

Instytut Fizyki Politechniki Wrocławskiej

Mariusz Ciorga

**Fotoluminescencyjne badania
struktur półprzewodnikowych
 $\text{GaAs-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$**

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem
Prof. dr hab. Jana Misiewicza

Wrocław 1999

Serdeczne podziękowania dla Prof. dr hab. Jana Misiewicza
za opiekę naukową.

Składam również podziękowania:

dr Leszkowi Bryji – za cenne uwagi podczas wykonywania
eksperymentów,

dr Maciejowi Kubisie – za pomoc w interpretacji przejść
związanych z ekscytonami powierzchniowymi

SPIS TREŚCI

Strona

WSTĘP	5
1. CHARAKTERYSTYKA BADANYCH MATERIAŁÓW	9
1.1 Związki półprzewodnikowe.....	9
1.1.1 Struktura pasmowa półprzewodników	9
1.1.2 Podstawowe własności związków grupy III-V na przykładzie GaAs	10
1.1.3 Związki trójskładnikowe $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	15
1.2 Heterostruktury półprzewodnikowe.....	18
1.2.1 Podstawowe rodzaje heterostruktur półprzewodnikowych	18
1.2.1 Stany związane w strukturach kwantowych	20
1.2.3 Heterostruktury $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$	24
2. METODY POMIAROWE.....	26
A. OPIS TEORETYCZNY	
2.1 Reguły wyboru dla międzypasmowych przejść optycznych.....	26
2.2 Spektroskopia fotoluminescencyjna	29
2.2.1 Materiały lite	30
2.2.2 Struktury kwantowe.....	34
2.3 Spektroskopia pobudzania fotoluminescencji	35
2.4 Pomiary optyczne w polu magnetycznym.....	37
2.4.1 Lite materiały w zewnętrznym polu magnetycznym	37
2.4.2 Struktury dwuwymiarowe w zewnętrznym polu magnetycznym.....	42
B. OPIS UKŁADU POMIAROWEGO	
2.5 Układ pomiarowy	44
2.5.1 Źródła wiązki pobudzającej luminescencję	44
2.5.2 Kriostaty optyczne.....	48
2.5.3 Układ optyczny	49
2.5.4 Elektroniczny układ detekcyjny	52
3. NOWE LINIE OBSERWOWANE W FOTOLUMINESCENCJI WARSTW GaAs OTRZYMANÝCH METODĄ MOVPE	54
3.1 Opis badanych próbek	54
3.2 Omówienie i interpretacja otrzymanych widm.....	55
4. FOTOLUMINESCENCJA WARSTW GaAs OSADZONYCH METODĄ LPE Z ROZTWORU Ga-Bi	60
4.1 Opis badanych próbek	60
4.2 Omówienie i interpretacja otrzymanych wyników pomiarowych.....	61

5. FOTOLUMINESCENCJA DWUWYMIAROWEGO GAZU DZIUR W	
ZŁĄCZU $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$.....	66
5.1 Opis badanej struktury.....	68
5.2 Przedstawienie wyników eksperymentalnych	69
5.3 Analiza otrzymanych wyników	79
5.3.1 Interpretacja pasma H.....	79
5.3.2 Ekscytony powierzchniowe w złączu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$	84
5.3.3 Pasma H jako rekombinacja ekscytonowa	89
5.4 Wnioski końcowe	95
PODSUMOWANIE.	96
LITERATURA.....	99

WSTĘP

Nowoczesne technologie informacyjne opierają się głównie na technologii półprzewodnikowej. Jej gwałtowny rozwój zapoczątkowany został wynalezieniem tranzystora w 1947 roku przez Bardeen'a i Schockley'a [1]. O stopniu rozwoju tej technologii świadczy powszechna dostępność urządzeń wykorzystujących elementy półprzewodnikowe, takich jak np. komputery osobiste, kamery wideo z półprzewodnikowym detektorem światła, odtwarzacze kompaktowe z diodą laserową.

Chociaż najważniejszym materiałem półprzewodnikowym stosowanym w elektronice pozostaje krzem, ze względu na dobrze rozwiniętą już technologię jego otrzymywania i obróbki oraz stosunkowo niskie koszty produkcji, to jednak inne materiały półprzewodnikowe również znajdują zastosowanie w nowoczesnych przyrządach. Szczególne miejsce wśród tych materiałów zajmują półprzewodniki grupy III–V, a zwłaszcza te oparte na GaAs ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$). W przyrządach półprzewodnikowych stosowane są głównie heterostruktury złożone z cienkich warstw wspomnianych materiałów. Rozwój technologii otrzymywania takich warstw nastąpił głównie w ostatnich dwudziestu latach. Duża ruchliwość elektronów w pojedynczym złączu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ spowodowała, że powstały szybkie tranzystory (typ HEMT) na bazie takiego złącza [2]. Materiały grupy III–V głównie znajdują zastosowanie w optoelektronice jako źródła i detektory promieniowania. Zastosowanie krzemu w optoelektronice jest ograniczone ze względu na jego własności fizyczne. Wykorzystujące $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ heterostruktury znajdują zastosowanie w telekomunikacji światłowodowej, ponieważ szerokość ich przerwy energetycznej odpowiada długościom fal z drugiego i trzeciego okna światłowodowego. Duże nadzieje wiąże się ostatnio z azotkami z grupy III–V (GaN , $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) jako potencjalnymi materiałami do skonstruowania lasera na ciele stałym działającego w niebieskim zakresie widma elektromagnetycznego (brakujący „kolor” do uzyskania źródła koherentnego światła białego) [3].

Optyczne metody badania półprzewodników od lat były szeroko stosowane jako użyteczne narzędzia do charakteryzowania otrzymanych kryształów półprzewodnikowych. Wśród tych metod najważniejszą jest metoda fotoluminescencji

wraz z komplementarnym do niej pomiarem absorpcji. Obie te metody są stosunkowo łatwe w zastosowaniu i dostarczają informacji zarówno natury technologicznej, tzn. o jakości wytwarzanych materiałów, a także natury fizycznej, czyli informacji na temat struktury elektronowej badanych półprzewodników. W 1974 roku Dingle *et al.* donieśli w pracy [4] o zaobserwowaniu kilku przejść w absorpcyjnym widmie otrzymanym dla heterostruktury $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, które przypisali obecności skwantowanych poziomów energetycznych stanów związanych w powyższej strukturze. Praca ta pokazała, że badania optyczne są użytecznymi narzędziami również do badania heterostruktur kwantowych. W późniejszym okresie pomiar absorpcji, w przypadku heterostruktur, został zastąpiony spektroskopią pobudzania luminescencji [5, 6], jako łatwiejszą w zastosowaniu do próbek będących układami kilku, a nawet kilkunastu, warstw.

