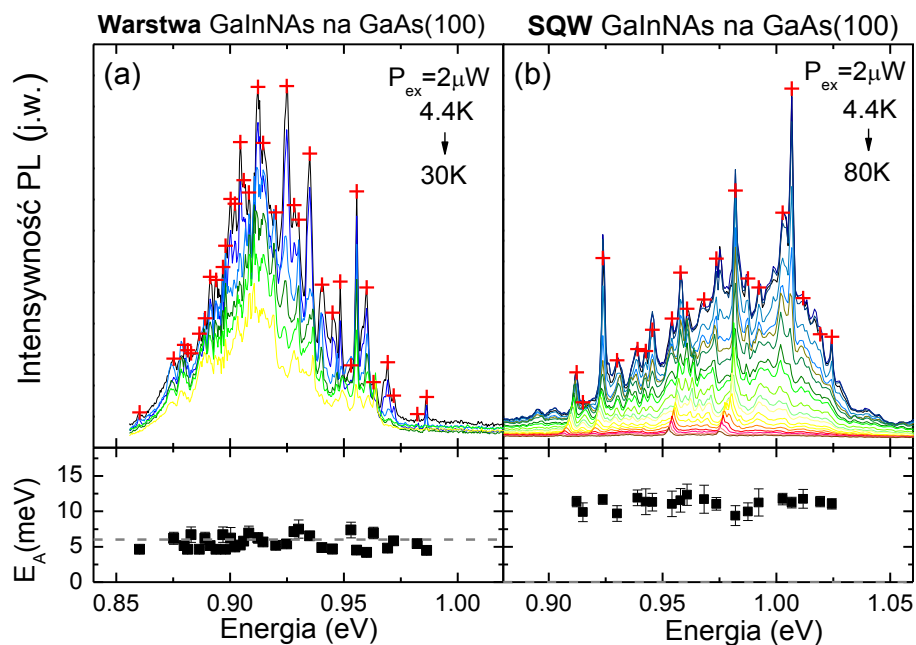
Podobnie jak w wypadku warstw, widma mikrofotoluminescencji zebrane z różnych miejsc próbki ze studnią kwantową różnią się, co odzwierciedla losowy rozkład energii stanów lokalizujących.

Rysunek 5.13 przedstawia zależność widma mikrofotoluminescencji od temperatury zmierzoną dla trzech różnych mocy pobudzenia ( $1 \mu\text{W}$ ,  $5 \mu\text{W}$  i  $10 \mu\text{W}$ ) dla tego samego miejsca na próbce wraz z wyznaczonymi energiami aktywacji. Podobnie jak dla warstw wyznaczone energie aktywacji nie zależą ani od energii lokalizacji, ani od mocy pobudzenia i są stałe dla wszystkich obserwowanych linii. Wartość energii aktywacji dla pojedynczych linii obserwowanych w widmie fotoluminescencji ze studni kwantowej wynosi około  $11 \text{ meV}$ , co jest wartością niemal dwukrotnie większą niż w przypadku warstw. Oznacza to, że natura emisji z rekombinacji zlokalizowanych nośników jest w przypadku studni kwantowej taka sama jak w przypadku warstw (lokalizacja na głębokich stanach donorowych lub akceptorowych), a wzrost energii aktywacji związany jest ze wzrostem energii wiązania ekscytonu wywołanego potencjałem studni kwantowej.



**Rysunek 5.13** Widma  $\mu$ -PL mierzone w funkcji temperatury próbki (górne wykresy) wraz z wyznaczonymi energiami aktywacji dla każdej z poszczególnych pojedynczych linii (dolne wykresy).

Aby dodatkowo potwierdzić prawdziwość przedstawionych powyżej wniosków przeprowadzone zostały pomiary na warstwie i studni kwantowej GaInNAs (100) w dokładnie takich samych warunkach dla wielu miejsc na próbce.

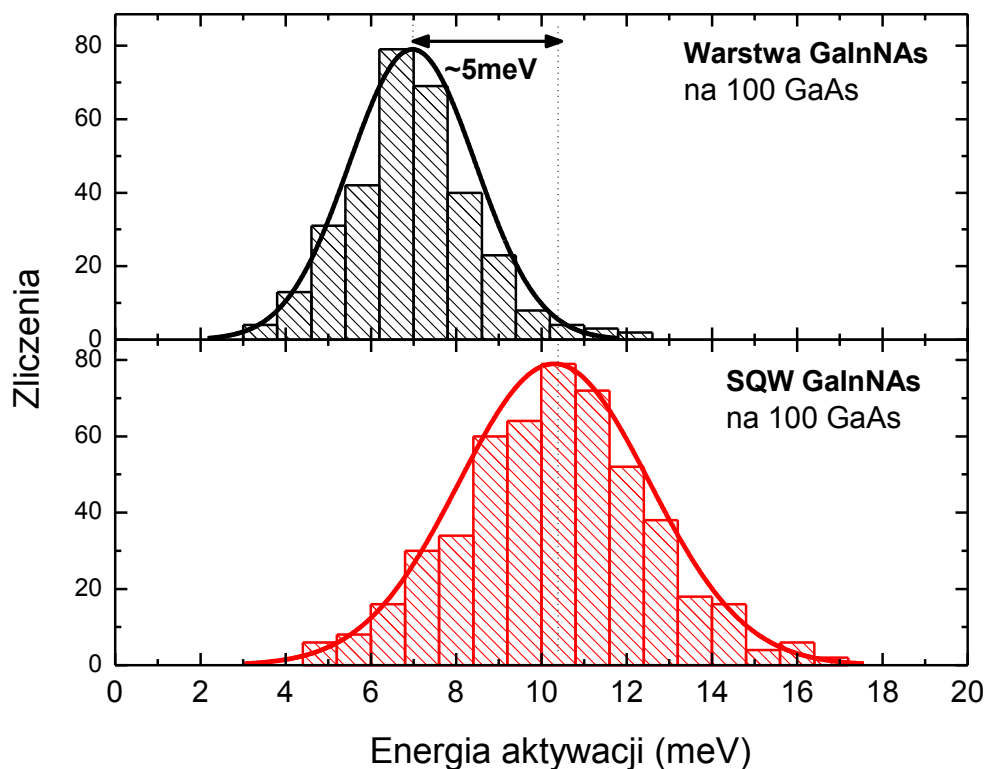


**Rysunek 5.14** Widma  $\mu$ -PL mierzone w funkcji temperatury próbki (górne wykresy) wraz z wyznaczonymi energiami aktywacji (dolne wykresy) dla warstwy (a) i studni kwantowej (b).

Rysunek 5.14 przedstawia porównanie zależności widm fotoluminescencji od temperatury z materiału objętościowego oraz studni kwantowej GaInNAs wraz z wyznaczonymi dla poszczególnych linii energiami aktywacji. Porównanie to dostarcza informacji, że fotoluminescencja z materiału objętościowego jest gaszona w znacznie niższej temperaturze niż ta ze studni kwantowej. Emisja z materiału objętościowego może być obserwowana do temperatury około 30 K, podczas gdy emisja ze studni kwantowej widoczna jest nawet w temperaturze 80 K. Różnice w termicznym gaszeniu fotoluminescencji odzwierciedlają się również w wartościach energii aktywacji przedstawionych poniżej widm fotoluminescencji. Energie te w przypadku studni kwantowej są wyraźnie wyższe niż w przypadku warstw.

Na podstawie pomiarów termicznego gaszenia fotoluminescencji dla różnych miejsc na próbce sporządzone zostały histogramy (rysunek 5.15), przedstawiające rozkład energii aktywacji zarówno dla materiału objętościowego GaInNAs osadzonego na podłożu GaAs(100) jak i dla studni kwantowej. Histogramy te dowodzą, że energia

aktywacji wzrasta w przypadku studni kwantowej. Dla materiału objętościowego wynosi ona około 6 meV. Dla studni kwantowej jest natomiast niemal dwukrotnie większa i wynosi około 11 meV. Wyznaczone wartości energii aktywacji są bardzo bliskie energii wiązania swobodnego ekscytonu odpowiednio w materiale objętościowym jak i studni kwantowej [106]–[108].



**Rysunek 5.15** Rozkłady energii aktywacji otrzymanych dla każdej z pojedynczych linii dla warstwy GaInNAs (a) oraz studni kwantowej GaInNAs/GaAs (b).

Przedstawione porównanie wyników otrzymanych na podstawie badań emisji z warstwy oraz studni kwantowej potwierdza wysuniętą hipotezę, że dysocjacja ekscytonów jest główną przyczyną gaszenia fotoluminescencji ze stanów zlokalizowanych poniżej przerwy energetycznej.

Warto zauważyć, że rozkład energii aktywacji cechuje się w przypadku studni kwantowej nieco większym poszerzeniem niż analogiczny rozkład dla materiału objętościowego (rysunek 5.15). Efekt ten można powiązać z faktem, że w przypadku studni kwantowej energia wiązania ekscytonu silnie zależy od jej szerokości. Wskutek

tego drobne przestrzenne fluktuacje szerokości studni przekładają się na zwiększenie rozrzutu wartości energii wiązania ekscytonu. W przypadku materiałów objętościowych efekt ten nie występuje i obserwowane poszerzenie rozkładu energii aktywacji jest mniejsze.

Podsumowując, przedstawione w tym rozdziale wyniki badań pozwoliły stwierdzić, że energia aktywacji procesu termicznego gaszenia fotoluminescencji dla ekscytonów zlokalizowanych na stanach w obrębie przerwy wzbronionej nie zależy od energii lokalizacji. Średnia wartość energii aktywacji dla warstw GaInNAs wynosi około 6 meV, podczas gdy dla studni kwantowej GaInNAs/GaAs o szerokości 10 nm – 11 meV. Obserwacje te potwierdzają wniosek, że w tym systemie materiałowym ekscytony są w niskiej temperaturze lokalizowane na stanach w swej naturze podobnych do głębokich stanów donorowych lub akceptorowych, a mechanizmem odpowiedzialnym za zjawisko gaszenia fotoluminescencji ze stanów zlokalizowanych jest rozrywanie ekscytonu na skutek wzrostu energii termicznej.

## 6 Stany zlokalizowane i zdelokalizowane w półprzewodnikach GaNAs, GaInNAs i GaNAsSb

Zrozumienie przyczyn spadku jakości optycznej półprzewodników typu AIII-BV rozrzedzonych azotem jest kluczowym zagadnieniem dotyczącym tych materiałów z punktu widzenia ich potencjalnych zastosowań w laserach i ogniwach fotowoltaicznych. Można obecnie znaleźć wiele prac dotyczących jakości optycznej półprzewodników typu AIII-BV rozrzedzonych azotem, takich jak GaNAs [109], GaInNAs [110], [111] czy GaNAsSb [112] oraz wpływu wygrzewania [62], [113] na jakość optyczną tego typu materiałów. Jednakże do tej pory nie przedstawiono systematycznych badań dotyczących wpływu rodzaju macierzystego półprzewodnika typu AIII-BV na jakość i właściwości optyczne stopów typu AIII-N-BV.

W niniejszym rozdziale zaprezentowane są wyniki pomiarów przeprowadzonych przy technikami fotoodbicia, fotoluminescencji i mikrofotoluminescencji na wygrzanych i niewygrzanych warstwach epitaksjalnych  $\text{GaN}_{0,02}\text{As}_{0,98}$ ,  $\text{Ga}_{0,95}\text{In}_{0,05}\text{N}_{0,02}\text{As}_{0,98}$  oraz  $\text{GaN}_{0,02}\text{As}_{0,9}\text{Sb}_{0,08}$ , zawierających taką samą ilość azotu ( $N = 2\%$ ). Zaobserwowane różnice pomiędzy trzema rodzajami próbek zostały przeanalizowane pod kątem wpływu rodzaju macierzystego półprzewodnika typu AIII-BV na właściwości i jakość optyczną stopów typu AIII-N-BV. Dodatkowo przedstawiono rezultaty badań dotyczących zależności szerokości przerwy energetycznej od temperatury badanych próbek. Zależność ta była już wielokrotnie badana przy wykorzystaniu techniki fotoluminescencji w półprzewodnikach rozrzedzonych azotem [114]–[116]. Jednak w niskiej temperaturze technika ta nie nadaje się do określania szerokości przerwy energetycznej materiałów, w których występują silne efekty lokalizacji nośników. Z tego powodu zagadnienie zależności energii przejścia podstawowego i jej poszerzenia od temperatury oraz kwestia stanów zlokalizowanych i zdelokalizowanych w różnego rodzaju stopach półprzewodnikowych typu AIII-N-BV są wciąż nie do końca zbadane i wyjaśnione.

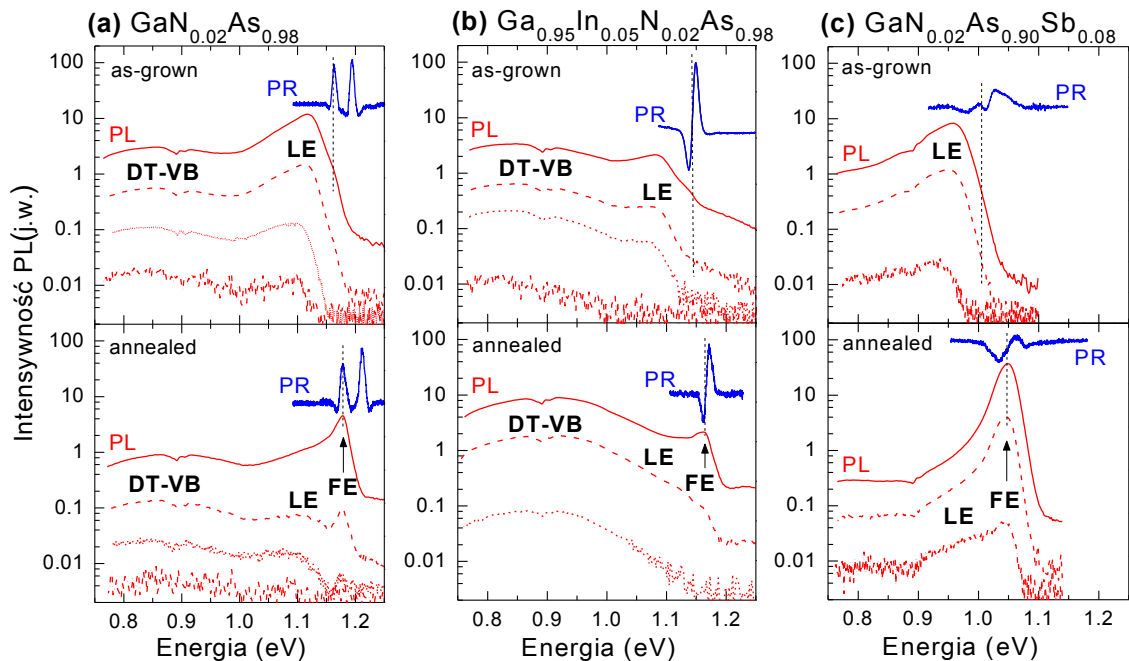
Prezentowane badania zostały przeprowadzone na próbkach osadzonych na półizolacyjnym podłożu z GaAs o orientacji (100). Wytworzenie właściwych warstw zostało poprzedzone osadzeniem warstwy przejściowej GaAs o grubości 120 nm, na

której zostały osadzone warstwy  $\text{GaAs}_{0,98}\text{N}_{0,02}$ ,  $\text{Ga}_{0,95}\text{In}_{0,05}\text{As}_{0,98}\text{N}_{0,02}$  oraz  $\text{GaAs}_{0,90}\text{Sb}_{0,08}\text{N}_{0,02}$  o grubości 100 nm. Warstwy te zostały dodatkowo przykryte warstwą GaAs o grubości 20 nm. Składy poszczególnych próbek zostały określone metodami spektroskopii masowej jonów wtórnych i dyfraktometrii rentgenowskiej. Proces wygrzewania został przeprowadzony w temperaturze 750°C i trwał 10 minut. Właściwości strukturalne zostały ponownie sprawdzone po procesie wygrzewania metodą dyfraktometrii rentgenowskiej, która nie wykazała znaczących zmian. Wynik badania przy pomocy elektronowej mikroskopii transmisyjnej nie wykazał ponadto znaczących przestrzennych fluktuacji składu ani klasteryzacji, wskazując, że jednorodność struktur nie uległa w procesie wygrzewania znaczącym zaburzeniom [117]. W związku z powyższym można przyjąć, że skład struktur przed i po wygrzewaniu jest taki sam. Dodatkowo dzięki dość dużej grubości warstw (100 nm), ewentualna dyfuzja składników stopu w pobliżu międzypowierzchni nie powinna w znaczący sposób zaburzyć właściwości optycznych badanych warstw, jak to ma czasami miejsce w przypadku studni kwantowych o mniejszej grubości [66].

W celu zbadania wpływu rodzaju macierzystego półprzewodnika na jakość optyczną warstw  $\text{GaAs}_{0,98}\text{N}_{0,02}$ ,  $\text{Ga}_{0,95}\text{In}_{0,05}\text{As}_{0,98}\text{N}_{0,02}$  i  $\text{GaAs}_{0,90}\text{Sb}_{0,08}\text{N}_{0,02}$  zostały przeprowadzone pomiary foteodbcia oraz fotoluminescencji i mikrofotoluminescencji w szerokim zakresie temperatur. Badania na wszystkich strukturach przeprowadzono w tych samych warunkach. W pierwszej części tego rozdziału zostaną zaprezentowane i porównane wyniki niskotemperaturowych pomiarów foteodbcia i fotoluminescencji. Następnie omówiona zostanie zależność szerokości przerwy energetycznej od temperatury, wyznaczona z pomiarów foteodbcia. Jako ostatnie zostaną przedstawione i omówione wyniki pomiarów mikrofotoluminescencji uzyskane przy różnych mocach pobudzania i w w funkcji temperatury.

## 6.1 Porównanie wyników pomiarów fotoluminescencji i fotoodbicia

Rysunek 6.1 przedstawia widma fotoodbicia i makrofotoluminescencji zmierzone dla niewygrzanych i wygrzanych warstw  $\text{GaAs}_{0,98}\text{N}_{0,02}$ ,  $\text{Ga}_{0,95}\text{In}_{0,05}\text{As}_{0,98}\text{N}_{0,02}$  oraz  $\text{GaAs}_{0,90}\text{Sb}_{0,08}\text{N}_{0,02}$  w temperaturze 10 K.



**Rysunek 6.1** Widma fotoodbicia i makrofotoluminescencji zmierzone w temperaturze 10 K dla niewygrzanych i wygrzanych warstw: (a)  $\text{GaN}_{0,02}\text{As}_{0,98}$ , (b)  $\text{Ga}_{0,95}\text{In}_{0,05}\text{N}_{0,02}\text{As}_{0,98}$  i (c)  $\text{GaN}_{0,02}\text{As}_{0,9}\text{Sb}_{0,08}$ . Czerwonymi liniami: ciągłą, kreskową, drobno kreskową i kreskowaną – kropkowaną zaznaczone są widma fotoluminescencji zmierzone przy wartościach gęstość mocy pobudzenia równych odpowiednio [ $\text{W}/\text{cm}^2$ ]: 0,08, 0,24, 0,54, and 7,5. Linia niebieską zaznaczone są widma fotoodbicia.