Jest jeszcze jeden powód, dla którego pomiary luminescencji są bardzo ważną metodą badawczą w przypadku heterostruktur powstałych z materiałów grupy III-V. Jak wspomniano wyżej, struktury te znajdują zastosowanie w optoelektronice jako źródła światła. Istotnym parametrem takich struktur jest zatem skuteczność zachodzącej w nich rekombinacji promienistej, która decyduje o intensywności emitowanego promieniowania oraz szerokości emitowanej linii widmowej. Pomiary luminescencji (fotoluminescencja, elektroluminescencja) pozwalają na bezpośrednie określenie tego parametru.

Konieczność rozwijania technologii przyrządów półprzewodnikowych spowodowała, że również na Politechnice Wrocławskiej, w Instytucie Technologii Mikrosystemów, powstały stanowiska do wytwarzania epitaksjalnych warstw półprzewodnikowych. Początkowo stosowano metodę osadzania z fazy ciekłej (LPE), głównie do produkcji warstw GaAs, a następnie zbudowano stanowiska do osadzania warstw z metalo-organicznej fazy gazowej (MOVPE). Za pomocą tej ostatniej technologii wytwarzane są m.in. układy $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ oraz $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$.

Równocześnie w Laboratorium Fizyki Półprzewodników Instytutu Fizyki Politechniki Wrocławskiej powstały nowoczesne stanowiska do optycznych badań półprzewodników. Autor niniejszej rozprawy uczestniczył w tworzeniu stanowiska do pomiaru niskotemperaturowej fotoluminescencji oraz pobudzania fotoluminescencji.

Wszystkie badania opisane w niniejszej rozprawie są jednymi z pierwszych wykonanych na powyższym układzie. Ważnym aspektem przeprowadzonych pomiarów było badanie wpływu wybranych parametrów technologicznych na jakość powstałych warstw poprzez analizę otrzymanych widm fotoluminescencyjnych (*Rozdział 4*). Innym aspektem było badanie zjawisk fizycznych zachodzących w badanych strukturach (*Rozdział 5*).

W niniejszej rozprawie przedstawione są wyniki badań przeprowadzonych na następujących strukturach półprzewodnikowych:

- domieszkowane i niedomieszkowane warstwy epitaksjalne GaAs/GaAs wykonane metodą MOVPE;
- warstwy epitaksjalne GaAs/GaAs otrzymane metodą LPE z roztworu zawierającego Ga oraz Bi;
- struktury z pojedynczym złączem $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ domieszkowanym modulacyjnie na typ p .

Badania fotoluminescencyjne warstw GaAs otrzymanych metodą MOVPE zaowocowały obserwacją dwóch linii pojawiających się w niskotemperaturowych widmach fotoluminescencyjnych GaAs. Jedna z tych linii nie była dotąd obserwowana, natomiast prezentowana w literaturze interpretacja drugiej nie w pełni zgadzała się z rezultatami eksperymentalnymi. W tej rozprawie podjęto próbę interpretacji tych linii.

Celem badań warstw GaAs otrzymanych metodą LPE było zbadanie wpływu procentowej zawartości bizmutu (Bi) w wyjściowym roztworze na wbudowywanie się zanieczyszczeń w powstały materiał. Badania te prowadzono poprzez za pomocą analizy niskotemperaturowych widm fotoluminescencyjnych zmierzonych dla próbek GaAs otrzymanych z roztworów o różnej zawartości procentowej Bi.

Celem badań przeprowadzonych na strukturze $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ była analiza linii luminescencyjnej, oznaczanej w literaturze jako pasmo H (ang. *H-band*). Przeprowadzono pomiary widm fotoluminescencji (zależność temperaturowa, zależność od przykładanego zewnętrznego pola magnetycznego) oraz pobudzania luminescencji. Wyniki pomiarów miały odpowiedzieć na pytania:

- czy obserwowana linia jest wynikiem rekombinacji nośników związanych w przyłączonej studni potencjału ze swobodnymi nośnikami z obszaru GaAs,
- na którym z kolejnych poziomów energetycznych w studni znajdują się rekombinujące nośniki,
- czy rekombinujące nośniki związane są ze sobą oddziaływaniem kulombowskim.

Prezentację wyników w niniejszej rozprawie poprzedza dość szczegółowy opis układu pomiarowego. Przedstawione zostały również podstawy fizyczne stosowanych metod pomiarowych (fotoluminescencji, pobudzania luminescencji, a także magnetoluminescencji). Dokonano także krótkiej, ogólnej prezentacji badanych materiałów, tzn. związków III-V, ze szczególnym uwzględnieniem GaAs oraz heterostruktur powstałych na bazie tych związków.

Wyniki badań dotyczących warstw GaAs otrzymanych metodą MOVPE i LPE opublikowano odpowiednio w pracach [7] i [8]. Prezentowane w niniejszej rozprawie wyniki badań złącza $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ są rozszerzoną wersją wyników przedstawionych w [9] i [10], z dodatkowymi, nie opublikowanymi jeszcze rezultatami.

1. CHARAKTERYSTYKA BADANYCH MATERIAŁÓW

W tym rozdziale omówione zostaną podstawowe własności fizyczne materiałów badanych w niniejszej rozprawie, ze szczególnym uwzględnieniem ich struktury pasmowej.

W pierwszej części omówione zostaną materiały półprzewodnikowe w postaci litej (objętościowej), przy czym przez pojęcie *materiały lite (objętościowe)* należy rozumieć zarówno pojedyncze monokryształy półprzewodnikowe, jak i grube warstwy epitaksjalne. Poza własnościami GaAs, jako przedstawiciela związków III-V krystalizujących w strukturze blendy cynkowej, krótko zostanie omówione tworzenie się związków wieloskładnikowych, ze szczególnym uwzględnieniem związku trójskładnikowego $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Druga część rozdziału dotyczyć będzie heterostruktur półprzewodnikowych. Przedstawione zostaną podstawowe typy heterostruktur oraz krótko omówiony zostanie sposób obliczania stanów związanych elektronów i dziur w takich układach. Dokładniej omówione zostaną najważniejsze cechy rzeczywistych struktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$.