Szerokość przerwy energetycznej dla trzech badanych materiałów może być określona poprzez analizę rezonansu fotoodbicowego dzięki nieczułości tej metody na obecność w strukturze stanów zlokalizowanych. Metoda ta jest czuła jedynie na stany rozciągłe takie jak przejścia ekscytonowe lub przejścia typu pasmo-pasmo. Położenie szerokości przerwy energetycznej na skali energii dla poszczególnych próbek zaznaczone jest za pomocą pionowej przerywanej czarnej linii na rysunku 6.1. Porównanie wyników pozwala stwierdzić, że szerokość przerwy energetycznej wzrosła w procesie wygrzewania we wszystkich trzech próbkach. Jest to typowe zjawisko dla

półprzewodników rozrzedzonych azotem i związane jest z rekonfiguracją atomów w procesie wygrzewania [65], [66], [103], [118]. Należy podkreślić, że zmiany te muszą mieć bardzo lokalny charakter, skoro nie ujawniły się w pomiarach dyfraktometrii rentgenowskiej czy elektronowej mikroskopii transmisyjnej.

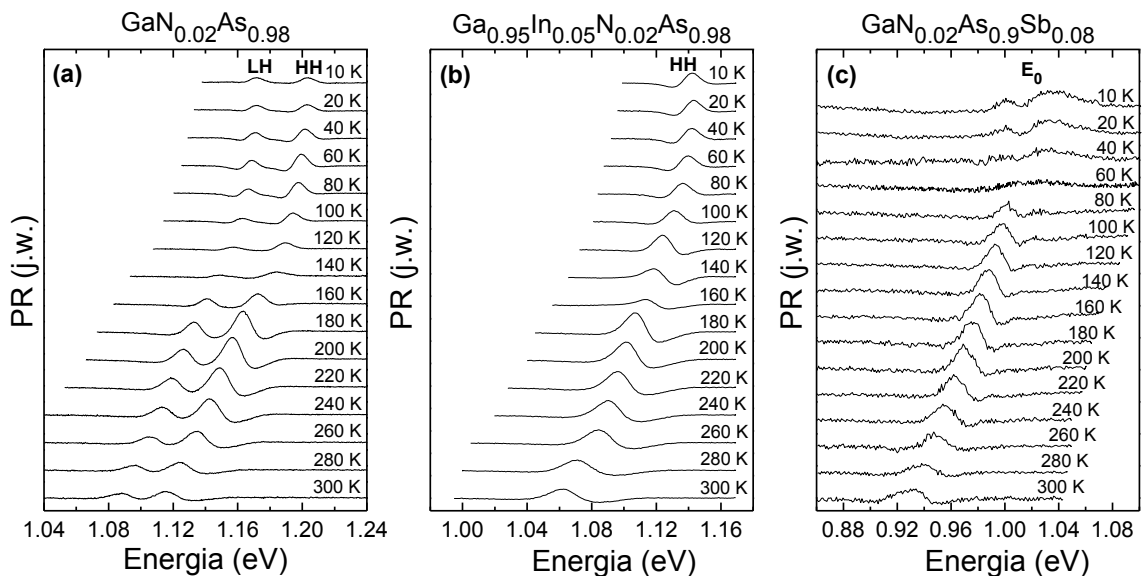
W zmierzonych widmach fotoluminescencji można wyróżnić trzy rodzaje przejść: (i) FE (ang. *free exciton/band to band*) - rekombinacja swobodnego ekscytonu bądź rekombinacja typu pasmo-pasmo (energia tego przejścia pokrywa się z energią rezonansu fotoodbiciowego), (ii) emisja z rekombinacji zlokalizowanych nośników/ekscytonów (LE, ang. *localized emission*) oraz (iii) najniższe położone przejście o energii około 0,85 eV, związane z przejściem pomiędzy głębokimi pułapkami elektronowymi a pasmem walencyjnym (DT-VB, ang. *deep trap-valance band*). Interpretacja pochodzenia najniższego położonego przejścia oparta jest na wynikach zawartych w pracy [119]. W pracy tej wykorzystując technikę spektroskopii głębokich poziomów (DLTS – ang. *deep level transient spectroscopy*), powiązano niskoenergetyczną emisję z warstw GaNAs z przejściem pomiędzy głębokimi pułapkami elektronowymi a pasmem walencyjnym. Przejście DT-VB jest wyraźnie obserwowane tylko dla warstw  $\text{GaN}_{0,02}\text{As}_{0,98}$  i  $\text{Ga}_{0,95}\text{In}_{0,05}\text{N}_{0,02}\text{As}_{0,98}$ , w przypadku emisji z materiału  $\text{GaAs}_{0,90}\text{Sb}_{0,08}\text{N}_{0,02}$  intensywność tego przejścia jest znacznie słabsza niż w przypadku dwóch pozostałych próbek. Równocześnie intensywność przejścia FE jest najwyższa dla próbki  $\text{GaAs}_{0,90}\text{Sb}_{0,08}\text{N}_{0,02}$ , co potwierdza jej wyższą jakość optyczną. Należy zauważyć, że emisja ze swobodnych ekscytonów lub rekombinacja typu pasmo-pasmo mogą być obserwowane tylko w przypadku próbek wygrzanych i tylko przy dostatecznie dużej gęstości mocy pobudzenia. Przed procesem wygrzewania widmo fotoluminescencji zdominowane jest przez rekombinację zlokalizowanych ekscytonów (LE), a przejście FE jest niemal niewidoczne. Przejścia FE oraz LE są przedmiotem dokładniejszej analizy zaprezentowanej poniżej.



## 6.2 Badania zależności przerwy energetycznej od temperatury przy wykorzystaniu techniki fotoodbicia

Rysunki 6.2 (a), (b) i (c) przedstawiają widma fotoodbicia zmierzone w zakresie temperatur od 10 K do 320 K dla niewygrzanych warstw  $\text{GaAs}_{0,98}\text{N}_{0,02}$ ,  $\text{Ga}_{0,95}\text{In}_{0,05}\text{As}_{0,98}\text{N}_{0,02}$  i  $\text{GaAs}_{0,90}\text{Sb}_{0,08}\text{N}_{0,02}$ . Wraz ze wzrostem temperatury rezonans fotoodbiciowy przesuwa się ku czerwieni, a jego poszerzenie rośnie. Można ponadto zaobserwować, że amplituda rezonansu rośnie wraz z temperaturą, co jest niespotykane dla wysokiej jakości struktur półprzewodnikowych. Zjawisko to wynika z faktu, że modulacja zagięcia pasm w pomiarach fotoodbicia jest słabsza w niskich temperaturach z powodu lokalizacji nośników [120].

Widmo fotoodbicia z próbki  $\text{GaAs}_{0,98}\text{N}_{0,02}$  złożone jest z dwóch rezonansów, co związane jest z niedopasowaniem sieciowym warstwy  $\text{GaAs}_{0,98}\text{N}_{0,02}$  do podłoża z GaAs. Warstwa poddana jest naprężeniu rozciągającemu ( $\varepsilon = -7,9 \times 10^{-3}$ ), które znosi degenerację pasm dziur ciężkich i lekkich. Rezonans położony po niskoenergetycznej stronie widma związany jest z przejściem pomiędzy dnem pasma przewodnictwa a maksimum pasma dziur lekkich. Wyżej położone przejście związane jest natomiast z przejściem ciężkodziurowym.

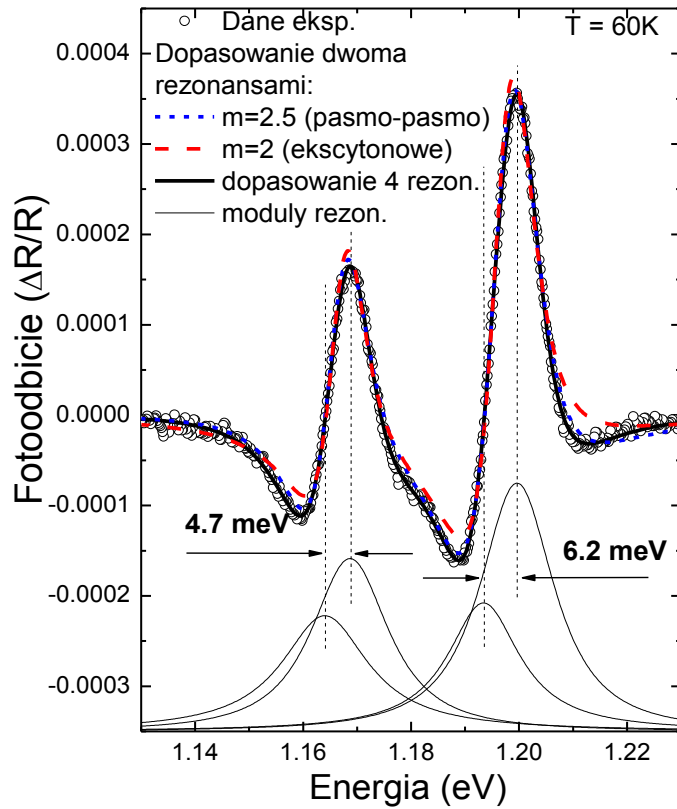


**Rysunek 6.2** Zależność widma fotoodbicia od temperatury dla niewygrzanych warstw: (a)  $\text{GaN}_{0,02}\text{As}_{0,98}$ , (b)  $\text{Ga}_{0,95}\text{In}_{0,05}\text{N}_{0,02}\text{As}_{0,98}$  i (c)  $\text{GaN}_{0,02}\text{As}_{0,9}\text{Sb}_{0,08}$ .

Warstwa  $\text{Ga}_{0,95}\text{In}_{0,05}\text{As}_{0,98}\text{N}_{0,02}$  jest niemal dopasowana sieciowo do podłoża ( $\varepsilon = -0.7 \times 10^{-3}$ ) przez co rozszczepienie pasm lekko- i ciężkodziurowego jest znikome i w widmie fotoobicia obserwowany jest tylko jeden rezonans. Warstwa  $\text{GaAs}_{0,90}\text{Sb}_{0,08}\text{N}_{0,02}$  poddana jest naprężeniu ściskającemu ( $\varepsilon = 4.5 \times 10^{-3}$ ), które powinno objawiać się rozszczepieniem pasm lekko- i ciężkodziurowego na poziomie 15 meV. Jednakże z uwagi na znacznie większe poszerzenie rezonansów niż w pozostałych dwóch strukturach rozszczepienie to nie jest tak wyraźnie widoczne jak w przypadku warstwy  $\text{GaAs}_{0,98}\text{N}_{0,02}$ . W przypadku próbek  $\text{GaAs}_{0,90}\text{Sb}_{0,08}\text{N}_{0,02}$  większe poszerzenie rezonansu fotoobiciowego jest zjawiskiem spodziewanym. Po pierwsze, zawartość antymonu (8%) jest w nich większa niż koncentracja indu (5%), a po drugie, antymon zmniejsza szerokość przerwy energetycznej bardziej niż ind przy tej samej koncentracji. W efekcie przekłada się to na większe przestrzenne fluktuacje szerokości przerwy energetycznej. Uwidacznia się to w większym poszerzeniu rezonansu fotoobiciowego. W celu wyznaczenia energii i poszerzenia przejść optycznych obserwowanych w widmach fotoobicia dopasowano do nich krzywe teoretyczne uzyskane z formuły Aspnesa (opisanej w rozdziale na temat techniki fotoobicia wzorem 3.3):

Analizując wyniki pomiarów dla warstwy  $\text{GaAs}_{0,98}\text{N}_{0,02}$ , zaobserwowano, że w niskich temperaturach każde z przejść, zarówno lekko- jak i ciężkodziurowe, złożone jest z dwóch rezonansów: jednego związanego z rekombinacją ekscytonów swobodnych (parametr  $m=2$  w formule Aspnesa) oraz drugiego, związanego z rekombinacją typu pasmo-pasmo (parametr  $m=2,5$ ).

Rysunek 6.3 przedstawia porównanie dopasowania do widma fotoobicia z warstwy  $\text{GaAs}_{0,98}\text{N}_{0,02}$  (zmierzonego w temperaturze 60 K) krzywych teoretycznych z dwoma oraz czterema rezonansami. Próby dopasowania do widma fotoobicia krzywej zawierającej tylko dwa rezonanse typu pasmo-pasmo ( $m=2,5$ ) albo typu ekscytonowego ( $m=2$ ) nie dały w pełni satysfakcjonujących rezultatów. Dopiero, gdy do każdego z przejść lekko- i ciężkodziurowych dopasowano sumę dwóch rezonansów, związanych z absorpcją ekscytonową i przejściem typu pasmo-pasmo, zgodność pomiędzy danymi eksperymentalnymi a krzywą teoretyczną okazała się zadawalająca. W przypadku próbek  $\text{GaAs}_{0,98}\text{N}_{0,02}$  użycie krzywej z czterema rezonansami jest konieczne w zakresie temperatur od 10 K do 80 K.



**Rysunek 6.3** Widmo fotoodbicia z niewygrzanej warstwy GaN<sub>0,02</sub>As<sub>0,98</sub> zmierzone w temperaturze 60 K (puste punkty) wraz z dopasowanymi krzywymi teoretycznymi. Liniami przerywanymi zaznaczone są próby dopasowania do danych krzywej dla dwóch rezonansów typu pasmo-pasmo ( $m = 2,5$ , linia niebieska) albo dwóch typu ekscytonowego (czerwona). Linia ciągłą przedstawiono krzywą teoretyczną dla czterech rezonansów (dwóch ekscytonowych i dwóch typu pasmo-pasmo). Wkłady poszczególnych rezonansów przedstawione są poprzez ich moduły, wyrysowane w dolnej części wykresu.

Na rysunku 6.3 zaznaczono dodatkowo moduły poszczególnych rezonansów, które opisane są następującą formułą:

$$\Delta\rho_j(E) = \frac{|A_j|}{\left[ (\hbar\omega - E_j)^2 + \Gamma_j^2 \right]^{\frac{m_j}{2}}}, \quad (6.1)$$

w której wartości poszczególnych parametrów wyznaczone zostały w trakcie dopasowywania do danych teoretycznych. Maksimum modułu rezonansu odpowiada

energii danego przejścia optycznego. Różnica pomiędzy energią przejścia ekscytonowego a energią przejścia typu pasmo-pasmo jest miarą energii wiązania ekscytonu i może być wyznaczona na podstawie przedstawionej analizy danych eksperymentalnych. Dla warstwy  $\text{GaAs}_{0,98}\text{N}_{0,02}$  w przedziale temperatur 40 K – 80 K wkłady rezonansów ekscytonowego i typu pasmo-pasmo są porównywalne. Dzięki temu energia wiązania ekscytonu może być wyznaczona dosyć dokładnie. W wyższych temperaturach wkład rezonansu ekscytonowego wyraźnie słabnie. W temperaturach powyżej 120 K dopasowanie do danych krzywej zawierającej cztery rezonanse już się nie sprawdza (co ma też związek z rosnącym poszerzeniem energii poszczególnych przejść). Dla wyższych temperatur do widm fotoodbicia dopasowano krzywe, w których uwzględniono obecność tylko jednego rodzaju przejść (pasmo-pasmo).

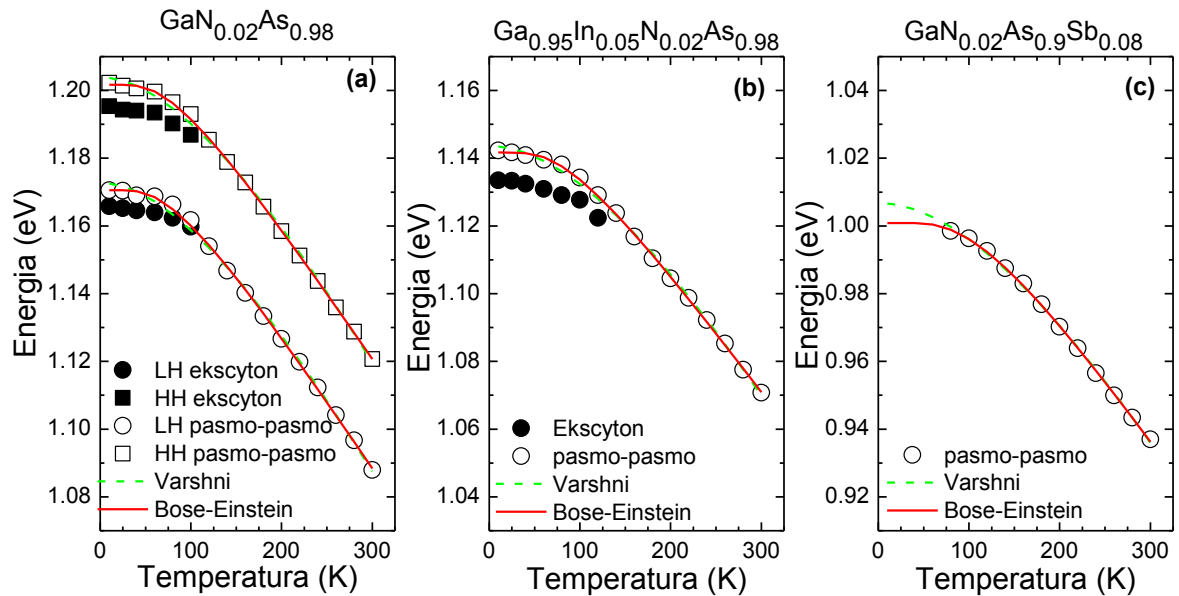
W przypadku warstwy  $\text{Ga}_{0,95}\text{In}_{0,05}\text{As}_{0,98}\text{N}_{0,02}$  udział przejścia ekscytonowego również był obserwowany w niskich temperaturach, dlatego też w wypadku tej próbki do widm fotoodbicia były dopasowywane krzywe zawierające dwa typy rezonansów, związanych z absorpcją ekscytonową oraz absorpcją typu pasmo-pasmo.

Widma fotoodbicia uzyskane dla próbki  $\text{GaAs}_{0,90}\text{Sb}_{0,08}\text{N}_{0,02}$  z uwagi na silne poszerzenie rezonansów fotoodbiciowych zostały dopasowane pojedynczym rezonansem typu pasmo-pasmo. W przypadku tej warstwy udział sygnału związanego z absorpcją ekscytonową również jest spodziewany, jednakże poszerzenie obserwanego rezonansu jest na zbyt duże, by mogła być przeprowadzona wiarygodna procedura dopasowania krzywej zawierającej dwa rodzaje przejść optycznych.