1.1 Związki półprzewodnikowe

1.1.1 Struktura pasmowa półprzewodników

Równanie Schrödingera dla elektronu w kryształach, bez uwzględnienia spinu, ma postać [11]:

$$H\psi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (1.1)$$

gdzie $V(\mathbf{r})$ zawiera periodyczny potencjał jonów sieci krystalicznej oraz uwzględnia wpływ oddziaływania jednego elektronu z uśrednionym potencjałem pozostałych elektronów (*przybliżenie jedno-elektronowe*) natomiast m_0 to masa elektronu swobodnego. Powyższy potencjał jest niezmienniczy ze względu na translację o wektor sieci $\mathbf{R}$. Funkcje własne $\psi(\mathbf{r})$ hamiltonianu H , są zatem również funkcjami własnymi operatora translacji $T_{\mathbf{R}}$:

$$T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) \quad (1.2)$$

Funkcje falowe elektronu w kryształach opisane są zatem przez funkcje Blocha, tzn. fale płaskie modulowane z okresem sieci $\mathbf{R}$ przez funkcję $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$:

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = A e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (1.3)$$

gdzie A jest współczynnikiem normalizacyjnym natomiast funkcja $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ spełnia zależność

$$u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (1.4)$$

Funkcje Blocha są periodyczne również w przestrzeni odwrotnej, tzn. w przestrzeni wektora falowego $\mathbf{k}$:

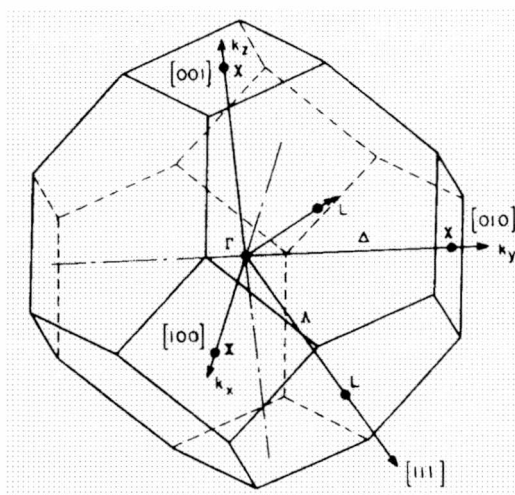
$$\psi_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{r}) = \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (1.5)$$

gdzie $\mathbf{G}$ jest wektorem w przestrzeni odwrotnej. Ze względu na równanie (1.5), wyznaczanie zależności dyspersyjnej $E_n(\mathbf{k})$ można ograniczyć do obszaru *pierwszej strefy Brillouine'a*, odpowiednika w przestrzeni odwrotnej *komórki elementarnej* sieci w przestrzeni rzeczywistej. Całkowita zależność dyspersyjna może zostać odwzorowana do pierwszej strefy Brillouine'a poprzez translację o wektory falowe sieci odwrotnej. Dyspersja poziomów energetycznych $E_n(\mathbf{k})$, jako funkcja wektora falowego $\mathbf{k}$ elektronów w kryształach w pierwszej strefie Brillouine'a, nazywana jest *strukturą pasmową* danego kryształu. Charakterystyczny dla czystych półprzewodników (oraz izolatorów krystalicznych) jest obszar energii bez stanów elektronowych pomiędzy całkowicie wypełnionymi w temperaturze $T=0\text{K}$ *pasмами walencyjnymi* (VB, z ang. *valence band*) a całkowicie pustymi *pasмами przewodnictwa* (CB, z ang. *conduction band*). Obszar ten nazywany jest *przerwą wzbronioną*. Jednym z podstawowych parametrów charakteryzujących półprzewodnik jest *energetyczna szerokość podstawowej przerwy wzbronionej* (E_g) pomiędzy najwyższą energetycznie krawędzią VB a najniższą krawędzią CB. Stosowany w dalszej części pracy termin *przerwa wzbroniona* dotyczył będzie właśnie szerokości podstawowej przerwy wzbronionej.

1.1.2 Podstawowe własności związków grupy III-V na przykładzie GaAs

Półprzewodniki typu III-V tworzone są przez pierwiastki z grupy III układu okresowego, będące kationami w tworzonym związku, oraz pierwiastki z grupy V – aniony. Większość z nich krystalizuje w strukturze blendy cynkowej, odpowiadającej

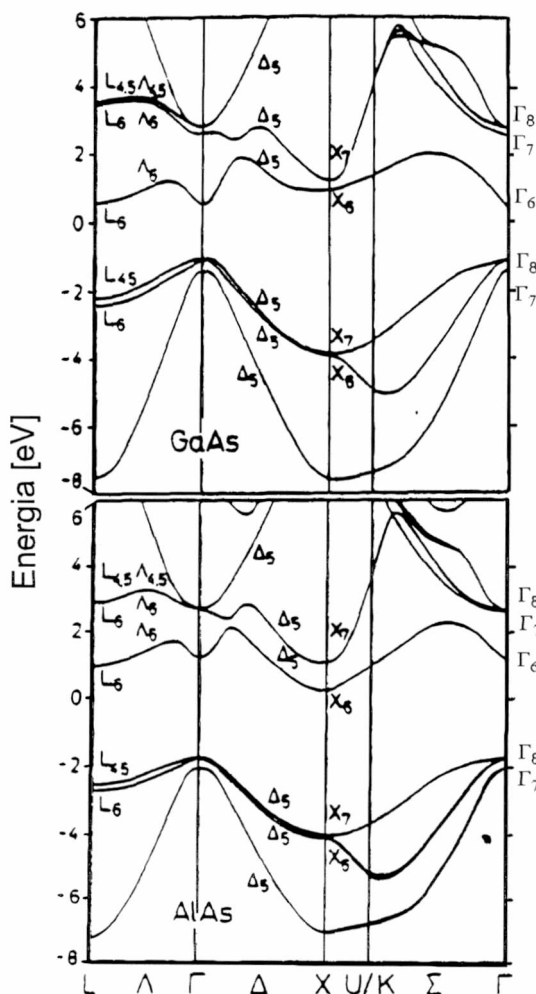
grupie punktowej T_d . Ich sieć punktowa jest siecią kubiczną, ściennie centrowaną (*fcc*, z ang. *face centered cubic*). Komórka elementarna sieci blendy cynkowej zawiera dwa atomy: jeden w punkcie $(0,0,0)$, a drugi w punkcie $\left(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right)$, gdzie a jest tzw. *parametrem sieci*. Pierwsza strefa Brillouine'a, odpowiadająca powyższej sieci, przedstawiona jest na rys. 1.1. Najważniejsze punkty symetrii tej struktury to: punkt Γ o współrzędnych $(0,0,0)$ leżący w centrum pierwszej strefy Brillouine'a, punkt X o współrzędnych $(0,0,1)$ i równoważne mu punkty $(0,1,0)$ i $(1,0,0)$ oraz punkty L o współrzędnych $(1/2, 1/2, 1/2)$, $(-1/2, 1/2, 1/2)$, $(-1/2, -1/2, 1/2)$, $(1/2, -1/2, 1/2)$. Na rysunku pokazano również główne linie symetrii, np. Δ pomiędzy Γ i X oraz Λ pomiędzy Γ i L.



Rys. 1.1 Pierwsza strefa Brillouine'a związków półprzewodnikowych krystalizujących w strukturze blendy cynkowej. Rysunek pochodzi z pracy [19].

W dwuskładnikowych związkach III-V, jak np. GaAs, 8 elektronów z zewnętrznych powłok, tzw. *elektronów walencyjnych*, przypada na komórkę elementarną (3 elektrony z kationu i 5 z anionu) i to one tworzą wiązania chemiczne pomiędzy atomami tworzącymi związek. Elektrony z wewnętrznych powłok mają funkcje falowe ściśle zlokalizowane wokół macierzystych atomów i dlatego nie mają wpływu na własności transportowe oraz optyczne związku. Orbitale typu s i typu p każdego z macierzystych atomów podlegają hybrydyzacji z orbitalami sąsiedniego atomu tworząc dwa zhybrydyzowane orbitale: jeden wiążący i jeden antywiązący. Orbitale wszystkich komórek elementarnych kryształu tworzą pasma elektronowe. Wiążące poziomy typu s obsadzone są przez dwa elektrony komórki elementarnej,

natomiast pozostałe 6 elektronów obsadza trzy wiążące orbitale typu p . Pasma tworzone przez antywiązące orbitale są puste, przy czym najniżej leżące orbitale antywiązące (najczęściej typu s) tworzą pasmo przewodnictwa danego półprzewodnika.



Rys. 1.2 Struktura pasmowa GaAs i AlAs. Rysunek pochodzi z pracy [15].

Struktura pasmowa GaAs oraz AlAs pokazana jest na rys.1.2. We wszystkich związkach III-V krawędź pasma walencyjnego znajduje się w centrum strefy Brillouine'a (punkt Γ). W przypadku braku oddziaływania *spin-orbita* trzy pasma walencyjne są zdegenerowane w punkcie Γ . Wspomniane oddziaływanie znosi sześciokrotną degenerację, powodując powstanie poczwórnie zdegenerowanego pasma o symetrii Γ_8 oraz podwójnie zdegenerowanego (tylko degeneracja ze względu na spin elektronu) pasma Γ_7 . Na wskutek oddziaływania spin-orbita zarówno orbitalny moment pędu L jak i spinowy moment pędu S przestają być niezależne od siebie. W wyniku tego odpowiadające im liczby kwantowe: orbitalna l , spinowa s , oraz liczby m_l

i m_s , odpowiadające rzutowi obu wymienionych wyżej wielkości na kierunek wyróżnionej osi z , przestają być „dobrymi” liczbami kwantowymi, czyli takimi, które dobrze opisują funkcje falowe nośników w pasmach. „Dobrymi” liczbami kwantowymi stają się j oraz m_j związane odpowiednio z operatorem całkowitego momentu pędu elektronu $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$, oraz jego rzutem na kierunek z . Poczwońnie zdegenerowane w punkcie Γ pasmo Γ_8 opisywane jest przez $j=3/2$, natomiast podwójnie zdegenerowane pasmo Γ_7 opisywane jest przez $j=1/2$. Dyspersja powyższych pasm walencyjnych, w pobliżu punktu $k=0$ otrzymana metodą kp za pomocą 8 pasmowego modelu Kane’a [12], przy zastosowaniu hamiltonianu Luttingera [13], wyraża się wzorami [14]:

$$E_{\Gamma_8}(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \left\{ A \pm \left[B^2 + \frac{C^2}{k^4} (k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_x^2 k_z^2) \right]^{1/2} \right\} \quad (1.6)$$

$$E_{\Gamma_7}(k) = -\Delta_{SO} - \frac{\hbar^2}{2m_0} A k^2$$

gdzie Δ_{SO} jest energią rozszczepienia spin-orbita (energia w obu powyższych wzorach liczona jest względem $E_{\Gamma_8}(\mathbf{k} = \mathbf{0}) = 0$, m_0 jest masą elektronu swobodnego, natomiast parametry A , B , C to tzw. parametry Dresselhaus-Kipa-Kittela, związane z parametrami Luttingera $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ zależnościami [15]:

$$\gamma_1 = A \quad \gamma_2 = -\frac{B}{2} \quad \gamma_3 = -\frac{1}{2} \left(B^2 + \frac{C^2}{3} \right)^{1/2} \quad (1.7)$$

Wartości parametrów Luttingera dla GaAs i AlAs przedstawiono w tab. 1.1.