Wyznaczone w wyniku opisanej powyżej analizy energie wiązania ekscytonu w przypadku próbki  $\text{GaAs}_{0,98}\text{N}_{0,02}$  wynoszą odpowiednio  $(4,5 \pm 0,5)$  meV i  $(6,5 \pm 0,5)$  meV dla lekko- i ciężkodziurowego kompleksu. Jak już wspomniano energie te są większe niż w przypadku czystego GaAs, co związane jest ze wzrostem masy efektywnej elektronu na skutek dodania azotu. Dla warstwy  $\text{Ga}_{0,95}\text{In}_{0,05}\text{As}_{0,98}\text{N}_{0,02}$  wyznaczona wartość energii wiązania ekscytonu wynosi  $(8 \pm 2)$  meV. W tym wypadku wartość tę należy wiązać z ciężkodziurowym ekscytonem, gdyż siła oscylatora tego przejścia jest większa niż przejścia lekkodziurowego. Nie można jednakże w pełni wykluczyć udziału przejścia lekkodziurowego w badanym rezonansie, przez co wyznaczona energia wiązania

ekscytonu jest obarczona większą niepewnością niż w przypadku warstwy GaAs<sub>0,98</sub>N<sub>0,02</sub>, gdzie przejścia lekko i ciężkodziurowe są wyraźnie rozdzielone.

Rysunek 6.4 przedstawia zależności energii przejścia ekscytonowego i przejścia typu pasmo-pasmo (wyznaczone z widm fotoodbicia) od temperatury w zakresie od 10 K do 300 K.

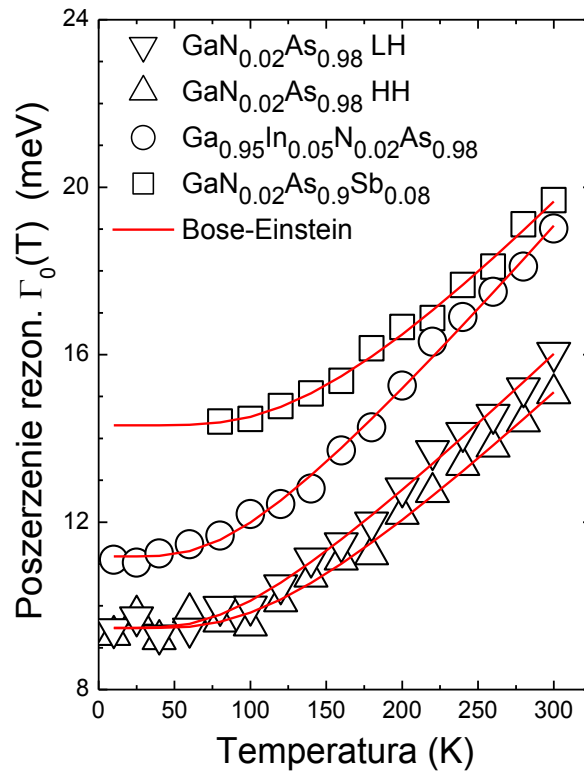


**Rysunek 6.4** Zależności energii przejścia ekscytonowego (pełne punkty) oraz przejścia typu pasmo-pasmo (puste punkty) od temperatury wyznaczone z widm fotoodbicia dla niewygrzanych warstw (a) GaN<sub>0,02</sub>As<sub>0,98</sub>, (b) Ga<sub>0,95</sub>In<sub>0,05</sub>N<sub>0,02</sub>As<sub>0,98</sub> i (c) GaN<sub>0,02</sub>As<sub>0,9</sub>Sb<sub>0,08</sub>. Linie zielona oraz czerwona odpowiadają dopasowanym do danych zależnościom odpowiednio Varshniego i Bosego-Einsteina.

Do zależności energii przejścia typu pasmo-pasmo od temperatury zostały dopasowane krzywe teoretyczne otrzymane przy użyciu formuł Varshniego [51] i Bosego-Einsteina [121] (obydwie formuły wraz z opisem poszczególnych parametrów zostały przedstawione w rozdziale 4.2).

Linia zieloną na rysunku 6.4 przedstawiona jest krzywa wyrysowana przy pomocy formuły Varshniego, a linią czerwoną przy pomocy formuły Bosego-Einsteina. Wyznaczone z procedur dopasowania oby krzywych do danych eksperymentalnych parametry zebrane są w tabeli 6.1 wraz z parametrami odpowiadającymi czystemu GaAs [1].

Rysunek 6.5 przedstawia zależność poszerzenia energii przejścia typu pasmo-pasmo (wyznaczoną z pomiarów fotoodbicia) od temperatury.



**Rysunek 6.5** Zależność poszerzenia energii przejścia typu pasmo-pasmo od temperatury wyznaczona z pomiarów fotoodbliscia dla niewygrzanych warstw GaN<sub>0,02</sub>As<sub>0,98</sub>, Ga<sub>0,95</sub>In<sub>0,05</sub>N<sub>0,02</sub>As<sub>0,98</sub> i GaN<sub>0,02</sub>As<sub>0,9</sub>Sb<sub>0,08</sub> wraz z dopasowanymi do danych krzywymi uzyskanymi przy pomocy formuły Bosego-Einsteina.

Zależność ta może być opisana formułą Bosego-Einsteina [121]:

$$\Gamma_0(T) = \Gamma_0(0) + \frac{\Gamma_{LO}}{\exp\left(\frac{\Theta_{LO}}{T}\right) - 1}, \quad (6.2)$$

gdzie  $\Gamma_0(0)$  jest poszerzeniem, wynikającym z czasu życia elektronów wzbudzonych do pasma przewodnictwa oraz z ich rozpraszania na domieszkach, dyslokacjach oraz innych elektronach.  $\Gamma_{LO}$  jest stałą sprzężenia elektronów z fononami optycznymi, a  $\Theta_{LO}$  jest temperaturą populacji fononów optycznych. Rezultaty dopasowania do danych krzywej wyrysowanej przy pomocy powyższej formuły przedstawione są na rysunku 6.5 za pomocą czerwonej linii, a wyznaczone w ten sposób parametry zebrano w tabeli 6.2.

**Tabela 6.1** Parametry Varshniego i Bosego-Einsteina wyznaczone z zależności przejścia typu pasmo-pasmo od temperatury.

Próbka	$E_0(0)$ [eV]	$\alpha$ [ $10^{-4}$ eV/K]	$\beta$ [K]	$E_0(0)$ [eV]	$a_B$ [meV]	$\Theta_B$ [K]
GaAs	1,519	5,4	225	1,571	57	240
GaN <sub>0,02</sub> As <sub>0,98</sub>						
LH	1,173	5,90	323	1,171	47,9	232
HH	1,204	5,89	329	1,202	47,9	234
Ga <sub>0,95</sub> In <sub>0,05</sub> N <sub>0,02</sub> As <sub>0,98</sub>	1,144	5,99	432	1,142	47,6	256
GaN <sub>0,02</sub> As <sub>0,9</sub> Sb <sub>0,08</sub>	1,007	5,95	456	1,001	67,7	339

**Tabela 6.2** Parametry poszerzenia przejścia typu pasmo-pasmo uzyskane z dopasowania do danych przedstawionych na rysunku 5. formuły Bosego-Einsteina.

Próbka	$\Gamma_0$ [meV]	$\Gamma_{LO}$ [meV]	$\Theta_{LO}$ [K]
GaN <sub>0,02</sub> As <sub>0,98</sub>			
LH	9,47	13,1	361
HH	9,48	10,2	282
Ga <sub>0,95</sub> In <sub>0,05</sub> N <sub>0,02</sub> As <sub>0,98</sub>	11,2	11,8	275
GaN <sub>0,02</sub> As <sub>0,9</sub> Sb <sub>0,08</sub>	14,3	19,2	457

Wyznaczone parametry opisujące zależność szerokości przerwy energetycznej od temperatury różnią się od podawanych dla czystego GaAs. W ogólności można zauważyć, że spowodowane temperaturą zmniejszenie szerokości przerwy energetycznej w przypadku materiałów zawierających azot jest mniejsze niż w przypadku GaAs, co związane jest z oddziaływaniem poziomu azotowego z pasmem przewodnictwa macierzystego półprzewodnika [29]. Należy zauważyć, że zmiany w zależności szerokości przerwy energetycznej od temperatury nie są tak duże, jak te

wielokrotnie podawane w literaturze [114], [116], [122]. W większości z tych prac zależność szerokości przerwy energetycznej od temperatury wyznaczana była w oparciu o pomiary fotoluminescencji. W tego typu materiałach wskutek silnych efektów lokalizacji nośników metoda ta okazuje się mało dokładna i wyznaczone za jej pomocą szerokości przerwy energetycznej obarczone są znaczną niepewnością.

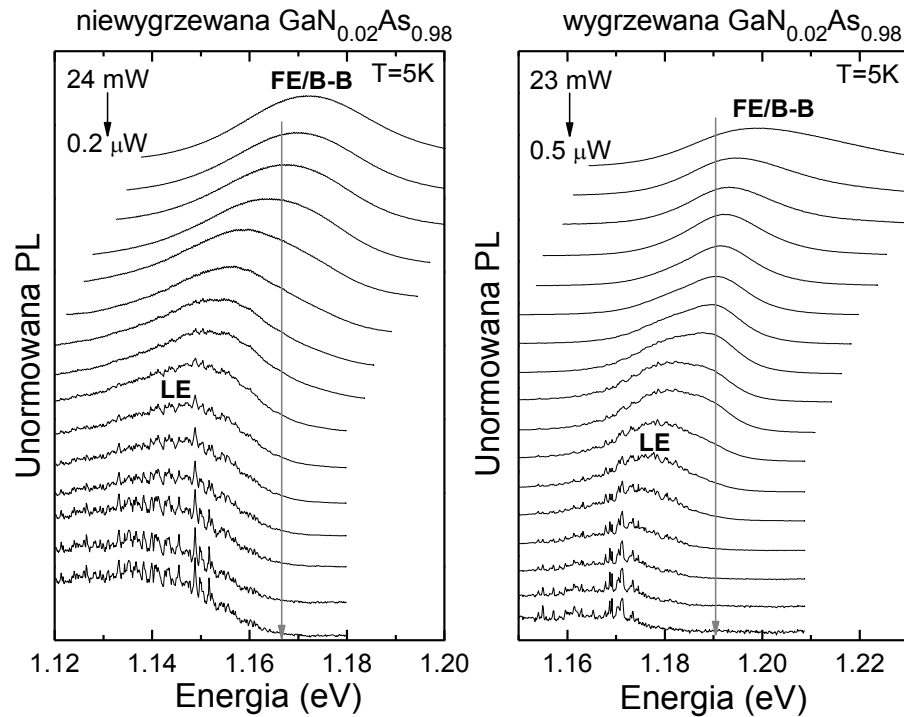
Porównując poszerzenie energii przejścia typu pasmo-pasmo dla trzech niewygrzanych próbek (rysunek 6.5 oraz tabela 6.2) można zauważyć, że w całym zakresie temperatur jest ono największe dla warstwy wytworzonej z materiału  $\text{GaN}_{0,02}\text{As}_{0,9}\text{Sb}_{0,08}$ . Przyczynom tego efektu poświęcono przedstawioną poniżej kolejną część niniejszego rozdziału, gdzie przedstawione są wyniki pomiarów mikrofotoluminescencji dla badanych warstw.

### **6.3 Pomiary mikrofotoluminescencji – wpływ stanów lokalizujących na jakość optyczną**

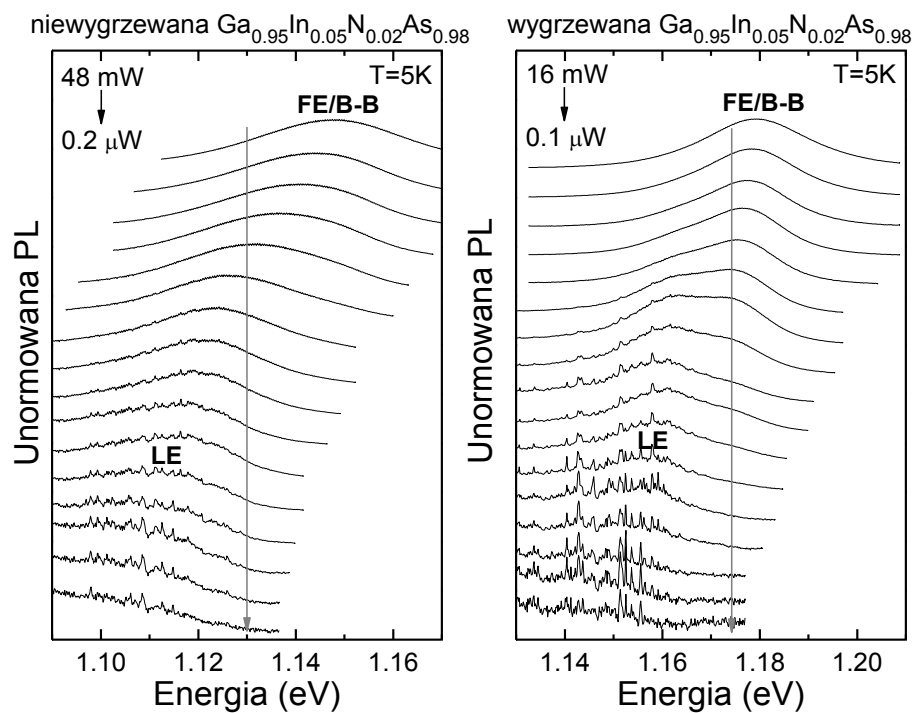
Rysunki 6.6, 6.7 i 6.8 przedstawiają widma mikrofotoluminescencji zmierzone przy różnych mocach pobudzenia w temperaturze 5 K dla niewygrzanych i wygrzanych warstw  $\text{GaAs}_{0,98}\text{N}_{0,02}$ ,  $\text{Ga}_{0,95}\text{In}_{0,05}\text{As}_{0,98}\text{N}_{0,02}$  i  $\text{GaAs}_{0,90}\text{Sb}_{0,08}\text{N}_{0,02}$ . Widma uzyskane z pomiarów warstw  $\text{GaAs}_{0,98}\text{N}_{0,02}$  i  $\text{Ga}_{0,95}\text{In}_{0,05}\text{As}_{0,98}\text{N}_{0,02}$  są jakościowo bardzo podobne do tych już przedstawionych w rozdziale 5. W przypadku warstwy  $\text{GaAs}_{0,90}\text{Sb}_{0,08}\text{N}_{0,02}$  pojedyncze linie nie mogą być wyraźnie rozdzielone nawet przy bardzo niskich mocach pobudzenia. Wraz ze wzrostem mocy pobudzenia pojedyncze wąskie linie nie przesuwają się spektralnie, jednakże pojawia się ich coraz więcej. Sprawia to, że widmo jako całość wygładza się. Dla odpowiednio dużych mocy pobudzenia, zarówno w przypadku próbek wygrzanych jak i niewygrzanych, po wysokoenergetycznej stronie widma pojawia się dodatkowa, gładka i wyraźnie poszerzona emisja.

Porównując widma mikrofotoluminescencji z wynikami pomiarów fotoodbicia można powiązać wysokoenergetyczną emisję z rekombinacją swobodnych ekscytonów, a położone po niskoenergetycznej stronie widma, obserwowane przy niskich mocach pobudzenia, wąskie linie z rekombinacją ekscytonów zlokalizowanych.

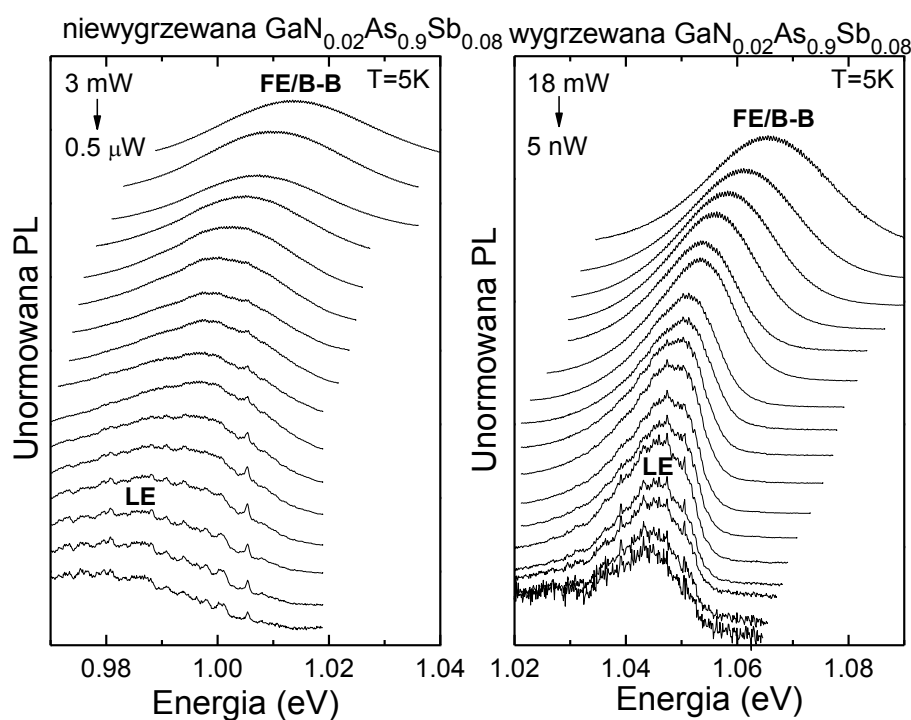




**Rysunek 6.6** Widma mikroftoluminescencji zmierzone przy różnych mocach pobudzenia dla niewygrzewanej (lewa strona) i wygrzewanej (prawa strona) warstwy  $\text{GaN}_{0.02}\text{As}_{0.98}$ . Pionowe linie wskazują położenia energii rekombinacji swobodnych ekscytonów wyznaczone z pomiarów PR.



**Rysunek 6.7** Widma mikroftoluminescencji zmierzone przy różnych mocach pobudzenia dla niewygrzewanej (lewa strona) i wygrzewanej (prawa strona) warstwy  $\text{Ga}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{N}_{0.02}\text{As}_{0.98}$ . Pionowe linie wskazują położenia energii rekombinacji swobodnych ekscytonów wyznaczone z pomiarów fotoodcibicia w temperaturze 10 K.