Tab. 1.1 Parametry Luttingera dla GaAs i AlAs (na podstawie pracy [15]).

związek	γ_1	γ_2	γ_3
GaAs	7.1	2.02	2.91
AlAs	3.94	0.76	1.53

Opisując nośniki w pasmach półprzewodników stosuje się przybliżenie masy efektywnej. Polega ono na tym, że do wyrażenia na zależność $E(k)$ wprowadza się

wielkość o wymiarze masy, tzw. *masę efektywną*, która powoduje, że zależność ta przyjmuje taką postać jak dla elektronu swobodnego:

$$E_{\Gamma_8}(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\Gamma_8, |m_j|}} \quad |m_j| = 1/2, 3/2 \quad (1.8)$$

$$E_{\Gamma_7}(k) = -\Delta_{SO} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\Gamma_7}}$$

gdzie m_{Γ_i} to masa efektywna. Porównując wzory (1.8) ze wzorami (1.6) masy efektywne nosników w pasmach Γ_8 i Γ_7 można wyrazić zależnościami:

$$\frac{1}{m_{\Gamma_8}} = \frac{1}{m_0} \left\{ A \pm \left[B^2 + \frac{C^2}{k^4} (k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_x^2 k_z^2) \right]^{1/2} \right\} \quad (1.9)$$

$$\frac{1}{m_{\Gamma_7}} = \frac{A}{m_0}$$

Masa efektywna w ogólności jest wielkością tensorową, opisywaną przez tensor odwrotności masy efektywnej [16]:

$$(m_{\alpha\beta}^{-1})_n = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial^2 k_\alpha k_\beta} \right)_{\mathbf{k}=0} \quad (1.10)$$

Masa efektywna staje się wielkością skalarną, gdy wartości główne tensora (1.10) są sobie równe.

W rzeczywistości, ponieważ struktura blendy cynkowej nie posiada środka symetrii (brak symetrii inwersji), w zależności (1.6) występują człony liniowe z k . Maksimum pasma walencyjnego półprzewodników krystalizujących w tej strukturze jest zatem lekko przesunięte względem punktu Γ . Jednak, ponieważ człony te są bardzo małe, są one zwykle pomijane przy wyznaczaniu własności elektronowych [17]

Nieobsadzony stan elektronowy w paśmie walencyjnym opisywany jest dodatnią cząstką nazywaną *dziurą*. Mówiąc ściślej, pasmo walencyjne w którym brak jest jednego elektronu do obsadzenia wszystkich stanów elektronowych uważa się za pasmo zawierające jedną dziurę. Znaki ‘+’ i ‘-’ przed nawiasem kwadratowym we wzorach (1.6) i (1.9) odnoszą się odpowiednio do pasma *dziur ciężkich* (*hh*, ang. *heavy holes*) oraz pasma *dziur lekkich* (*lh*, ang. *light holes*). Pasma *hh* i *lh* różnią się masą

efektywną oraz wartościami liczby kwantowej m_j : $m_j^{hh} = \pm \frac{3}{2}$; $m_j^{lh} = \pm \frac{1}{2}$, gdzie przeciwne znaki oznaczają przeciwne położenie spinu.

Obsadzone stany elektronowe w paśmie przewodnictwa nazywane są *elektronami*. Zależność $E(k)$ dla pasma przewodnictwa, w przybliżeniu masy efektywnej, ma postać:

$$E_e(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (1.11)$$

gdzie m_e jest masą efektywną elektronów w paśmie przewodnictwa (w ogólności również wielkość tensorowa opisana wzorem (1.10))

Pasmo przewodnictwa wszystkich związków III-V zawsze posiada trzy lokalne minima: jedno w punkcie Γ , jedno w punkcie L i jedno blisko punktu X na linii Δ . Wzajemne położenie tych minimów, a ściślej mówiąc, które z nich jest minimum absolutnym, decyduje o tym czy dany półprzewodnik charakteryzuje się *przerwą prostą* czy *przerwą skośną*. Termin *przerwa prosta* stosuje się do określenia przerwy wzbronionej tych półprzewodników, w których absolutne minimum pasma przewodnictwa znajduje się w tym samym punkcie pierwszej strefy Brillouine'a co najwyżej energetycznie położona krawędź pasma walencyjnego. W przypadku półprzewodników III-V ma to zatem miejsce, gdy absolutne minimum pasma przewodnictwa znajduje się w punkcie Γ . W każdym innym przypadku mówi się o przerwie skośnej. Wśród półprzewodników III-V przerwą prostą charakteryzuje się np. GaAs i InAs (minimum CB w punkcie Γ), natomiast przerwę skośną posiada AlAs (minimum CB blisko punktu X).

Dla k w pewnej odległości od centrum strefy Brillouine'a pasma wykazują odchylenia od zależności parabolicznej, przy czym największe odchylenie obserwuje się dla pasma dziur ciężkich Γ_8 .

1.1.3 Związki trójskładnikowe $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

W przypadku materiałów III-V możliwe jest tworzenie trój- i czteroskładnikowych związków będących roztworami stałymi związków dwuskładnikowych. Z punktu widzenia struktury elektronowej takie związki nie są kryształami, ponieważ potencjał,

w którym poruszają się elektrony, w takim związku nie ma symetrii translacyjnej z powodu losowego rozłożenia atomów w węzłach sieci. W wielu przypadkach możliwe jest jednak użycie tzw. przybliżenia kryształu wirtualnego, które polega na tym, że aperiodyczny potencjał związku wieloskładnikowego zastępowany jest periodycznym potencjałem będącym średnią ważoną potencjałów pochodzących od podsieci tworzonych przez atomy składników. W ten sposób można zdefiniować funkcje Blocha, wyznaczyć przerwę energetyczną, masy efektywne, itp.

Jeśli dwa związki dwuskładnikowe AB i BC mają taką samą strukturę pasmową i zbliżone parametry sieciowe, wówczas przerwa energetyczna ich stopu $A_xB_{1-x}C$ zmienia się liniowo z x . Jeśli jednak parametry sieciowe dwóch związków różnią się istotnie (np. InAs i GaAs), bądź struktury pasmowe tych związków są różne (np. krawędź CB w GaAs znajduje się w punkcie Γ , natomiast w AlAs w punkcie X), wówczas zależność przerwy energetycznej stopu od składu jest silnie nieliniowa [19].

Trójskładnikowy związek $Al_xGa_{1-x}As$ jest mieszaniną dwóch związków: GaAs i AlAs. Struktury pasmowe obu tych związków pokazane są na rys. 1.2. Parametry sieciowe obu związków wynoszą w temperaturze $T=300K$: $a_{GaAs}=5.6533\text{\AA}$ oraz $a_{AlAs}=5.6611\text{\AA}$. Zależność parametru sieciowego $Al_xGa_{1-x}As$ od składu wyraża się wzorem [18]:

$$a(x) = 5.6533 + 0.078x [\text{\AA}]. \quad (1.12)$$

Różne prace podają nieznacznie różniące się między sobą zależności przerwy energetycznej od składu dla trzech minimów pasma przewodnictwa w $Al_xGa_{1-x}As$ w obszarze niskich temperatur. Poniżej przedstawiono zależności podane w pracy [15]:

$$\begin{aligned} E_g^\Gamma(x) &= 1.5194 + (1.36 \pm 0.03)x + (0.22 \pm 0.06)x^2 [\text{eV}] \text{ dla } 0 < x < 1 \\ E_g^X(x) &= (1.988 \pm 0.003) + (0.207 \pm 0.011)x + (0.055 \pm 0.008)x^2 [\text{eV}] \text{ dla } x < 0.8 \\ E_g^L(x) &= 1.775 + 0.792x [\text{eV}] \text{ dla } 0.2 < x < 0.55 \end{aligned} \quad (1.13)$$

Temperaturowa zależność przerwy energetycznej opisana jest wzorem Varschni'ego:

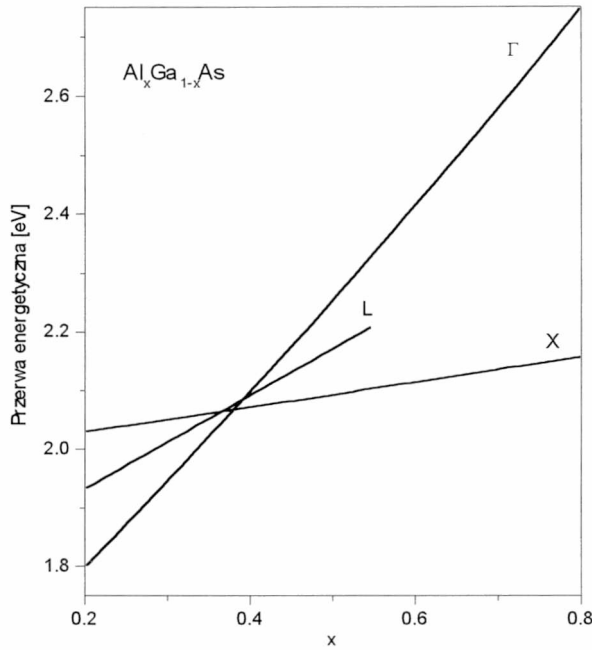
$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (1.14)$$

gdzie $E_g(0)$ jest, podaną wyżej, niskotemperaturową wartością przerwy energetycznej, natomiast α i β są parametrami, których zależności od składu opisane są równaniami (dla $x < 0.7$):

$$\alpha(x) = 5.5 + 3.35x \text{ (} 10^{-4} \text{ eV/K)}, \quad \beta(x) = 225 + 88x \text{ (K)}. \quad (1.15)$$

Zależność $E_g^\Gamma(x)$ w temperaturze pokojowej może być aproksymowana linią prostą w zakresie małych składów ($0 \leq x \leq 0.45$)

$$E_g^\Gamma(x) = 1.424 + 1.247x \text{ [eV]}. \quad (1.16)$$



Rys. 1.3 Zależność niskotemperaturowej przerwy energetycznej $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, w trzech punktach pierwszej strefy Brilloine'a, od składu x , w pobliżu obszaru przejściowego między materiałem o przerwie prostej a materiałem o przerwie skośnej. Rysunek pochodzi z pracy [15]

Zależności wartości masy efektywnej elektronów w punkcie Γ oraz dziur ciężkich i lekkich dla $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ od składu, uzyskane jako aproksymacja liniowa wartości mas dla GaAs i AlAs, mają postać [15]:

$$\begin{aligned} m_e^\Gamma / m_0 &= 0.0665 + 0.0835x \\ m_{hh} / m_0 &= 0.51 + 0.2x \\ m_{lh} / m_0 &= 0.082 + 0.078x \end{aligned} \quad (1.17)$$

GaAs i AlAs różnią się charakterem podstawowej przerwy energetycznej. Ponieważ absolutne minimum pasma przewodnictwa AlAs znajduje się w pobliżu punktu X, a nie w punkcie Γ jak w przypadku GaAs, związek ten posiada przerwę

skośną. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ posiada przerwę prostą jak GaAs dla składów $x < 0.4$ oraz przerwę skośną dla $x > 0.5$. W obszarze składów $x = 0.4 \div 0.5$ wszystkie lokalne minima pasma przewodnictwa (w punktach Γ , X i L) znajdują się mniej więcej na tym samym poziomie (rys.1.3), dlatego obszar ten jest obszarem przejściowym, ze względu na charakter przerwy wzbronionej.

Obszerny przegląd podstawowych własności GaAs, AlAs i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ można znaleźć w pracach [15,18].

1.2 Heterostruktury półprzewodnikowe

W ciągu ostatnich 20-tu lat nastąpił olbrzymi postęp w wytwarzaniu materiałów półprzewodnikowych. Wcześniej wytwarzane były głównie pojedyncze kryształy, przy zastosowaniu takich metod wzrostu, jak np. metoda Bridgmana czy metoda Czochralskiego. Uzyskany postęp polega na rozwoju technologii wytwarzania warstw epitaksjalnych, czyli cienkich warstw półprzewodnikowych na podłożach będącymi kryształami objętościowymi. Do najlepszych technologii wytwarzania warstw epitaksjalnych należy metoda osadzania z metalo-organicznej fazy gazowej (MOVPE, ang. *Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy*) oraz epitaksja z wiązki molekularnej (MBE, ang. *Molecular Beam Epitaxy*). Ważną metodą jest również epitaksja z fazy ciekłej (LPE, ang. *Liquid Phase Epitaxy*). Powyższe metody pozwalają na uzyskiwanie wysokiej jakości warstw półprzewodnikowych o własnościach litych monokryształów oraz przede wszystkim na wytwarzanie heterostruktur, czyli osadzanie warstwami jednego rodzaju półprzewodnika na drugim (np. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ — warstwa $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ na podłożu z GaAs).