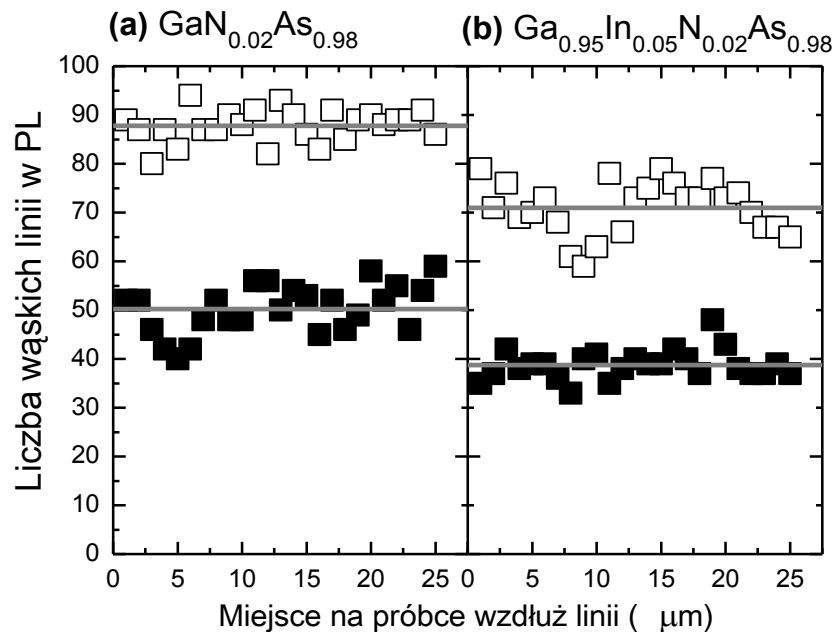


**Rysunek 6.8** Widma mikrofotoluminescencji zmierzone przy różnych mocach pobudzenia dla niewygrzanej (lewa strona) i wygrzanej (prawa strona) warstwy  $\text{GaN}_{0.02}\text{As}_{0.9}\text{Sb}_{0.08}$ .

Początkowe stopniowe wygładzanie się widma wraz ze wzrostem mocy pobudzenia związane jest ze stopniowym zapełnianiem stanów lokalizujących. Przy odpowiednio wysokich mocach pobudzenia wszystkie te stany są zapełnione i dominuje emisja z rekombinacji swobodnych ekscytonów.

Porównując widma fotoluminescencji (rysunek 6.1) i mikrofotoluminescencji (rysunki 6.6-6.8) można zauważyć, że widma zwężają się po procesie wygrzewania. Dodatkowo w przypadku warstw  $\text{GaAs}_{0.98}\text{N}_{0.02}$  i  $\text{Ga}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{As}_{0.98}\text{N}_{0.02}$  po procesie wygrzewania widocznie zmniejsza się liczba ostrych linii w widmie. Zachowanie takie zostało zaobserwowane dla różnych miejsc na próbkach, co jest podsumowane na rysunku 6.9. Nie da się jednoznacznie stwierdzić występowania podobnego zjawiska w przypadku warstwy  $\text{GaAs}_{0.90}\text{Sb}_{0.08}\text{N}_{0.02}$ , gdzie pewne znamiona ostrych linii widoczne są dopiero po procesie wygrzewania. Prawdopodobną tego przyczyną jest zbyt duża gęstość stanów zlokalizowanych w przypadku próbki  $\text{GaAs}_{0.90}\text{Sb}_{0.08}\text{N}_{0.02}$ . Dopiero po procesie wygrzewania liczba stanów lokalizujących spada na tyle, że pojedyncze linie zaczynają się wydzielać w widmie mikrofotoluminescencji.

W celu zbadania natury stanów lokalizujących w trzech badanych warstwach przeprowadzono pomiary termicznego gaszenia fotoluminescencji. Zgodnie z dyskusją, która była przedstawiona w rozdziale 5. ekscytony mogą być zlokalizowane na przestrzennych fluktuacjach potencjału wywołanych niejednorodnością składu, bądź na stanach donorowych lub akceptorowych (poprzez związanie jednego z nośników tworzących parę). W przypadku lokalizacji spowodowanej fluktuacją oczekuje się (podobnie jak ma to miejsce w przypadku kropek kwantowych) wzrostu energii wiązania ekscytonu w porównaniu do ekscytonu swobodnego. Energia ta powinna rosnać wraz z energią lokalizacji. W zawiązku z tym oczekuje się, że energia aktywacji będzie zależeć od głębokości potencjału lokalizującego.

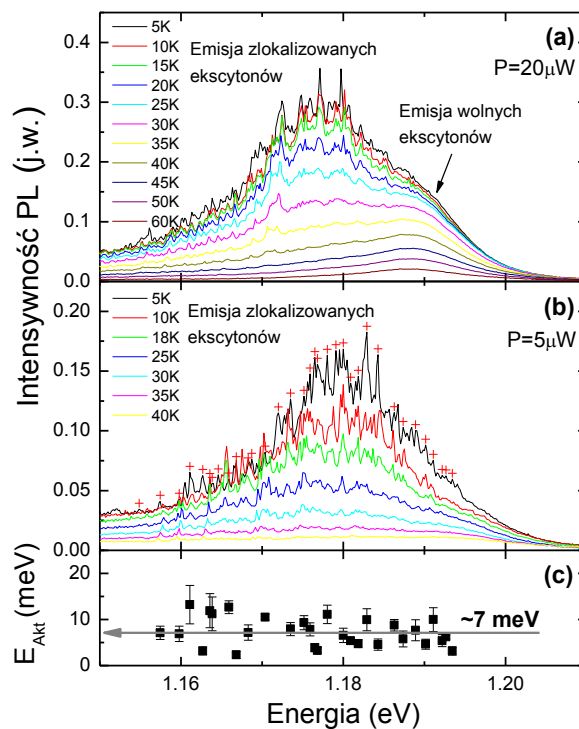


**Rysunek 6.9** Liczba pojedynczych wąskich linii w widmie dla niewygrzanych (puste kwadraty) i wygrzanych (pełne kwadraty) warstw GaAs<sub>0.98</sub>N<sub>0.02</sub> (lewa strona) i Ga<sub>0.95</sub>In<sub>0.05</sub>As<sub>0.98</sub>N<sub>0.02</sub> (prawa strona) dla różnych miejsc na próbkach.

W przypadku ekscytonów zlokalizowanych na stanach donorowych lub akceptorowych energia aktywacji nie powinna zależeć od energii lokalizacji i powinna być bliska energii wiązania swobodnego ekscytonu. Przykładowa zależność widma mikrofitoluminescencji z warstwy GaAs<sub>0.98</sub>N<sub>0.02</sub> od temperatury przedstawiona jest na rysunku 6.10. Dla każdej z wąskich linii została wyznaczona energia aktywacji zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5. W przypadku tej struktury, w granicach niepewności pomiarowej, energie aktywacji są stałe dla wszystkich badanych linii i wynoszą około

7 meV. Bardzo podobne wyniki uzyskano również dla warstwy  $\text{Ga}_{0,95}\text{In}_{0,05}\text{As}_{0,98}\text{N}_{0,02}$ . Sugeruje to, że główną przyczyną występowania ostrych linii emisyjnych o energii niższej od szerokości przerwy energetycznej jest rekombinacja ekscytonów zlokalizowanych na stanach donorowych lub akceptorowych.

W przypadku próbki  $\text{GaAs}_{0,90}\text{Sb}_{0,08}\text{N}_{0,02}$  wartości energii aktywacji dla poszczególnych linii nie mogą być wyznaczone, ponieważ nie są one dostatecznie dobrze rozdzielone spektralnie. Zamiast tego została wyznaczona energia aktywacji dla części widma związanej z emisją z rekombinacji nośników zlokalizowanych. Jest ona znacznie większa niż w przypadku warstw  $\text{GaAs}_{0,98}\text{N}_{0,02}$  i  $\text{Ga}_{0,95}\text{In}_{0,05}\text{As}_{0,98}\text{N}_{0,02}$  i wynosi 15 meV.



**Rysunek 6.10** Widma  $\mu$ -PL w funkcji temperatury zmierzone przy dwóch wartościach mocy wiązki pobudzającej ((a) 20  $\mu$ W oraz (b) 5 mW) dla warstwy  $\text{GaN}_{0,02}\text{As}_{0,98}$  wraz z energiami aktywacji wyznaczonymi dla każdej z pojedynczych linii z części (b).

Należy zauważyć, że wyznaczenie w ten sam sposób energii aktywacji dla warstw  $\text{GaAs}_{0,98}\text{N}_{0,02}$  i  $\text{Ga}_{0,95}\text{In}_{0,05}\text{As}_{0,98}\text{N}_{0,02}$  daje wynik odpowiadający energii aktywacji dla pojedynczych linii, co jest w zgodzie z tym, że energie aktywacji dla wszystkich linii są stałe. Znaczny wzrost energii aktywacji w przypadku warstw  $\text{GaAs}_{0,90}\text{Sb}_{0,08}\text{N}_{0,02}$  sugeruje,

że w strukturze tej dominuje inny mechanizm lokalizacji ekscytonów niż w dwóch pozostałych próbkach. W warstwach  $\text{GaAs}_{0,90}\text{Sb}_{0,08}\text{N}_{0,02}$  nawet niewielka niejednorodność [100] powoduje znaczne przestrzenne fluktuacje potencjału, które mogą bardzo efektywnie wiązać nośniki.

Wzrost energii aktywacji może być powiązany z kwantowym ograniczeniem nośników zlokalizowanych na przestrzennych fluktuacjach potencjału. Wnioskuje się zatem, że emisja LE obserwowana z próbek  $\text{GaAs}_{0,90}\text{Sb}_{0,08}\text{N}_{0,02}$  pochodzi z rekombinacji ekscytonów zlokalizowanych na niejednorodnościach składu warstwy.

Przestrzenne fluktuacje składu oraz głębokie stany donorowe (akceptorowe) wpływają na jakość optyczną materiału na dwa zupełnie różne sposoby. Fluktuacje składu przy nieobecności innych defektów strukturalnych nie modyfikują wewnętrznej kwantowej sprawności materiału w przeciwieństwie do głębokich stanów donorowych (akceptorowych), które są w temperaturze pokojowej istotnym źródłem rekombinacji niepromienistej. W materiałach rozrzedzonych azotem występują zarówno przestrzenne fluktuacje składu jak i głębokie stany pułapkowe, można im jednak przypisać różne wagi. Wzrost koncentracji defektów punktowych w materiale (bez zmiany wielkości fluktuacji potencjału) zawsze prowadzi do redukcji intensywności fotoluminescencji. Przeciwnie - sam wzrost niejednorodności składu bez jednoczesnego wzrostu liczby defektów punktowych nie wywołuje spadku jakości optycznej struktury.

W strukturach o wysokiej koncentracji defektów punktowych przestrzenne fluktuacje potencjału mogą w pewnym stopniu zapobiegać rekombinacji niepromienistej. Dzieje się tak dzięki temu, że nośniki zlokalizowane na fluktuacjach potencjału nie mogą dyfundować do centrów rekombinacji niepromienistej. Zjawisko to zachodzi w materiale GaInN, który zawiera zarówno niejednorodności składu jak również dyslokacje i inne niedoskonałości strukturalne. Pomimo wysokiej koncentracji defektów strukturalnych materiał ten silnie emituje nawet w temperaturze pokojowej [123], [124].

Spośród trzech rodzajów przebadanych materiałów najsilniejszą emisję związaną z podstawowym przejściem optycznym w pokojowej temperaturze otrzymano z próbki  $\text{GaAs}_{0,90}\text{Sb}_{0,08}\text{N}_{0,02}$ . Sugeruje to, że zarówno koncentracja centrów rekombinacji niepromienistej jest w tym materiale najmniejsza, jak również przestrzenne fluktuacje

potencjału redukują wpływ tych centrów na intensywność emisji. Słaba intensywność rekombinacji typu DT-VB w materiale  $\text{GaAs}_{0,90}\text{Sb}_{0,08}\text{N}_{0,02}$  w porównaniu do innych warstw (rysunek 6.1) świadczy dodatkowo o mniejszej liczbie głębokich stanów donorowych (akceptorowych). Z drugiej strony przeprowadzone badania dowodzą, że ekscytyony są dużo sprawniej wychwytywane przez fluktuacje składu w GaNAsSb. Połączenie tych dwóch charakterystyk może tłumaczyć silniejszą fotoluminescencję z tego materiału.

W powyższym rozdziale zaprezentowano zależności szerokości przerwy energetycznej (wyznaczonej z pomiarów fotoodbicia) od temperatury. Wyznaczone szerokości przerwy energetycznej odpowiadają wartościom rzeczywistym, gdyż wykorzystana metoda ma charakter absorpcyjny, dzięki czemu jest nieczuła na obecność defekty punktowe w strukturze.

Dodatkowo z pomiarów fotoodbicia w niskiej temperaturze zostały wyznaczone wartości energii wiązania ekscytonu w materiałach  $\text{GaN}_{0,02}\text{As}_{0,98}$  oraz  $\text{Ga}_{0,95}\text{In}_{0,05}\text{N}_{0,02}\text{As}_{0,98}$ . Wynoszą one odpowiednio  $(4,5 \pm 0,5) \text{ meV}$  oraz  $(6,5 \pm 0,5) \text{ meV}$  dla lekko- i ciężkodziurowych ekscytonów w materiale  $\text{GaN}_{0,02}\text{As}_{0,98}$  oraz  $(8 \pm 2) \text{ meV}$  dla ekscytonów ciężkodziurowych w materiale  $\text{Ga}_{0,95}\text{In}_{0,05}\text{N}_{0,02}\text{As}_{0,98}$ .

Przejścia optyczne zlokalizowanych nośników można zaobserwować w widmach PL oraz  $\mu$ -PL. Ich natura została określona na podstawie pomiarów widm mikrofotoluminescencji w funkcjach mocy wiązki pobudzającej i temperatury próbki oraz porównania wyników tych pomiarów z widmami fotoodbiciowymi. Wyszczególniono trzy składowe widma fotoluminescencji. Pierwsza część występuje około  $(0,2-0,4) \text{ eV}$  poniżej szerokości przerwy energetycznej i jest związana z rekombinacją typu DT-VB. Drugą obserwuje się około  $(10-40) \text{ meV}$  poniżej szerokości przerwy energetycznej, a jej źródłem jest emisja z rekombinacji zlokalizowanych ekscytonów. Ta część widma została szczegółowo przestudiowana na podstawie wyników pomiarów  $\mu$ -PL. Analiza ta pozwoliła zidentyfikować dwa rodzaje zlokalizowanych ekscytonów: i) zlokalizowane na głębokich donorach (akceptorach) oraz ii) zlokalizowane na przestrzennych fluktuacjach potencjału wywołanych niejednorodnością składu. Pierwszy typ lokalizacji dominuje w materiałach  $\text{GaN}_{0,02}\text{As}_{0,98}$  oraz  $\text{Ga}_{0,95}\text{In}_{0,05}\text{N}_{0,02}\text{As}_{0,98}$ , podczas gdy drugi - w warstwach  $\text{GaAs}_{0,90}\text{Sb}_{0,08}\text{N}_{0,02}$ . Trzecie

pasmo PL odpowiada emisji z rekombinacji zdelokalizowanych ekscytonów oraz rekombinacji typu pasmo-pasmo. Emisja ta jest bardzo dobrze widoczna w widmach  $\mu$ -PL dla wyższych mocy wiązki pobudzającej ( $> 2$  mW).

Otrzymane rezultaty i przedstawiona ich analiza dla trzech materiałów sugerują, że formowanie się defektów punktowych zależy od rodzaju półprzewodnika macierzystego. Można wnioskować, że materiały GaAs oraz GaInAs są do siebie pod tym względem bardzo podobne, podczas gdy materiał GaAsSb znacznie się od nich różni.

Ponadto optyczna aktywność defektów punktowych w każdej z trzech badanych warstw jest inna. Niejednorodność szerokości przerwy energetycznej w materiale macierzystym, GaAsSb, jest dużo większa niż w Ga(In)As, co przekłada się również na większe przestrzenne fluktuacje potencjału w materiałach z zawartością azotu. Potwierdzeniem tego jest większe poszerzenie widma fotoodbicia dla  $\text{GaAs}_{0,90}\text{Sb}_{0,08}\text{N}_{0,02}$ .

Warto nadmienić, że nader interesującym byłoby przeprowadzenie analizy zawartej w rozdziałach 5. i 6. dla materiałów wąskoprzerwowych na bazie InAs. Również w tych materiałach spodziewamy się, że emisja, występująca poniżej przerwy energetycznej i związana z rekombinacją zlokalizowanych nośników składa się z pojedynczych linii. Konieczność zastosowania spektrometru fourierowskiego do charakteryzacji materiałów wąskoprzerwowych oraz słaba czułość detektorów w tym zakresie spektralnym uniemożliwia osiągnięcie odpowiedniej rozdzielczości by dokonać pomiarów mikroftoluminescencji.





## 7 Symulacje Monte Carlo widm mikrofotoluminescencji

W celu potwierdzenia interpretacji wyników pomiarów mikrofotoluminescencji przedstawionych w poprzednich rozdziałach zostały przeprowadzone symulacje widm mikrofotoluminescencji w oparciu o oprogramowanie rozwijane przez Michała Baranowskiego w grupie Optycznej Spektroskopii Nanostruktur. Symulacje te bazują na koncepcji zaproponowanej w pracach [125], [126], która wykazuje że charakterystyczne cechy widm fotoluminescencji półprzewodników rozrzedzonych azotem (takie jak np. *S-shape*) związane są z wielokrotnym przeskakiwaniem ekscytonów pomiędzy stanami zlokalizowanymi poniżej przerwy energetycznej przed procesem rekombinacji. Model ten z powodzeniem wyjaśnia efekty obserwowane w pomiarach makrofotoluminescencji [125], [126] jednakże nie był stosowany w celu badania widm mikrofotoluminescencji. W celu zbadania wszystkich efektów obserwowanych w pomiarach mikrofotoluminescencji, takich jak wypełnienie stanów lokalizujących, rekombinacje ekscytonów swobodnych, czy termiczne gaszenie fotoluminescencji model zaproponowany w pracach [125], [126] został poddany pewnym modyfikacjom, które uwzględniają wpływ mocy pobudzenia i temperatury na widma mikrofotoluminescencji.

Dokładny opis zastosowanego modelu można znaleźć w pracach [127], [128], zatem opis przedstawiony w niniejszej rozprawie ograniczony jest do najważniejszych elementów, kluczowych do zrozumienia efektów obserwowanych w widmach mikrofotoluminescencji. W modelu przeskakujących ekscytonów zakłada się, że ekscytony zachowują się jak nieoddziałujące kwazicząstki, charakteryzujące się czasem życia  $\tau_0$ . Ekscytony mogą być wychwytywane przez lokalne minima potencjału, przeskakiwać pomiędzy nimi lub doświadczać innych procesów takich jak rekombinacja niepromienista lub uwalnianie ekscytonu do kontinuum stanów. Wszystkie te procesy charakteryzują się pewną częstotliwością zachodzenia. Do modelowania dynamiki ekscytonów wykorzystywana jest metoda Monte Carlo. W modelu tym bada się ewolucję czasową populacji ekscytonów w pewnej objętości o wymiarach  $L \times L \times L$  zawierającej  $N$  losowo rozmieszczonych (rozkład równomierny) stanów lokalizujących. W wyniku symulacji otrzymuje się czas i energię rekombinacji poszczególnych

eksycyonów, na podstawie których generowane są widma fotoluminescencji. Energie poszczególnych stanów losowane są w ten sposób aby tworzyły one wykładniczy ogon gęstości stanów (*DOS*) poniżej krawędzi ruchliwości, (ang. *mobility edge*),  $E_0$  jest średnią energią głębokości potencjału lokalizującego.

$$DOS(E) = \frac{N}{L^2 E_0} \exp\left(\frac{E}{E_0}\right), \quad (7.1)$$

W przedstawionym dalej opisie energia lokalizacji ma wartość ujemną, a jako poziom o zerowej wartości energii przyjmuje się krawędź ruchliwości. Częstotliwości różnych procesów, których doświadczyć może ekscyton opisane są za pomocą następujących równań:

- Częstotliwość rekombinacji promienistej jest odwrotnością czasu życia ekscytonu

$$\nu_R = \tau_0^{-1}, \quad (7.2)$$

- Częstotliwość aktywacji ekscytonu zlokalizowanego na fluktuacji potencjału o energii  $E_i$  wynosi:

$$\nu_a = \nu_0 \exp\left(\frac{E_i}{k_b T}\right), \quad (7.3)$$

- Częstotliwość wychwytu swobodnych ekscytonów przez stany zlokalizowane opisana jest zależnością:

$$\nu_{cap} = \nu_0 \frac{N_f}{N}, \quad (7.4)$$

gdzie  $N_f$  jest liczbą nieobsadzonych stanów lokalizujących.

- Częstotliwość przeskoku z zajętego stanu lokalizującego  $i$  do wolnego stanu lokalizującego  $j$  zdefiniowana jest przez formułę Millera-Abrahamsa:

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp\left(-\frac{2r_{ij}}{\alpha} - \frac{E_j - E_i + |E_j - E_i|}{2k_b T}\right), \quad (7.5)$$

gdzie  $r_{ij}$  jest przestrzenną separacją stanów lokalizujących o indeksach  $i, j$ ,  $\alpha$  jest długością zaniku funkcji falowej środka masy ekscytonu zlokalizowanego na defekcie,  $k_b$  jest stałą Boltzmann, a  $T$  temperaturą.

W powyższych czterech wzorach  $\nu_0$  jest częstotliwością przeskoku ekscytonów.

Prezentowane w poprzednich rozdziałach wyniki eksperymentalne sugerują, że w zakresie niskich temperatur w półprzewodnikach rozrzedzonych azotem za proces gaszenia fotoluminescencji odpowiedzialna jest dysocjacja ekscytonów. Biorąc ten fakt pod uwagę, w wykorzystanym modelu przyjęto, że częstotliwość niepromienistej rekombinacji opisana jest następującą zależnością:

$$v_{nr} = v_d \exp\left(-\frac{E_X}{k_b T}\right), \quad (7.6)$$

gdzie  $E_X$  jest energią wiązania ekscytonu, a  $v_d$  jest częstością jego dysocjacji. W prezentowanych symulacjach przyjęto iż  $E_X = 6\text{meV}$ , co odpowiada energii wiązania ekscytonu w materiale GaInNAs.

W odróżnieniu do wersji modelu zaproponowanej w pracach [125], [126] wykorzystany model pozwala uwzględnić różną liczbę ekscytonów  $n_0$  wprowadzoną do badanego systemu (pozwala to symulować wyniki pomiarów w funkcji mocy) oraz bierze pod uwagę rekombinację ekscytonów swobodnych, która może być obserwowana w widmach mierzonych przy dużych mocach pobudzenia.

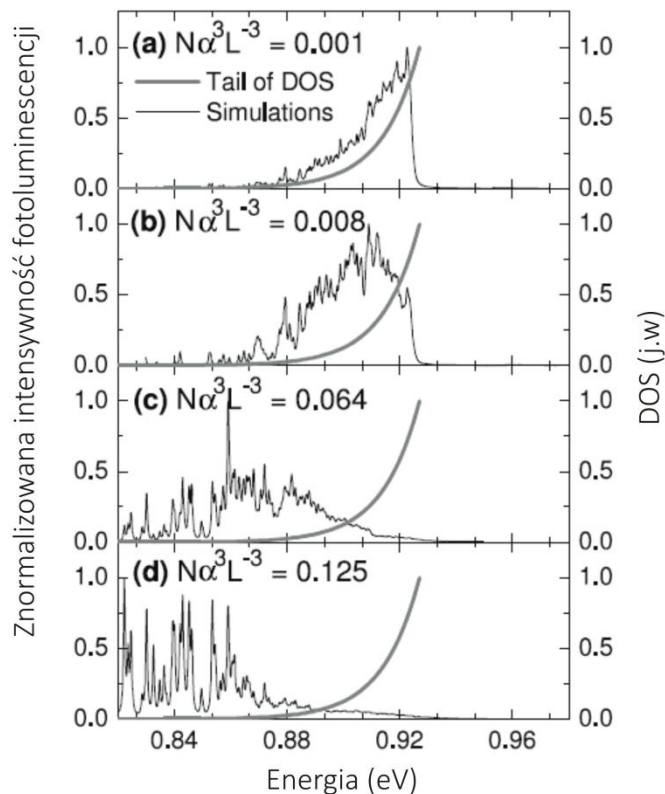
Dla pewnej losowej populacji stanów lokalizujących ( $N = 2000$ ) symulacje przeprowadzane są wielokrotnie (wiele tysięcy razy) w celu uzyskania wiarygodnych wyników. Kluczowymi parametrami dla kształtu widma jest następujący zestaw parametrów  $\tau_0 v_0, \tau_0 v_d, \alpha^3 N/L^3$  oraz  $E_0$ . Prezentowana w literaturze wartość iloczynu czasu życia ekscytonu i częstotliwości przeskoków  $\tau_0 v_0$  mieści się w przedziale  $10^3 - 10^4$  [125], [128]; w prezentowanych symulacjach przyjęto,  $\tau_0 v_0 = 10^3$ . Wartość parametru  $\tau_0 v_d$  może być oszacowana z pomiarów gaszenia fotoluminescencji poprzez analizę spadku intensywności fotoluminescencji za pomocą formuły Arrheniusa

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \gamma \exp\left(\frac{-E_a}{k_b T}\right)}, \quad (7.7)$$

w której  $\gamma$  jest niczym innym niż stosunkiem czasu rekombinacji promienistej do niepromienistej czyli  $\tau_0 v_d$ . W przypadku półprzewodników takich jak Ga(In)NAs parametr ten przyjmuje wartość z zakresu  $10 - 100$  [129], [130] w symulacji przyjęto  $\tau_0 v_d = 14$  z uwagi na dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi. Parametr  $N\alpha^3/L^3$  wyznacza siłę sprzężenia pomiędzy stanami lokalizującymi i wzrasta wraz z koncentracją stanów lokalizujących. Wartość parametru  $E_0$  może zostać wyznaczona na podstawie

poszerzenia widma fotoluminescencji, okazuje się że w modelu przeskakujących ekscytonów poszerzenie połówkowe fotoluminescencji zamienia się zgodnie z regułą  $FWHM = 3E_0$  [131], na podstawie widm uzyskanych dla warstw GaInNAs przyjęto  $E_0 = 13$  meV. W celu generacji widm mikrofotoluminescencji założono, że każdemu procesowi rekombinacji zlokalizowanego ekscytonu można przypisać widmo emisji opisanie krzywą Lorentza o poszerzeniu 0.7 meV, a procesowi rekombinacji swobodnego ekscytonu widmo o kształcie Gaussowskim o poszerzeniu  $\sigma = 13$  meV (podobne poszerzenia obserwane są wynikach eksperymentalnych), a następnie wszystkie te widma są sumowane co tworzy spektrum emisji.

Rysunek 7.1 przedstawia wyniki symulacji widma mikrofotoluminescencji, przeprowadzonych dla  $T = 5$  K, dla różnych wartości parametru  $N\alpha^3/L^3$ . Początkowa ilość poprowadzonych nośników wynosi  $n_0 = 1$ . Wyraźnie widoczne jest, że dla małych wartości parametru  $N\alpha^3/L^3$  kształt widma odtwarza wykładniczy rozkład energii stanów lokalizujących (zaznaczony szarą linią na rysunku 7.1). Gdy zwiększamy wartość parametru  $N\alpha^3/L^3$  (co przekłada się na wzrost efektywnej gęstości stanów lokalizujących) widmo emisji przesuwają się w stronę niższych energii i zaczynają wydzielać się pojedyncze ostre linie emisyjne. Dla dużych wartości tego parametru widmo nie odtwarza wykładniczego rozkładu energii stanów lokalizujących. Wynika to z faktu, że wraz ze wzrostem wartości  $N\alpha^3/L^3$  wzrasta prawdopodobieństwo przeskoku ekscytonów pomiędzy różnymi stanami lokalizującymi. Gdy prawdopodobieństwo to jest małe ekscytony rekombinują zaraz po pierwszym procesie wychwytu. Gdy prawdopodobieństwo przeskoku ekscytonu wzrasta wówczas prawdopodobnym staje się, że ekscyton dokona kilku przeskoków pomiędzy stanami lokalizującymi przed procesem rekombinacji. Wzrost prawdopodobieństwa przeskoków odpowiedzialny jest również za przesuwanie się widma ku czerwieni, należy zauważyć, że w niskiej temperaturze prawdopodobieństwo przeskoku do niżej położonego energetycznie stanu lokalizującego jest bardziej prawdopodobne niż przeskok do wyżej leżącego stanu. Wzrost prawdopodobieństwa przeskoków ekscytonów pomiędzy różnymi stanami lokalizującymi jest również odpowiedzialny za pojawianie się coraz wyraźniejszych ostrych linii.

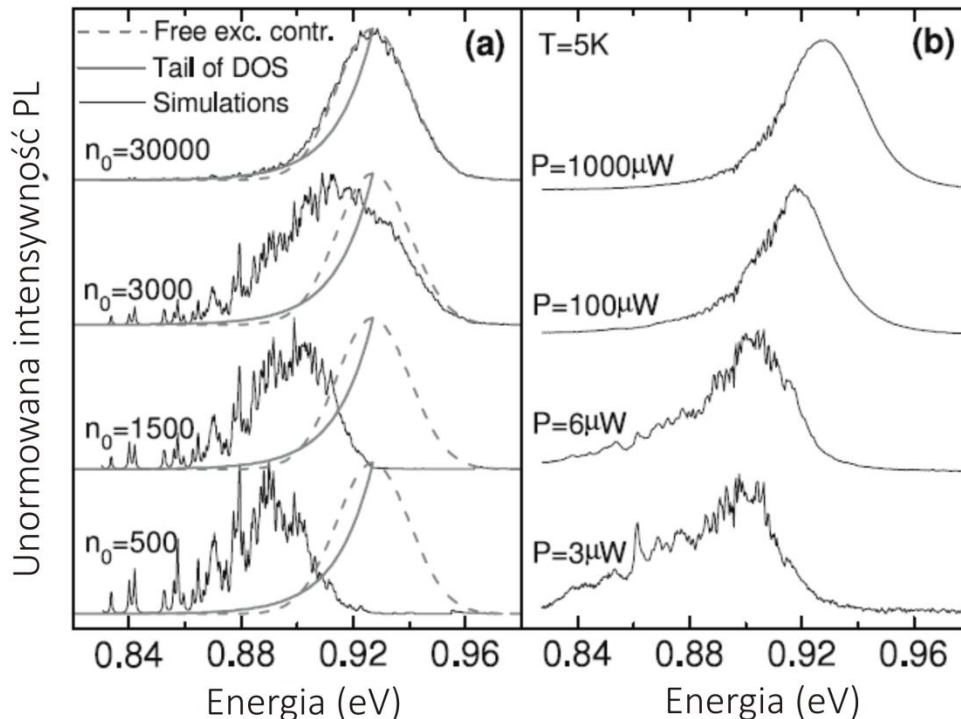


**Rysunek 7.1** Symulowane widma mikrofotoluminescencji ( $T=5K$ ) dla różnych wartości  $N\alpha^3/L^3$ . Szarą linią zaznaczona jest rozkład energii stanów lokalizujących (DOS) dla  $E_0 = 13meV$

W związku z losowym przestrzennym rozmieszczeniem stanów lokalizujących pewne stany stanowią swego rodzaju lokalne minima energii i ekscytony wychwycone przez stany z sąsiedztwa takiego lokalnego minimum są bardzo efektywnie do niego transferowane i dopiero tam rekombinują promieniście. Gdy wartość parametru  $N\alpha^3/L^3$  jest mała przeskoki, a więc i transfer ekscytonów, do takich lokalnych minimów potencjałów jest nieobecny i ostre linie nie uwidaczniają się w symulowanych widmach. Rezultat przedstawiony na rysunku 7.1 wyraźnie pokazuje, że obecność ostrych linii obserwowanych w pomiarach mikrofotoluminescencji związany jest z procesem przeskoku ekscytonów i bez niego nie byłby one widoczne.

Rezultaty symulacji przeprowadzone dla różnych ilości nośników  $n_0$  wprowadzonych do systemu zgadzają się bardzo dobrze w sposób jakościowy z wynikami pomiarów mikrofotoluminescencji w funkcji mocy. Wygenerowane widma dla różnych wartości  $n_0$  przedstawione są na rysunku 7.2(a) wraz z wynikami pomiarów mikrofotoluminescencji warstwa GaInNAs dla różnych mocy pobudzenia (rysunek

7.2(b)). Wyniki eksperymentalne bardzo dobrze zgadzają się z wynikami symulacji. Jak widać na rysunku 7.2(a) wraz ze wzrostem  $n_0$  symulowane widma zaczynają się wygładzać i przesuwać jako całość w stronę wyższych energii.

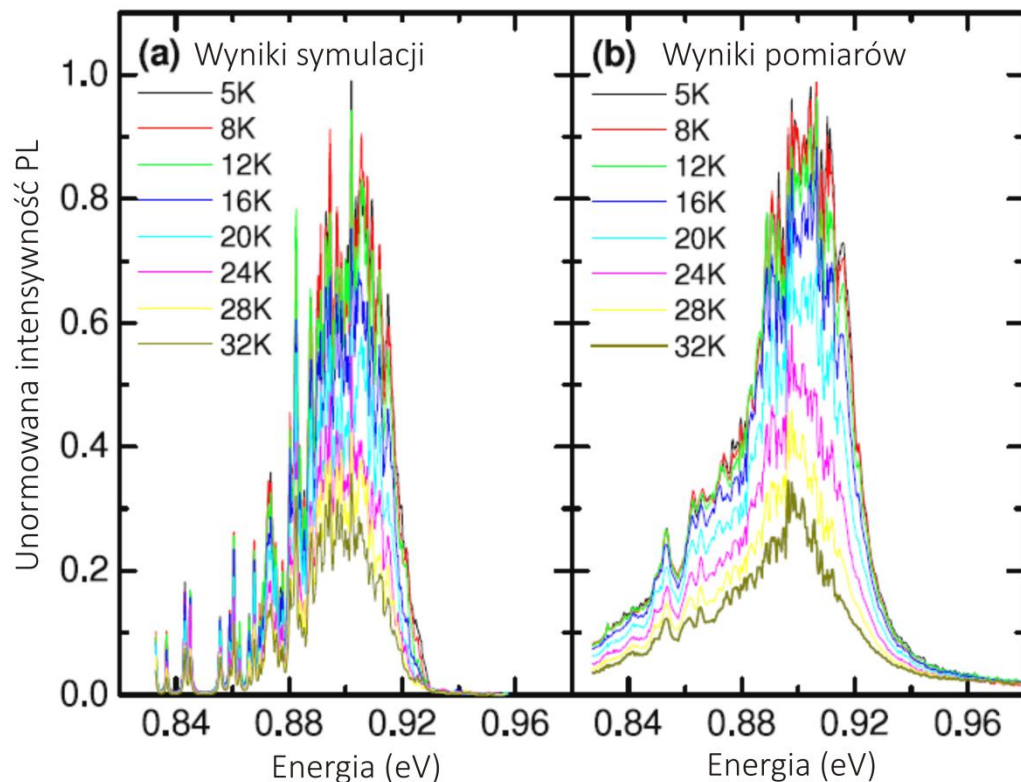


**Rysunek 7.2** Porównanie wyników symulacji (a) z pomiarami mikro-fotoluminescencji warstwy GaInNAs w funkcji mocy (b) w temperaturze 5K. Symulacje zostały przeprowadzone dla następujących parametrów  $N\alpha^3/L^3 = 0.064$ ,  $E_0 = 13\text{meV}$ . Ciągła gruba szara linia przedstawia rozkład stanów lokalizujących, linią przerywaną zaznaczony jest kształt linii emisyjnej ekscytonu swobodnego o poszerzeniu  $\sigma = 13\text{ meV}$ .

Wygładzanie widma związane jest z efektem zapełnienia stanów lokalizujących. Gdy liczba ekscytonów wprowadzonych do systemu  $n_0$  zaczyna przekraczać liczbę stanów lokalizujących  $N$  wówczas proces przeskoków ekscytonów pomiędzy różnymi stanami lokalizującymi nie może zachodzić ponieważ większość stanów lokalizujących jest już zajęta i ekscyton nie może przeskoczyć do zajętego stanu lokalizującego. W takiej sytuacji zlokalizowany ekscyton może jedynie zrekombinować lub ponownie stać się ekscytonem swobodnym (co jest mało prawdopodobne w niskiej temperaturze). Sprawia to, że przy dużej liczbie ekscytonów w systemie obserwowana jest emisja z niemal wszystkich stanów lokalizujących co sprawia, że widmo wygładza się i przesuwa spektralnie ku wyższym energiom. W wypadku gdy liczba ekscytonów jest mniejsza niż

liczba stanów lokalizujących wówczas ekscytony relaksują do lokalnie najgłębszych stanów lokalizujących przed procesem rekombinacji, co sprawia że mniejsza liczba linii widoczna jest w widmie, przez co są one lepiej wydzielone i widmo jako całe jest bardziej przesunięte ku czerwieni. Gdy liczba ekscytonów jest znacząco większa od liczby stanów lokalizujących wówczas dominuje emisja ze swobodnych ekscytonów, które stanowią większość, a widmo przyjmuje kształt Gaussowski.

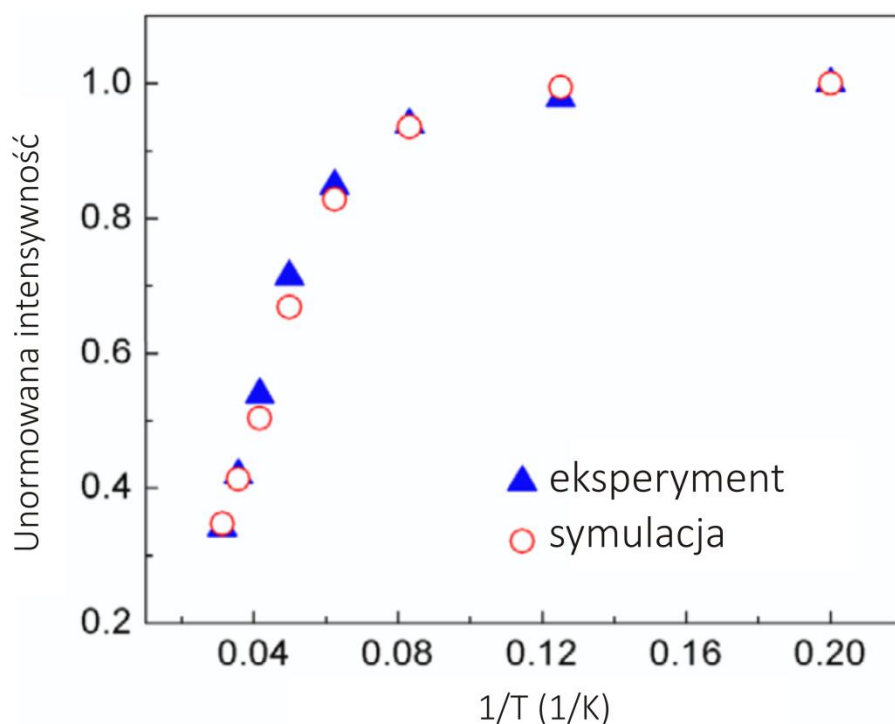
Kolejnym zjawiskiem zaobserwowanym w pomiarach mikrofotoluminescencji warstw i studni kwantowych wykonanych z GaInNAs jest szybkie termiczne gaszenie pojedynczych wąskich linii i słaba zmiana ich relatywnej intensywności (wszystkie cechowały się podobną energią aktywacji). Efekt również jest bardzo ładnie odtworzony za pomocą prezentowanego modelu.



**Rysunek 7.3** Porównanie wyników symulacji (a) z pomiarami mikro-fotoluminescencji warstwy GaInNAs w funkcji temperatury (b). Symulacje zostały przeprowadzone dla następujących parametrów  $N\alpha^3/L^3 = 0.064$ ,  $E_0 = 13\text{meV}$ ,  $\sigma = 13\text{ meV}$ ,  $E_x = 6\text{meV}$ ,  $n_0 = 1500$ .

Rysunek 7.3(a) przedstawia symulowane widma mikrofotoluminescencji dla różnych temperatur. Wraz ze wzrostem temperatury intensywność poszczególnych pików zmniejsza się jednakże wzajemna intensywność pomiędzy nimi pozostaje stała

(gaszone są w tym samym tempie). Oznacza to, że w tym przedziale temperatur nie obserwuje się znaczącej redystrybucji ekscytonów z najbardziej „atrakcyjnych” stanów lokalizujących do innych stanów. Jeśli taka redystrybucja miałaby miejsce powinno się obserwować znikanie i pojawianie nowych pików przy zmianie temperatury. Efekt taki nie jest obserwowany zarówno w prezentowanych symulacjach jak i w widmach eksperymentalnych przedstawionych na rysunku 7.3(b). Oczywiście nie jest możliwe, z uwagi na przypadkowy charakter rozmieszczenia defektów w materiale, idealne odtworzenie widm mierzonych w eksperymencie, jednakże jakościowa zgodność pomiędzy pomiarami i symulacjami jest bardzo dobra. Również porównanie gaszenia scałkowanego widma mikrofotoluminescencji zmierzonego eksperymentalnie z wynikami symulacji, zaprezentowane na rysunku 7.4, wskazuje, że model przeskakujących ekscytonów bardzo dobrze odtwarza temperaturowe zależności widm mikrofotoluminescencji.



**Rysunek 7.4** Porównanie wyników symulacji z pomiarami eksperymentalnymi gaszenia fotoluminescencji.



## 8 Podsumowanie

W rozprawie doktorskiej zostały przedstawione wyniki badań dotyczące wpływu azotu na strukturę pasmową półprzewodników nim rozrzedzonych oraz wpływu stanów lokalizujących na właściwości optyczne tych materiałów. Szczególną uwagę poświęcono ich roli w procesach rekombinacji niepromienistej. Wyniki badań przedstawionych w tej pracy dotyczą materiałów emitujących zarówno z zakresie średniej podczerwieni (InNAs i InNAsSb) oraz w zakresie bliskiej podczerwieni (takich jak GaNAs, GaInNAs czy GaNAsSb).

W rozdziale 4. przedstawione zostały wyniki dotyczące wpływu lokalizacji (w niskiej temperaturze) oraz emisji nośników o wektorze falowym  $k \neq 0$  (w temperaturze powyżej 80 K) na położenie maksimum widma fotoluminescencji w materiałach wąskoprzerwowych – InNAsSb. Wykazano, że w materiałach tych, na położenie maksimum widma fotoluminescencji ma wpływ nie tylko efekt lokalizacji, ale również emisja z nośników mających energię termiczną. Wyznaczone zostały również zależności szerokości przerwy energetycznej materiału InNAsSb od temperatury. Wykazano, że wartości tych zmian są bardzo zbliżone do wartości charakterystycznych dla materiałów InAs oraz InSb. Świadczy to o braku wpływu zawartości azotu na zależność szerokości przerwy energetycznej od temperatury w materiałach wąskoprzerwowych, co kontrastuje ze zjawiskiem obserwowanym w przypadku materiałów wytwarzanych na bazie GaAs.

Ponadto w tej części pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących wpływu zawartości azotu i antymonu na strukturę pasmową materiałów wąskoprzerwowych. Wykazano, że obecność azotu modyfikuje tylko pasmo przewodnictwa bez znaczącego wpływu na pasmo walencyjne. Antymon zaś zmienia położenie krawędzi pasma walencyjnego nie oddziałując z pasmem przewodnictwa. Ta niezależność efektów wynikających z wprowadzenia do materiału jednego i drugiego pierwiastka daje istotny stopień swobody przy wytwarzaniu struktur półprzewodnikowych.

Bazując na wynikach uzyskanych z pomiarów fotoluminescencji, a także spektroskopii anihilacji pozytonów, w rozdziale tym wykazano pozytywny wpływ antymonu na jakość optyczną materiałów InNAs(Sb). Przeprowadzona charakteryzacja

optyczna wykazała, że wykorzystanie antymonu w procesie wzrostu podnosi jakość optyczną oraz jednorodność badanych warstw. Badania anihilacji pozytonów wskazują równocześnie na spadek koncentracji wakansji po dodaniu antymonu, co dodatkowo potwierdza jego pozytywny wpływ na jakość strukturalną materiału. Dodatkowo korelacja wyników pomiarów optycznych z rezultatami pomiarów spektroskopii anihilacji pozytonów zdaje się potwierdzać, że przyczyną wzrostu intensywności fotoluminescencji po dodaniu azotu do materiału InNAs(Sb) jest obniżenie poziomu pasma przewodnictwa poniżej energii defektów charakterystycznych dla materiału macierzystego.

W rozdziale 5. przedstawiono wyniki systematycznych badań dotyczących wpływu stanów zlokalizowanych na właściwości emisyjne materiałów Ga(In)NAs. Zaprezentowane wyniki pozwalają stwierdzić, że energia aktywacji zjawiska termicznego gaszenia fotoluminescencji dla zlokalizowanych ekscytonów nie zależy od energii lokalizacji. Wyznaczone wartości średnie energii aktywacji dla warstw GaInNAs oraz dla studni kwantowych GaInNAs/GaAs o szerokości 10 nm wynoszą odpowiednio 6 meV oraz 11 meV. Obserwacje te sugerują, że w badanym systemie materiałowym w niskiej temperaturze ekscytony zlokalizowane są na stanach położonych w obrębie przerwy energetycznej, podobnych w swej naturze do głębokich stanów donorowych lub akceptorowych. Uzyskane wyniki świadczą ponadto o tym, że głównym mechanizmem odpowiedzialnym za zjawisko gaszenia fotoluminescencji ze stanów zlokalizowanych jest dysocjacja ekscytonów na skutek wzrostu energii termicznej.

Rozdział 6. rozprawy zawiera wyniki badań nad wpływem rodzaju materiału macierzystego na formowanie się defektów punktowych. Przedstawione rezultaty sugerują, że w materiałach takich jak GaNAs oraz GaInNAs ekscytony są lokalizowane na głębokich stanach donorowych (akceptorowych), podczas gdy w materiale GaNAsSb nośniki są lokalizowane przede wszystkim na przestrzennych fluktuacjach potencjału, wynikających z niejednorodności składu. Badania te pozwoliły wykazać, że materiał GaNAsSb cechuje najwyższa intensywność fotoluminescencji, co może mieć związek ze wzrostem energii wiązania ekscytonów zlokalizowanych na stanach „kropkowych”. Rzeczone przestrzenne fluktuacje potencjału wywołane lokalnymi

niejednorodnościami składu przeciwdziałają dodatkowo wychwytowi ekscytonów przez punktowe centra rekombinacji niepromienistej.

W części 7. zostały zaprezentowane wyniki symulacji komputerowych widm mikrofotoluminescencji materiału GaInNAs przeprowadzonych w celu potwierdzenia wniosków wyciągniętych w rozdziałach 5. i 6. Symulacje te wskazują, że charakterystyczne cechy widm makrofotoluminescencji półprzewodników rozrzedzonych azotem związane są z wielokrotnym przeskakiwaniem ekscytonów między stanami zlokalizowanymi poniżej przerwy energetycznej przed procesem rekombinacji. Dodatkowo wykazano, że wszystkie efekty obserwowane w pomiarach mikrofotoluminescencji, takie jak wypełnienie stanów lokalizujących, rekombinacja ekscytonów swobodnych czy termiczne gaszenie fotoluminescencji, mogą być z powodzeniem odtworzone za pomocą modelu przeskakujących ekscytonów.



## 9 Spis wykorzystanej literatury

- [1] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, "Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 11, pp. 5815–5875, Jun. 2001.
- [2] S. M. Wang and T. G. Andersson, "Initial strain relaxation and optical quality in lattice mismatched in GaAs/GaAs single quantum wells," *Phys. Scr.*, vol. 1994, no. T54, p. 84, Jan. 1994.
- [3] D. Schlenker, T. Miyamoto, Z. Chen, M. Kawaguchi, T. Kondo, E. Guardes, F. Koyama, and K. Iga, "Critical layer thickness of 1.2- $\mu\text{m}$  highly strained GaInAs/GaAs quantum wells," *Journal of Crystal Growth*, vol. 221, no. 1–4, pp. 503–508, Dec. 2000.
- [4] S.-Q. Yu, D. Ding, J.-B. Wang, N. Samal, X. Jin, Y. Cao, S. R. Johnson, and Y.-H. Zhang, "High performance GaAsSb/GaAs quantum well lasers," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 25, no. 5, pp. 1658–1663, 2007.
- [5] K. Hild, I. P. Marko, S. R. Johnson, S.-Q. Yu, Y.-H. Zhang, and S. J. Sweeney, "Influence of de-tuning and non-radiative recombination on the temperature dependence of 1.3  $\mu\text{m}$  GaAsSb/GaAs vertical cavity surface emitting lasers," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 7, pp. 071110–071110–3, Aug. 2011.
- [6] N. Hossain, K. Hild, S. R. Jin, S.-Q. Yu, S. R. Johnson, D. Ding, Y.-H. Zhang, and S. J. Sweeney, "The influence of growth conditions on carrier recombination mechanisms in 1.3  $\mu\text{m}$  GaAsSb/GaAs quantum well lasers," *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 4, pp. 041106–041106–4, Jan. 2013.
- [7] M. Osiński, "InNAs - A new optoelectronic material for mid-infrared applications," *Opto-electronics Review*, vol. 11, no. 4, pp. 321–326.
- [8] J. Wagner, C. Mann, M. Rattunde, and G. Weimann, "Infrared semiconductor lasers for sensing and diagnostics," *Appl Phys A*, vol. 78, no. 4, pp. 505–512, Mar. 2004.
- [9] J. G. Kim, L. Shterengas, R. U. Martinelli, and G. L. Belenky, "High-power room-temperature continuous wave operation of 2.7 and 2.8  $\mu\text{m}$  In(Al)GaAsSb/GaSb diode lasers," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 10, pp. 1926–1928, Sep. 2003.
- [10] R. Kaspi, A. Ongstad, G. C. Dente, J. Chavez, M. L. Tilton, and D. Gianardi, "High power and high brightness from an optically pumped InAs/InGaSb type-II midinfrared laser with low confinement," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 3, pp. 406–408, Jul. 2002.
- [11] H. Lee, L. J. Olafsen, R. J. Menna, W. W. Bewley, R. U. Martinelli, I. Vurgaftman, D. Z. Garbuzov, C. L. Felix, M. Maiorov, J. R. Meyer, J. C. Connolly, A. R. Sugg, and G. H. Olsen, "Room-temperature type-II W quantum well diode laser with broadened waveguide emitting at = 3.30 [ $\mu\text{m}$ ]," *Electronics Letters*, vol. 35, no. 20, p. 1743, 1999.

- [12] J. R. Meyer, C. A. Hoffman, F. J. Bartoli, and L. R. Ram-Mohan, "Type-II quantum-well lasers for the mid-wavelength infrared," *Applied Physics Letters*, vol. 67, no. 6, pp. 757–759, Aug. 1995.
- [13] M. Beck, D. Hofstetter, T. Aellen, J. Faist, U. Oesterle, M. Illegems, E. Gini, and H. Melchior, "Continuous Wave Operation of a Mid-Infrared Semiconductor Laser at Room Temperature," *Science*, vol. 295, no. 5553, pp. 301–305, Jan. 2002.
- [14] C. L. Felix, W. W. Bewley, I. Vurgaftman, R. E. Bartolo, D. W. Stokes, J. R. Meyer, M.-J. Yang, H. Lee, R. J. Menna, R. U. Martinelli, D. Z. Garbuzov, J. C. Connolly, M. Maiorov, A. R. Sugg, and G. H. Olsen, "Mid-Infrared W Quantum-Well Lasers for Noncryogenic Continuous-Wave Operation," *Appl. Opt.*, vol. 40, no. 6, pp. 806–811, Feb. 2001.
- [15] W. W. Bewley, H. Lee, I. Vurgaftman, R. J. Menna, C. L. Felix, R. U. Martinelli, D. W. Stokes, D. Z. Garbuzov, J. R. Meyer, M. Maiorov, J. C. Connolly, A. R. Sugg, and G. H. Olsen, "Continuous-wave operation of  $\lambda = 3.25\ \mu\text{m}$  broadened-waveguide W quantum-well diode lasers up to  $T = 195\ \text{K}$ ," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 3, pp. 256–258, Jan. 2000.
- [16] M. Weyers, M. Sato, and H. Ando, "Red Shift of Photoluminescence and Absorption in Dilute GaAsN Alloy Layers," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 31, no. Part 2, No. 7A, pp. L853–L855, 1992.
- [17] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, and Y. Yazawa, "GaInNAs: A Novel Material for Long-Wavelength-Range Laser Diodes with Excellent High-Temperature Performance," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 35, no. Part 1, No. 2B, pp. 1273–1275, 1996.
- [18] M. Cardona, "Optical Properties of the Silver and Cuprous Halides," *Phys. Rev.*, vol. 129, no. 1, pp. 69–78, Jan. 1963.
- [19] J. A. Van Vechten and T. K. Bergstresser, "Electronic Structures of Semiconductor Alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 1, no. 8, pp. 3351–3358, Apr. 1970.
- [20] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, "Band parameters for nitrogen-containing semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 6, pp. 3675–3696, Sep. 2003.
- [21] J. Wu, W. Shan, and W. Walukiewicz, "Band anticrossing in highly mismatched III–V semiconductor alloys," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 8, p. 860, Aug. 2002.
- [22] S. Sakai, Y. Ueta, and Y. Terauchi, "Band Gap Energy and Band Lineup of III–V Alloy Semiconductors Incorporating Nitrogen and Boron," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. Part 1, No. 10, pp. 4413–4417, 1993.
- [23] Y. Zhang, B. Fluegel, M. C. Hanna, J. F. Geisz, L.-W. Wang, and A. Mascarenhas, "Effects of heavy nitrogen doping in III–V semiconductors – How well does the conventional wisdom hold for the dilute nitrogen 'III–V–N alloys'?" *physica status solidi (b)*, vol. 240, no. 2, pp. 396–403, 2003.

- [24] Y. Zhang, A. Mascarenhas, H. P. Xin, and C. W. Tu, "Formation of an impurity band and its quantum confinement in heavily doped GaAs:N," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 11, pp. 7479–7482, Mar. 2000.
- [25] S. R. Kurtz, N. A. Modine, E. D. Jones, A. A. Allerman, and J. F. Klem, "Insights into the electronic properties of InGaAsN: the effect of nitrogen from band structure to devices," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 8, p. 843, Aug. 2002.
- [26] S. Francoeur, M. J. Seong, M. C. Hanna, J. F. Geisz, A. Mascarenhas, H. P. Xin, and C. W. Tu, "Origin of the nitrogen-induced optical transitions in GaAs<sub>{1-x}</sub>N<sub>{x}</sub>," *Phys. Rev. B*, vol. 68, no. 7, p. 075207, Aug. 2003.
- [27] P. H. Tan, X. D. Luo, Z. Y. Xu, Y. Zhang, A. Mascarenhas, H. P. Xin, C. W. Tu, and W. K. Ge, "Photoluminescence from the nitrogen-perturbed above-bandgap states in dilute GaAs<sub>{1-x}</sub>N<sub>{x}</sub> alloys: A microphotoluminescence study," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 20, p. 205205, May 2006.
- [28] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz, "Band Anticrossing in GalnNAs Alloys," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, no. 6, pp. 1221–1224, Feb. 1999.
- [29] I. Suemune, K. Uesugi, and W. Walukiewicz, "Role of nitrogen in the reduced temperature dependence of band-gap energy in GaNAs," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 19, pp. 3021–3023, Nov. 2000.
- [30] A. Polimeni, M. Capizzi, M. Geddo, M. Fischer, M. Reinhardt, and A. Forchel, "Effect of nitrogen on the temperature dependence of the energy gap in In<sub>{x}</sub>Ga<sub>{1-x}</sub>As<sub>{1-y}</sub>N<sub>{y}</sub>/GaAs single quantum wells," *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 19, p. 195320, Apr. 2001.
- [31] R. Chtourou, F. Bousbih, S. B. Bouzid, F. F. Charfi, J. C. Harmand, G. Ungaro, and L. Largeau, "Effect of nitrogen and temperature on the electronic band structure of GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> alloys," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 12, pp. 2075–2077, Mar. 2002.
- [32] R. Kudrawiec, G. Sek, J. Misiewicz, L. H. Li, and J. C. Harmand, "Experimental investigation of the C<sub>MN</sub> matrix element in the band anticrossing model for GaAsN and GalnAsN layers," *Solid State Communications*, vol. 129, no. 6, pp. 353–357, Feb. 2004.
- [33] J. Misiewicz, R. Kudrawiec, K. Ryczko, G. Sęk, A. Forchel, J. C. Harmand, and M. Hammar, "Photorefectance investigations of the energy level structure in GalnNAs-based quantum wells," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 16, no. 31, p. S3071, Aug. 2004.
- [34] A. Lindsay and E. O'Reilly, "Theory of enhanced bandgap non-parabolicity in GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub> and related alloys," *Solid State Communications*, vol. 112, no. 8, pp. 443–447, Oct. 1999.
- [35] M. Merrick, S. A. Cripps, B. N. Murdin, T. J. C. Hosea, T. D. Veal, C. F. McConville, and M. Hopkinson, "Photoluminescence of InNAs alloys: S-shaped temperature dependence and conduction-band nonparabolicity," *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 7, p. 075209, Aug. 2007.

- [36] P. Perlin, P. Wiśniewski, C. Skierbiszewski, T. Suski, E. Kamińska, S. G. Subramanya, E. R. Weber, D. E. Mars, and W. Walukiewicz, "Interband optical absorption in free standing layer of  $\text{Ga}_{0.96}\text{In}_{0.04}\text{As}_{0.99}\text{N}_{0.01}$ ," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 10, pp. 1279–1281, Mar. 2000.
- [37] C. Skierbiszewski, P. Perlin, P. Wisniewski, W. Knap, T. Suski, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, and J. M. Olson, "Large, nitrogen-induced increase of the electron effective mass in  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ ," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 17, pp. 2409–2411, Apr. 2000.
- [38] N. G. Szvacki and P. Bogusławski, "GaAs:N vs GaAs:B alloys: Symmetry-induced effects," *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 16, p. 161201, Sep. 2001.
- [39] W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, I. Miotkowski, M. J. Seong, H. Alawadhi, and A. K. Ramdas, "Interaction of Localized Electronic States with the Conduction Band: Band Anticrossing in II-VI Semiconductor Ternaries," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 7, pp. 1552–1555, Aug. 2000.
- [40] W. Shan, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. Wu, J. W. Ager, E. E. Haller, H. P. Xin, and C. W. Tu, "Nature of the fundamental band gap in  $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$  alloys," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 22, pp. 3251–3253, May 2000.
- [41] R. Kudrawiec, "Correlation between the optical quality and the Fermi level position in GaInNAs alloys," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, no. 24, p. 245107, Dec. 2008.
- [42] H. Saito, T. Makimoto, and N. Kobayashi, "MOVPE growth of strained InGaAsN/GaAs quantum wells," *Journal of Crystal Growth*, vol. 195, no. 1–4, pp. 416–420, Dec. 1998.
- [43] H. P. Xin and C. W. Tu, "GaInNAs/GaAs multiple quantum wells grown by gas-source molecular beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 19, pp. 2442–2444, May 1998.
- [44] R. Kudrawiec, G. Sęk, K. Ryczko, J. Misiewicz, P. Sundgren, C. Asplund, and M. Hammar, "The nature of optical transitions in  $\text{Ga}_{0.64}\text{In}_{0.36}\text{As}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$  single quantum wells with low nitrogen content ( $x \leq 0.008$ )," *Solid State Communications*, vol. 127, no. 9–10, pp. 613–618, Sep. 2003.
- [45] J. S. Harris Jr. "The opportunities, successes and challenges for GaInNAsSb," *Journal of Crystal Growth*, vol. 278, no. 1–4, pp. 3–17, May 2005.
- [46] H. B. Yuen, S. R. Bank, H. Bae, M. A. Wistey, and J. S. Harris, "The role of antimony on properties of widely varying GaInNAsSb compositions," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 9, pp. 093504–093504–8, May 2006.
- [47] N. Q. Thinh, I. A. Buyanova, P. N. Hai, W. M. Chen, H. P. Xin, and C. W. Tu, "Signature of an intrinsic point defect in  $\text{GaN}_{\{x\}}\text{As}_{\{1-x\}}$ ," *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 3, p. 033203, Jan. 2001.
- [48] W. Li, M. Pessa, T. Ahlgren, and J. Decker, "Origin of improved luminescence efficiency after annealing of Ga(In)NAs materials grown by molecular-beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 8, pp. 1094–1096, Aug. 2001.



- [49] W. M. Chen, I. A. Buyanova, C. W. Tu, and H. Yonezu, "Point defects in dilute nitride III-N-As and III-N-P," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 376–377, pp. 545–551, Apr. 2006.
- [50] J. F. Geisz and D. J. Friedman, "III-N-V semiconductors for solar photovoltaic applications," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 8, p. 769, Aug. 2002.
- [51] Y. P. Varshni, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors," *Physica*, vol. 34, no. 1, pp. 149–154, 1967.
- [52] R. J. Potter and N. Balkan, "Optical properties of GaNAs and GaInAsN quantum wells," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 16, no. 31, p. S3387, Aug. 2004.
- [53] J. R. Albani, *Structure and Dynamics of Macromolecules: Absorption and Fluorescence Studies*, 1st ed. Elsevier Science, 2005.
- [54] L. Viña, S. Logothetidis, and M. Cardona, "Temperature dependence of the dielectric function of germanium," *Phys. Rev. B*, vol. 30, no. 4, pp. 1979–1991, Aug. 1984.
- [55] I. A. Buyanova, W. M. Chen, G. Pozina, J. P. Bergman, B. Monemar, H. P. Xin, and C. W. Tu, "Mechanism for low-temperature photoluminescence in GaNAs/GaAs structures grown by molecular-beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 4, pp. 501–503, Jul. 1999.
- [56] R. A. Mair, J. Y. Lin, H. X. Jiang, E. D. Jones, A. A. Allerman, and S. R. Kurtz, "Time-resolved photoluminescence studies of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ ," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 2, pp. 188–190, Jan. 2000.
- [57] A. Erol, Ed., *Dilute III-V Nitride Semiconductors and Material Systems: Physics and Technology*, Softcover reprint of hardcover 1st ed. 2008. Springer, 2010.
- [58] J. Misiewicz, P. Sitarek, K. Ryczko, R. Kudrawiec, M. Fischer, M. Reinhardt, and A. Forchel, "Influence of nitrogen on carrier localization in InGaAsN/GaAs single quantum wells," *Microelectronics Journal*, vol. 34, no. 5–8, pp. 737–739, May 2003.
- [59] O. Rubel, M. Galluppi, S. D. Baranovskii, K. Volz, L. Geelhaar, H. Riechert, P. Thomas, and W. Stolz, "Quantitative description of disorder parameters in (GaIn)(NAs) quantum wells from the temperature-dependent photoluminescence spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 6, pp. 063518–063518–7, Sep. 2005.
- [60] Z. Pan, L. H. Li, W. Zhang, Y. W. Lin, R. H. Wu, and W. Ge, "Effect of rapid thermal annealing on GaInNAs/GaAs quantum wells grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 9, pp. 1280–1282, Aug. 2000.
- [61] Z. Pan, T. Miyamoto, D. Schlenker, F. Koyama, and K. Iga, "Quality Improvement of GaInNAs/GaAs Quantum Well Growth by Metalorganic Chemical Vapor Deposition Using Tertiarybutylarsine," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 38, no. Part 1, No. 2B, pp. 1012–1014, 1999.
- [62] S. G. Spruytte, C. W. Coldren, J. S. Harris, W. Wampler, P. Krispin, K. Ploog, and M. C. Larson, "Incorporation of nitrogen in nitride-arsenides: Origin of improved

- luminescence efficiency after anneal," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 8, pp. 4401–4406, Apr. 2001.
- [63] P. Krispin, V. Gambin, J. S. Harris, and K. H. Ploog, "Nitrogen-related electron traps in Ga(As,N) layers ( $\leq 3\%$  N)," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 10, pp. 6095–6099, May 2003.
- [64] P. Krispin, S. G. Spruytte, J. S. Harris, and K. H. Ploog, "Origin and annealing of deep-level defects in p-type GaAs/Ga(As,N)/GaAs heterostructures grown by molecular beam epitaxy," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 11, pp. 6294–6301, 2001.
- [65] P. J. Klar, H. Grüning, J. Koch, S. Schäfer, K. Volz, W. Stolz, W. Heimbrodt, A. M. K. Saadi, A. Lindsay, and E. P. O'Reilly, "(Ga, In)(N, As)-fine structure of the band gap due to nearest-neighbor configurations of the isovalent nitrogen," *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 12, p. 121203, Sep. 2001.
- [66] R. Kudrawiec, G. Sęk, J. Misiewicz, D. Gollub, and A. Forchel, "Explanation of annealing-induced blueshift of the optical transitions in GaInAsN/GaAs quantum wells," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 14, pp. 2772–2774, Oct. 2003.
- [67] V. Lordi, V. Gambin, S. Friedrich, T. Funk, T. Takizawa, K. Uno, and J. S. Harris, "Nearest-Neighbor Configuration in (GaIn)(NAs) Probed by X-Ray Absorption Spectroscopy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. 14, p. 145505, Apr. 2003.
- [68] M. Albrecht, H. Abu-Farsakh, T. Remmele, L. Geelhaar, H. Riechert, and J. Neugebauer, "Compositional Correlation and Anticorrelation in Quaternary Alloys: Competition Between Bulk Thermodynamics and Surface Kinetics," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 20, p. 206103, Nov. 2007.
- [69] H. D. Sun, M. D. Dawson, M. Othman, J. C. L. Yong, J. M. Rorison, P. Gilet, L. Grenouillet, and A. Million, "Optical transitions in GaInNAs/GaAs multi-quantum wells with varying N content investigated by photoluminescence excitation spectroscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 3, pp. 376–378, Jan. 2003.
- [70] T. Kitatani, M. Kondow, and M. Kudo, "Transition of Infrared Absorption Peaks in Thermally Annealed GaInNAs," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. Part 2, No. 7B, pp. L750–L752, 2001.
- [71] S. R. Kurtz, J. F. Klem, A. A. Allerman, R. M. Sieg, C. H. Seager, and E. D. Jones, "Minority carrier diffusion and defects in InGaAsN grown by molecular beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 8, pp. 1379–1381, Feb. 2002.
- [72] S. Kurtz, J. Webb, L. Gedvilas, D. Friedman, J. Geisz, J. Olson, R. King, D. Joslin, and N. Karam, "Structural changes during annealing of GaInAsN," *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 6, pp. 748–750, Feb. 2001.
- [73] G. Mussler, J.-M. Chauveau, A. Trampert, M. Ramsteiner, L. Däweritz, and K. H. Ploog, "Nitrogen-dependent optimum annealing temperature of Ga(As,N)," *Journal of Crystal Growth*, vol. 267, no. 1–2, pp. 60–66, Jun. 2004.
- [74] X. Yang, M. J. Jurkovic, J. B. Heroux, and W. I. Wang, "Low threshold InGaAsN/GaAs single quantum well lasers grown by molecular beam epitaxy using Sb surfactant," *Electronics Letters*, vol. 35, no. 13, pp. 1082–1083, 1999.

- [75] X. Yang, J. B. Heroux, M. J. Jurkovic, and W. I. Wang, "High-temperature characteristics of 1.3  $\mu\text{m}$  InGaAsN:Sb/GaAs multiple-quantum-well lasers grown by molecular-beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 7, pp. 795–797, Feb. 2000.
- [76] J.-C. Harmand, A. Caliman, E. V. K. Rao, L. Largeau, J. Ramos, R. Teissier, L. Travers, G. Ungaro, B. Theys, and I. F. L. Dias, "GaNASb: how does it compare with other dilute III–V-nitride alloys?," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 8, p. 778, Aug. 2002.
- [77] X. Yang, M. J. Jurkovic, J. B. Heroux, and W. I. Wang, "Molecular beam epitaxial growth of InGaAsN:Sb/GaAs quantum wells for long-wavelength semiconductor lasers," *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 2, pp. 178–180, Jul. 1999.
- [78] X. Yang, J. B. Héroux, L. F. Mei, and W. I. Wang, "InGaAsNSb/GaAs quantum wells for 1.55  $\mu\text{m}$  lasers grown by molecular-beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 26, pp. 4068–4070, Jun. 2001.
- [79] H. Shimizu, K. Kumada, S. Uchiyana, and A. Kasukawa, "High-performance CW 1.26  $\mu\text{m}$  GaInNASb-SQW ridge lasers," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 7, no. 2, pp. 355–364, 2001.
- [80] H. Shimizu, K. Kumada, S. Uchiyama, and A. Kasukawa, "1.2  $\mu\text{m}$  range GaInAs SQW lasers using Sb as surfactant," *Electronics Letters*, vol. 36, no. 16, pp. 1379–1381, 2000.
- [81] J. Harmand, G. Ungaro, J. Ramos, E. V. Rao, G. Saint-Girons, R. Teissier, G. Le Roux, L. Largeau, and G. Patriarche, "Investigations on GaAsSbN/GaAs quantum wells for 1.3–1.55  $\mu\text{m}$  emission," *Journal of Crystal Growth*, vol. 227–228, pp. 553–557, Jul. 2001.
- [82] K. Volz, V. Gambin, W. Ha, M. A. Wistey, H. Yuen, S. Bank, and J. S. Harris, "The role of Sb in the MBE growth of (GaIn)(NASb)," *Journal of Crystal Growth*, vol. 251, no. 1–4, pp. 360–366, Apr. 2003.
- [83] Misiewicz J., Sęk G., and Sitarek P., *Spektroskopia fotoodbiciowa struktur półprzewodnikowych*. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 1999.
- [84] Misiewicz J. and Podemski P., *Optyka struktur półprzewodnikowych*. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2008.
- [85] J. Misiewicz, G. Sęk, R. Kudrawiec, and P. Sitarek, "Photomodulated reflectance and transmittance: optical characterisation of novel semiconductor materials and device structures," *Thin Solid Films*, vol. 450, no. 1, pp. 14–22, Feb. 2004.
- [86] R. Kudrawiec and J. Misiewicz, "Photoreflectance and contactless electroreflectance measurements of semiconductor structures by using bright and dark configurations," *Review of Scientific Instruments*, vol. 80, no. 9, pp. 096103–096103–3, Sep. 2009.
- [87] D. E. Aspnes, "Third-derivative modulation spectroscopy with low-field electroreflectance," *Surface Science*, vol. 37, pp. 418–442, Jun. 1973.

- [88] R. Krause-Rehberg and H. S. Leipner, *Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies*, Corrected. Springer, 2003.
- [89] Q. Zhuang, A. Godenir, A. Krier, G. Tsai, and H. H. Lin, "Molecular beam epitaxial growth of InAsN:Sb for midinfrared Optoelectronics," *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 12, pp. 121903–121903–3, Sep. 2008.
- [90] M. Motyka, G. Sęk, J. Misiewicz, A. Bauer, M. Dallner, S. Höfling, and A. Forchel, "Fourier Transformed Photoreflectance and Photoluminescence of Mid Infrared GaSb-Based Type II Quantum Wells," *Applied Physics Express*, vol. 2, no. 12, p. 126505, 2009.
- [91] Z. M. Fang, K. Y. Ma, D. H. Jaw, R. M. Cohen, and G. B. Stringfellow, "Photoluminescence of InSb, InAs, and InAsSb grown by organometallic vapor phase epitaxy," *Journal of Applied Physics*, vol. 67, no. 11, pp. 7034–7039, Jun. 1990.
- [92] R. Kudrawiec, M. Gladysiewicz, J. Misiewicz, H. B. Yuen, S. R. Bank, M. A. Wistey, H. P. Bae, and J. S. Harris, "Interband transitions in  $\text{GaN}_{\{0.02\}}\text{As}_{\{0.98-x\}}\text{Sb}_{\{x\}}/\text{GaAs}$  ( $0 < x \leq 0.11$ ) single quantum wells studied by contactless electroreflectance spectroscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 24, p. 245413, Jun. 2006.
- [93] R. Kudrawiec, J. A. Gupta, M. Motyka, M. Gladysiewicz, J. Misiewicz, and X. Wu, "Contactless electroreflectance of  $\text{GaN}_{0.025}\text{As}_{0.975-x}\text{Sb}_x/\text{GaAs}$  quantum wells with high Sb content ( $0.27 \leq x \leq 0.33$ ): The determination of band gap discontinuity," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 17, pp. 171914–171914–3, Oct. 2006.
- [94] R. Kudrawiec, M. Motyka, M. Gladysiewicz, J. Misiewicz, H. B. Yuen, S. R. Bank, H. Bae, M. A. Wistey, and J. S. Harris, "Band gap discontinuity in  $\text{Ga}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{N}_{0.027}\text{As}_{0.973-x}\text{Sb}_x/\text{GaAs}$  single quantum wells with  $0 \leq x < 0.06$  studied by contactless electroreflectance spectroscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 22, pp. 221113–221113–3, Jun. 2006.
- [95] R. Kudrawiec, J. Misiewicz, Q. Zhuang, A. M. R. Godenir, and A. Krier, "Photoreflectance study of the energy gap and spin-orbit splitting in InNAs alloys," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 15, pp. 151902–151902–3, Apr. 2009.
- [96] K. Alberi, J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, O. D. Dubon, S. P. Watkins, C. X. Wang, X. Liu, Y.-J. Cho, and J. Furdyna, "Valence-band anticrossing in mismatched III-V semiconductor alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 4, p. 045203, Jan. 2007.
- [97] M. de la Mare, Q. Zhuang, A. Krier, A. Patané, and S. Dhar, "Growth and characterization of InAsN/GaAs dilute nitride semiconductor alloys for the midinfrared spectral range," *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 3, pp. 031110–031110–3, Jul. 2009.
- [98] A. M. Mintairov, T. H. Kosel, J. L. Merz, P. A. Blagnov, A. S. Vlasov, V. M. Ustinov, and R. E. Cook, "Near-Field Magnetophotoluminescence Spectroscopy of Composition Fluctuations in InGaAsN," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 27, p. 277401, Dec. 2001.
- [99] K. Matsuda, T. Saiki, M. Takahashi, A. Moto, and S. Takagishi, "Near-field photoluminescence study of GaNAs alloy epilayer at room and cryogenic temperature," *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 11, pp. 1508–1510, Mar. 2001.

- [100] A. M. Mintairov, K. Sun, J. L. Merz, H. Yuen, S. Bank, M. Wistey, J. S. Harris, G. Peake, A. Egorov, V. Ustinov, R. Kudrawiec, and J. Misiewicz, "Atomic arrangement and emission properties of GaAs(In, Sb)N quantum wells," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 7, p. 075013, Jul. 2009.
- [101] R. Kudrawiec, G. Sęk, J. Misiewicz, F. Ishikawa, A. Trampert, and K. H. Ploog, "Localized and delocalized states in GaNAs studied by microphotoluminescence and photoreflectance," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 1, pp. 011907–011907–3, Jan. 2009.
- [102] J. Ibáñez, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, M. Schmidbauer, M. Henini, and M. Hopkinson, "Nitrogen incorporation into strained (In, Ga) (As, N) thin films grown on (100), (511), (411), (311), and (111) GaAs substrates studied by photoreflectance spectroscopy and high-resolution x-ray diffraction," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 9, pp. 093522–093522–9, Nov. 2006.
- [103] R. Kudrawiec, E.-M. Pavelescu, J. Wagner, G. Sęk, J. Misiewicz, M. Dumitrescu, J. Konttinen, A. Gheorghiu, and M. Pessa, "Photoreflectance evidence of multiple band gaps in dilute GaInNAs layers lattice-matched to GaAs," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 5, pp. 2576–2579, Sep. 2004.
- [104] P. Podemski, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, A. Somers, R. Schwertberger, J. P. Reithmaier, and A. Forchel, "Thermal quenching of photoluminescence from InAs/In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.23</sub>Al<sub>0.24</sub>As/InP quantum dashes with different sizes," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 15, pp. 151902–151902–3, Oct. 2006.
- [105] M. Latkowska, R. Kudrawiec, G. Sęk, J. Misiewicz, J. Ibáñez, M. Henini, and M. Hopkinson, "Thermal quenching of single localized excitons in GaInNAs layers," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 13, pp. 131903–131903–3, Mar. 2011.
- [106] M. Hugues, B. Damilano, J.-Y. Duboz, and J. Massies, "Exciton dissociation and hole escape in the thermal photoluminescence quenching of (Ga,In)(N,As) quantum wells," *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 11, p. 115337, Mar. 2007.
- [107] K. Ryczko, G. Sęk, and J. Misiewicz, "Effect of nitrogen on the exciton binding energy in Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N<sub>y</sub>As<sub>1-y</sub>/GaAs quantum well," *Solid State Communications*, vol. 122, no. 6, pp. 323–327, May 2002.
- [108] M. Geddo, G. Guizzetti, M. Capizzi, A. Polimeni, D. Gollub, and A. Forchel, "Photoreflectance evidence of the N-induced increase of the exciton binding energy in an In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As<sub>1-y</sub>N<sub>y</sub> alloy," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 3, pp. 470–472, Jul. 2003.
- [109] I. A. Buyanova, W. M. Chen, B. Monemar, H. P. Xin, and C. W. Tu, "Effect of growth temperature on photoluminescence of GaNAs/GaAs quantum well structures," *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 24, pp. 3781–3783, Dec. 1999.
- [110] L. . Li, Z. Pan, W. Zhang, Y. . Lin, X. . Wang, and R. . Wu, "Quality improvement of GaInNAs/GaAs quantum wells grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy," *Journal of Crystal Growth*, vol. 227–228, pp. 527–531, Jul. 2001.
- [111] W. K. Loke, S. F. Yoon, T. K. Ng, S. Z. Wang, and W. J. Fan, "Effect of In and N incorporation on the properties of lattice-matched GaInNAs/GaAs grown by radio

- frequency plasma-assisted solid-source molecular beam epitaxy," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 20, no. 5, pp. 2091–2095, 2002.
- [112] H. B. Yuen, S. R. Bank, M. A. Wistey, J. S. Harris, M.-J. Seong, S. Yoon, R. Kudrawiec, and J. Misiewicz, "Improved optical quality of GaNAsSb in the dilute Sb limit," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 11, pp. 113510–113510–5, May 2005.
- [113] I. A. Buyanova, G. Pozina, P. N. Hai, N. Q. Thinh, J. P. Bergman, W. M. Chen, H. P. Xin, and C. W. Tu, "Mechanism for rapid thermal annealing improvements in undoped GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>/GaAs structures grown by molecular beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 15, pp. 2325–2327, Oct. 2000.
- [114] M.-A. Pinault and E. Tournié, "On the origin of carrier localization in Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N<sub>y</sub>As<sub>1-y</sub>/GaAs quantum wells," *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 11, pp. 1562–1564, Mar. 2001.
- [115] H. Yaguchi, S. Kikuchi, Y. Hijikata, S. Yoshida, D. Aoki, and K. Onabe, "Photoluminescence Study on Temperature Dependence of Band Gap Energy of GaAsN Alloys," *physica status solidi (b)*, vol. 228, no. 1, pp. 273–277, 2001.
- [116] R. J. Potter, N. Balkan, H. Carrère, A. Arnoult, E. Bedel, and X. Marie, "Effect of nitrogen fraction on the temperature dependence of GaNAs/GaAs quantum-well emission," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 20, pp. 3400–3402, May 2003.
- [117] M. Henini, *Dilute Nitride Semiconductors*. Elsevier Science, 2005.
- [118] V. Lordi, H. B. Yuen, S. R. Bank, M. A. Wistey, J. S. Harris, and S. Friedrich, "Nearest-neighbor distributions in Ga<sub>{1-x}</sub>In<sub>{x}</sub>N<sub>{y}</sub>As<sub>{1-y}</sub> and Ga<sub>{1-x}</sub>In<sub>{x}</sub>N<sub>{y}</sub>As<sub>{1-y-z}</sub>Sb<sub>{z}</sub> thin films upon annealing," *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 12, p. 125309, Mar. 2005.
- [119] R. Kudrawiec, M. Latkowska, M. Welna, J. Misiewicz, M. Shafi, R. H. Mari, M. Henini, and W. Walukiewicz, "Correlations between the band structure, activation energies of electron traps, and photoluminescence in n-type GaNAs layers," *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 8, pp. 082109–082109–4, Aug. 2012.
- [120] R. Kudrawiec, G. Sęk, J. Misiewicz, L. H. Li, and J. C. Harmand, "Influence of carrier localization on modulation mechanism in photoreflectance of GaAsN and GaInAsN," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 7, pp. 1379–1381, Aug. 2003.
- [121] S. Logothetidis, M. Cardona, P. Lautenschlager, and M. Garriga, "Temperature dependence of the dielectric function and the interband critical points of CdSe," *Phys. Rev. B*, vol. 34, no. 4, pp. 2458–2469, Aug. 1986.
- [122] T. Khee Ng, S. Fatt Yoon, W. Khai Loke, and S. Wicaksono, "Anomalous temperature-dependent photoluminescence characteristic of as-grown GaInNAs/GaAs quantum well grown by solid source molecular beam epitaxy," *Journal of Crystal Growth*, vol. 270, no. 3–4, pp. 351–358, Oct. 2004.
- [123] J. C. Zhang, D. S. Jiang, Q. Sun, J. F. Wang, Y. T. Wang, J. P. Liu, J. Chen, R. Q. Jin, J. J. Zhu, H. Yang, T. Dai, and Q. J. Jia, "Influence of dislocations on photoluminescence of InGaN/GaN multiple quantum wells," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 7, pp. 071908–071908–3, Aug. 2005.

- [124] M. S. Jeong, Y.-W. Kim, J. O. White, E.-K. Suh, M. G. Cheong, C. S. Kim, C.-H. Hong, and H. J. Lee, "Spatial variation of photoluminescence and related defects in InGaN/GaN quantum wells," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 21, pp. 3440–3442, Nov. 2001.
- [125] S. D. Baranovskii, R. Eichmann, and P. Thomas, "Temperature-dependent exciton luminescence in quantum wells by computer simulation," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 19, pp. 13081–13087, Nov. 1998.
- [126] O. Rubel, S. D. Baranovskii, K. Hantke, B. Kunert, W. W. Rühle, P. Thomas, K. Volz, and W. Stolz, "Model of temperature quenching of photoluminescence in disordered semiconductors and comparison to experiment," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 23, p. 233201, Jun. 2006.
- [127] M. Baranowski, M. Latkowska, R. Kudrawiec, and J. Misiewicz, "Model of hopping excitons in GaInNAs: simulations of sharp lines in micro-photoluminescence spectra and their dependence on the excitation power and temperature," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 23, no. 20, p. 205804, May 2011.
- [128] M. Baranowski, R. Kudrawiec, M. Latkowska, M. Syperek, J. Misiewicz, and J. A. Gupta, "Dynamics of localized excitons in  $\text{Ga}_{0.69}\text{In}_{0.31}\text{N}_{0.015}\text{As}_{0.985}/\text{GaAs}$  quantum well: Experimental studies and Monte-Carlo simulations," *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 20, pp. 202105–202105–5, May 2012.
- [129] H. D. Sun, S. Calvez, M. D. Dawson, J. A. Gupta, G. C. Aers, and G. I. Sproule, "Thermal quenching mechanism of photoluminescence in  $1.55\ \mu\text{m}$  GaInNAsSb/Ga(N)As quantum-well structures," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 10, pp. 101909–101909–3, Sep. 2006.
- [130] I. A. Buyanova, M. Izadifard, W. M. Chen, A. Polimeni, M. Capizzi, H. P. Xin, and C. W. Tu, "Hydrogen-induced improvements in optical quality of GaNAs alloys," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 21, pp. 3662–3664, May 2003.
- [131] H. Grüning, K. Kohary, S. D. Baranovskii, O. Rubel, P. J. Klar, A. Ramakrishnan, G. Ebbinghaus, P. Thomas, W. Heimbrod, W. Stolz, and W. w. Rühle, "Hopping relaxation of excitons in GaInNAs/GaNAs quantum wells," *physica status solidi (c)*, vol. 1, no. 1, pp. 109–112, 2004.





## 10 Dorobek naukowy autora

Publikacje związane bezpośrednio z wynikami prezentowanymi w rozprawie:

1. R. Kudrawiec, **M. Latkowska**, M. Baranowski, J. Misiewicz, L.H. Li and J.C. Harmand  
*Photoreflectance, photoluminescence and micro-photoluminescence study of optical transitions between delocalized and localized states in  $GaN_{0.02}As_{0.98}$ ,  $Ga_{0.95}In_{0.05}N_{0.02}As_{0.98}$ , and  $GaN_{0.02}As_{0.90}Sb_{0.08}$  layers*  
Physical Review B (w trakcie recenzji)
2. **M. Latkowska**, R. Kudrawiec, G. Sęk, J. Misiewicz, Y.Galvão Gobato, M. Hopkinson, M. Henini, *Enhancement of activation energies of sharp photoluminescence lines for GaInNAs quantum wells due to quantum confinement*  
Applied Physics Letters (w trakcie recenzji)
3. **M. Latkowska**, R. Kudrawiec, F. Janiak, M. Motyka, J. Misiewicz, Q. Zhuang, A. Krier, W. Walukiewicz, *Temperature dependence of photoluminescence from InNAsSb layers: The role of localized and free carrier emission in determination of temperature dependence of energy gap*  
Applied Physics Letters 102 (12) , art. no. 122109 (2013)
4. M. Baranowski, **M. Latkowska**, R. Kudrawiec, J. Misiewicz *Hopping excitons in GaInNAs – simulation of micro- and macro-photoluminescence spectra*,  
Acta Physica Polonica A **120** 899 (2011)
5. R. Kudrawiec, **M. Latkowska**, J. Misiewicz, Q. Zhuang, A. M. R. Godenir, A. Krier, *Photoreflectance study of N- and Sb-related modifications of the energy gap and spin-orbit splitting in InNAsSb alloys*,  
Applied Physics Letters **99** , 011904 (2011)

6. M. Baranowski, **M. Latkowska**, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, *Model of hopping excitons in GaInNAs: Simulations of sharp lines in micro- photoluminescence spectra and their dependence on the excitation power and temperature*,  
J. Phys. Condens. Matter, 23, 205804 (2011).
7. **M. Latkowska**, R. Kudrawiec, G. Sęk, J. Misiewicz, J. Ibanez, M. Hopkinson, M. Henini, *Micro-photoluminescence of GaInNAs layers grown on GaAs substrates of various crystallographic orientations*,  
Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics 8 1655 (2011)
8. **M. Latkowska**, R. Kudrawiec, G. Sęk, J. Misiewicz, J. Ibanez, M. Hopkinson, M. Henini, *Thermal quenching of single localized excitons in GaInNAs layers*,  
Applied Physics Letters **98**, 131903 (2011)
9. R. Kudrawiec, **M. Latkowska**, G. Sęk, J. Misiewicz, J. Ibanez, M. Hopkinson, M. Henini, *Fine structure of the localized emission from GaInNAs layers studied by micro- photoluminescence* ,  
Acta Physica Polonica A **116**, 930 (2009)

#### Inne publikacje:

10. M. Baranowski, R. Kudrawiec, **M. Latkowska**, M. Syperek, J. Misiewicz, T. Sarmiento, and J. S. Harris, *Enhancement of photoluminescence from GaInNAsSb quantum wells upon annealing: Improvement of material quality and carrier collection by the quantum well*,  
*Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 25, no. 6, 2013. (2013)
11. M. Baranowski, R. Kudrawiec, **M. Latkowska**, M. Syperek, and J. Misiewicz *Monte Carlo simulations of the influence of localization centers on carrier dynamics in GaInNAs quantum wells*,  
Acta Physica Polonica A 122 (6) , pp. 1022-1025 (2012)

12. M. Baranowski, **M. Latkowska**, R. Kudrawiec, M. Syperek, J. Misiewicz, K. Giri Sadasivam, J. Shim and J. K. Lee, *Time-resolved photoluminescence studies of the optical quality of InGaN/GaN multi-quantum well grown by MOCVD—antimony surfactant effect*  
Semicond. Sci. Technol., **27**, 105027 (2012).
13. R. Kudrawiec, **M. Latkowska**, M. Welna, J. Misiewicz, M. Shafi, R. H. Mari, M. Henini, and W. Walukiewicz, *Correlations between the band structure, activation energies of electron traps, and photoluminescence in n-type GaNAs layers*,  
Applied Physics Letters **101**, 082109 (2012)
14. M. Baranowski, R. Kudrawiec, **M. Latkowska**, M. Syperek, J. Misiewicz, and J. A. Gupta *Dynamics of localized excitons in  $Ga_{0.69}In_{0.31}N_{0.015}As_{0.985}/GaAs$  quantum well: Experimental studies and Monte-Carlo simulations*,  
Appl. Phys. Lett., **100**, 202105 (2012)
15. R. Kudrawiec, M. Syperek, **M. Latkowska**, J. Misiewicz, V.-M. Korpijärvi, P. Laukkanen, J. Pakarinen, M. Dumitrescu, M. Guina, and M. Pessa, *Influence of non-radiative recombination on photoluminescence decay time in GaInNAs quantum wells with Ga- and In-rich environments of nitrogen atoms*,  
Journal of Applied Physics, **111**, 063514, (2012)
16. B. Ściana, D. Radziejewicz, D. Pucicki, I. Zborowska-Lindert, J. Serafińczuk, M. Tłaczała, **M. Latkowska**, J. Kováč, and R. Srnanek, *MOVPE growth of AIIIBV-N semiconductor compounds for photovoltaic applications*  
Crystal Research and Technology **47**, 313 (2012)

**Wystąpienia konferencyjne:**

1. plakat- *Photoreflectance spectroscopy of InN(Sb)As layers dedicated for mid-infrared emitters,*  
**M. Latkowska**, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, Q. Zhuang, A.M.R. Godenir, and A. Krier  
MIRSENS international workshop on opportunities and challenges in mid-infrared laser based-gas sensing Wroclaw May 6-8 2010
2. plakat - *Microphotoluminescence and photoreflectance of GaInNAs layers*  
**M. Latkowska**, R. Kudrawiec, G. Sęk, J. Misiewicz  
E-MRS Spring Meeting Strasbourg, 06.2010
3. plakat - *Modulation spectroscopy of E-, E+  $\Delta$ SO, E+,E++ $\Delta$ SO, E1 and E1+DeltaSO transitions in GaNAs*  
**M. Latkowska**, R. Kudrawiec, J. Misiewicz  
XXXIX "Jaszowiec " 2010 International School and conference on the physics of semiconductor
4. komunikat ustny - *Micophotoluminescence and photoreflectance of GaInNAs layers,*  
**M. Latkowska**, R. Kudrawiec, G. Sęk, J. Misiewicz, J. Ibanez, M. Hopkinson, M. Henini,  
PhoBiA Annual Nanophotonic International Conference - PANIC 2010
5. plakat - *Thermal quenching of individual excitation lines in GaInNAs*  
**M. Latkowska**, R. Kudrawiec, G. Sęk, J. Misiewicz, J. Ibanez, M. Hopkinson, M. Henini,  
E-MRS Spring Meeting, 2011
6. plakat - *Microphotoluminescence of GaInNAs layers: Thermal quenching of individual excitation lines*  
**M. Latkowska**, R. Kudrawiec, G. Sęk, J. Misiewicz, J. Ibanez, M. Hopkinson, M. Henini,  
40th "Jaszowiec" International School and Conference on the Physics of Semiconductors 2011

7. plakat - *Thermal quenching of individual exciton lines in GaInNAs measured by micro-photoluminescence experiment*  
**M. Latkowska**, R. Kudrawiec , G. Sęk, J. Misiewicz, J. Ibáñez, M. Henini, and M. Hopkinson  
POLISH-GERMAN WORKSHOP ON THE OPTICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURES Wrocław, 14–16 February 2011
8. komunikat ustny - *Diluted nitrides - promising materials for telecommunication lasers*  
**M. Latkowska**, R. Kudrawiec , G. Sęk, J. Misiewicz,  
PhoBiA Annual Nanophotonic International Conference - PANIC 2011
9. komunikat ustny - *Micro-photoluminescence investigation and simulation of thermal quenching of individual exciton lines in GaInNAs layers*  
**M. Latkowska**, M. Baranowski, R. Kudrawiec , G. Sęk, J. Misiewicz, J. Ibáñez, M. Henini, and M. Hopkinson  
E-MRS Spring Meeting 2012 14-18 Maj 2012
10. plakat - *The influence of Sb on InNAs (Sb) properties investigated by Fourier transform infrared photoluminescence and photoreflectance*  
**M. Latkowska**, R. Kudrawiec , F. Janiak, M. Motyka, J. Misiewicz' Q. Zhuang, A.M.R. Godenir and A.Krier  
E-MRS Spring Meeting 2012 14-18 Maj 2012
11. plakat - *Optical properties of InNAs (Sb) investigated by Fourier transform infrared photoluminescence and photoreflectance*  
**M. Latkowska**, R. Kudrawiec , F. Janiak, M. Motyka, J. Misiewicz' Q. Zhuang, A.M.R. Godenir and A.Krier  
41th "Jaszowiec" International School and Conference on the Physics of Semiconductors 2012,  
8-15 czerwca 2012
12. plakat - *Investigation of optical properties of InNAs(Sb) by Fourier transform infrared photoluminescence and photoreflectance*  
**M. Latkowska**, R. Kudrawiec , F. Janiak, M. Motyka, J. Misiewicz' Q. Zhuang, A.M.R. Godenir and A.Krier

PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference PANIC 2011 25-27  
kwietnia 2012

**Nagrody i wyróżnienia:**

Nagroda w konkursie dla doktorantów za najlepszy plakat na sesji Physics and Applications of Novel gain materials based on Nitrogen and Bismuth Containing III-V Compounds E-MRS Spring Meeting 2012 14-18 Maj 2012