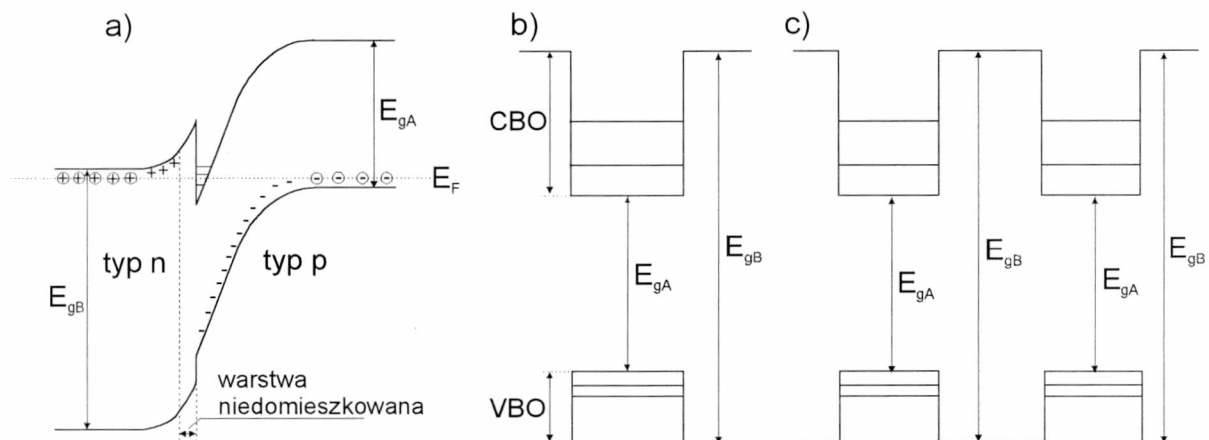
1.2.1 Podstawowe rodzaje heterostruktur półprzewodnikowych

Opracowanie metod otrzymywania heterostruktur półprzewodnikowych pozwoliło na wytwarzanie takich struktur, jak przedstawione na rys. 1.4 [17]:

⇒ modulacyjnie domieszkowane pojedyncze złącze półprzewodnikowe tworzone przez materiały o różnej wartości E_g — domieszkowanie materiału o większej wartości E_g powoduje transport nośników do drugiego materiału powodując powstanie potencjału wiążącego przy złączu;

- ⇒ pojedyncza studnia kwantowa (SQW, ang. *Single Quantum Well*) tworzona przez warstwę półprzewodnika otoczoną przez dwie warstwy o większej wartości E_g ; nieciągłości w pasmach przewodnictwa i walencyjnym powodują powstanie potencjału wiążącego odpowiednie nośniki (elektrony bądź dziury),
- ⇒ wielokrotne studnie kwantowe (MQW, ang. *Multiple Quantum Well*) powstałe przez wielokrotne powtórzenie struktury SQW.

Wszystkie powyższe struktury to tzw. układy dwuwymiarowe (2D, ang. *two-dimensional*), ponieważ potencjały wiążące nośniki w tych strukturach powodują, że ruch nośników w jednym kierunku (kierunku wzrostu warstw) jest ograniczony (skwantowany). Nośniki mogą się poruszać bez ograniczeń jedynie w płaszczyźnie równoległej do złącza. Możliwe jest tworzenie również układów jedno-, a nawet zero-wymiarowych, lecz one nie były przedmiotem badań opisanych w niniejszej pracy.



Rys. 1.4 Struktura pasmowa podstawowych typów półprzewodnikowych heterostruktur kwantowych: a) modulacyjnie domieszkowanego heterozłącza typu *n*; b) niedomieszkowanej, pojedynczej studni kwantowej (SQW) oraz c) wielokrotnej studni kwantowej (MQW).

Potencjały wiążące w heterostrukturach półprzewodnikowych powstają na skutek nieciągłości pasm na złączu dwóch półprzewodników o różnej szerokości przerwy wzbronionej. Parametr opisujący nieciągłość w paśmie przewodnictwa (*CBO*, ang. *conduction band-offset*) oraz w paśmie walencyjnym (*VBO*, ang. *valence band-offset*) jest jednym z najważniejszych parametrów opisujących rzeczywistą heterostrukturę, tworzoną z konkretnych materiałów. Mówi on o tym, jaka część różnicy przerw energetycznych dwóch materiałów A i B tworzących złącze ($E_g^B - E_g^A$) odkłada się w

paśmie przewodnictwa (*CBO*), a jaka w paśmie walencyjnym (*VBO*). Parametr ten określa bezpośrednio wysokość bariery potencjału V_b w studni kwantowej, w której związane są nośniki w takiej strukturze: elektrony w paśmie przewodnictwa czy dziury w paśmie walencyjnym (rys.1.4b).

Heterostrukтуры można sklasyfikować ze względu na to, w której z warstw tworzących strukturę znajdują się związane nośniki [17]:

⇒ typ I – zarówno elektrony jak i dziury związane są w warstwie półprzewodnika o mniejszej wartości E_g ; krawędzie pasma przewodnictwa i walencyjnego leżą w przerwie energetycznej materiału o większej wartości E_g ,

⇒ typ II – elektrony i dziury zostają przestrzennie rozdzielone, będąc związane w dwóch różnych warstwach; ma to miejsce w układach, gdzie albo krawędź pasma przewodnictwa albo walencyjnego jednego półprzewodnika znajduje się w przerwie wzbronionej drugiego oraz w układach gdzie krawędzie obu pasm jednego półprzewodnika leżą w paśmie walencyjnym drugiego,

⇒ typ III – jeden z półprzewodników ma zerową przerwę energetyczną.

Wśród heterostruktur opartych na półprzewodnikach III-V nie występują układy typu III.

1.2.1 Stany związane w strukturach kwantowych

Heterostrukтуры półprzewodnikowe są układami, w których takie parametry, jak masa efektywna czy przerwa wzbroniona, nie są stałe wzdłuż osi wzrostu heterostrukтуры. Stany własne w takiej strukturze opisywane są funkcją falową typu [19]:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = f_i(\mathbf{r}) \cdot u_{i,k=0}(\mathbf{r}) \quad (1.18)$$

gdzie funkcja $f_i(\mathbf{r})$ jest tak zwaną *funkcją obwiedni*, która jest wolnozmienna w skali stałej sieciowej, $u_{i,k=0}(\mathbf{r})$ jest funkcją periodyczną z okresem sieci w centrum strefy Brillouine'a, natomiast indeks i oznacza poszczególne pasma (przewodnictwa, ciężkich i lekkich dziur). Hamiltonian masy efektywnej dla funkcji obwiedni w kierunku z wzrostu struktury ma postać:

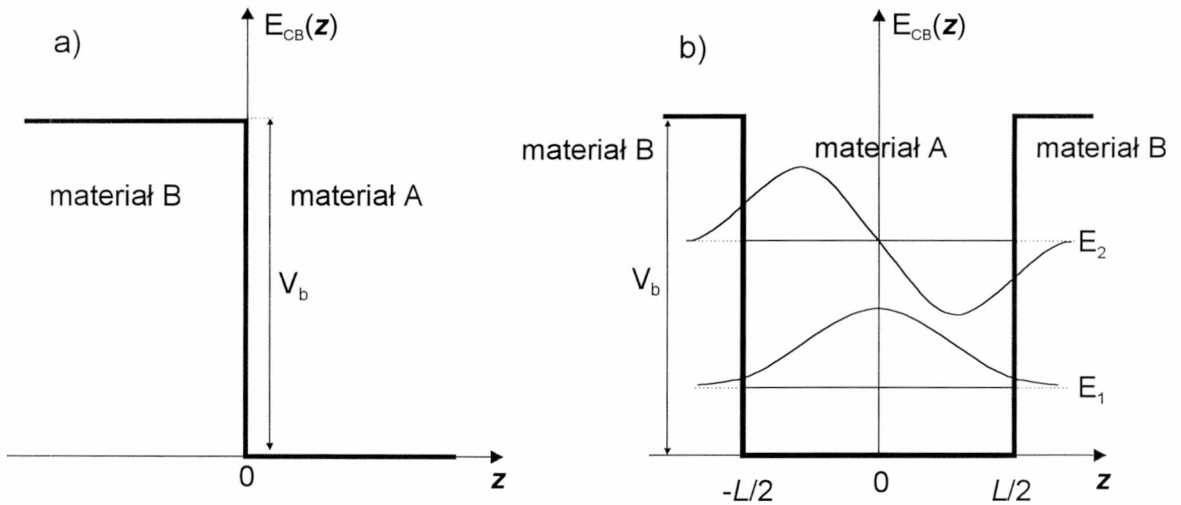
$$H_i f_i(z) = -\frac{d}{dz} \frac{\hbar^2}{2m_i(z)} \frac{d}{dz} f_i(z) + E_{i0}(z) f_i(z) \quad (1.19)$$

Warunki brzegowe dla funkcji obwiedni w złączu mają postać wprowadzoną przez Ben-Daniela i Duke'a [20]:

$$\begin{aligned} f_{iA} \Big|_{\text{złącze}} &= f_{iB} \Big|_{\text{złącze}} \\ \frac{1}{m_{iA}} \frac{df_{iA}}{dz} \Big|_{\text{złącze}} &= \frac{1}{m_{iB}} \frac{df_{iB}}{dz} \Big|_{\text{złącze}} \end{aligned} \quad (1.20)$$

gdzie indeksy A i B odnoszą się do materiałów tworzących złącze.

Na rys.1.5. przedstawiono przekrój pasma przewodnictwa w dwóch idealnych, niedomieszkowanych, strukturach półprzewodnikowych: pojedynczym heterozłączu oraz w pojedynczej studni kwantowej, zbudowanych z materiałów o różnych szerokościach przerwy energetycznej (materiału A z mniejszą przerwą i materiału B z większą). Dla uproszczenia założono, że pasma przewodnictwa w materiałach A i B są niezdegenerowane, sferyczne i opisywane zależnością paraboliczną charakteryzowaną przez masy efektywne m_A i m_B . Nieciągłość pasma przewodnictwa w złączu oznaczono przez V_b .



Rys. 1.5. Przebieg pasma przewodnictwa w dwóch idealnych strukturach kwantowych: a) pojedynczym, niedomieszkowanym heterozłączu oraz w b) pojedynczej, niedomieszkowanej studni kwantowej; w tym drugim przypadku pokazano przykładowy przebieg funkcji falowych elektronów związanych na dwóch najniższych poziomach energetycznych studni potencjału.

Dla heterozłącza równanie Schrodingera na funkcję obwiedni w materiałach A i B ma postać:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m_B} \Delta \psi(\mathbf{r}) + V_b \psi(\mathbf{r}) &= E \psi(\mathbf{r}) \\ -\frac{\hbar^2}{2m_A} \Delta \psi(\mathbf{r}) &= E \psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.21)$$

Funkcja $\psi(\mathbf{r})$ ma postać:

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}_\perp \mathbf{r}_\perp) f(z) \quad (1.22)$$

gdzie $\mathbf{r}_\perp$ i $\mathbf{k}_\perp$ to odpowiednio wektor położenia oraz wektor falowy w płaszczyźnie złącza (prostopadłej do osi wzrostu z). Dla energii $E - \frac{\hbar^2 k_\perp^2}{2m_B} < V_b$, gdzie drugi składnik jest energią kinetyczną ruchu nośników w płaszczyźnie złącza, funkcja falowa powinna eksponencjalnie zanikać w barierze:

$$f(z) = \begin{cases} B \exp \kappa_B z & z \leq 0 \\ A \sin(k_\parallel z + \delta) & z \geq 0 \end{cases} \quad (1.23)$$

gdzie

$$\kappa_B = \sqrt{\frac{2m_B}{\hbar^2} (V_b - E) + k_\perp^2}, \quad k_\parallel = \sqrt{\frac{2m_A}{\hbar^2} E - k_\perp^2} \quad (1.24)$$

Korzystając z warunków brzegowych (1.20) dla $z=0$, można wyznaczyć stałe A i B. W następnym etapie wyznacza się:

$$\tan \delta = \frac{k_\parallel}{\kappa_B} \frac{m_B}{m_A} \quad (1.25)$$

skąd można otrzymać energie E stanów związanych.

Pojedyncze niedomieszkowane heterozłącze ma małe praktyczne zastosowanie ponieważ nie znajdują się w nim swobodne nośniki, co uniemożliwia przepływ prądu.

W podobny sposób, do opisanego powyżej, wyznacza się stany związane w prostokątnej studni kwantowej o szerokości L (rys.1.5b). W tym celu, należy zapisać równanie Schrödingera dla obszarów $|z| < L/2$ oraz dla $|z| \geq L/2$, a następnie z warunków brzegowych (1.20) dla $|z| = L/2$ można uzyskać warunki na istnienie stanów związanych:

$$\begin{aligned} \tan\left(\frac{1}{2}k_A L\right) &= \frac{\kappa_B}{k_A} \frac{m_A}{m_B} \quad \text{dla stanów parzystych,} \\ \operatorname{ctg}\left(\frac{1}{2}k_A L\right) &= -\frac{\kappa_B}{k_A} \frac{m_A}{m_B} \quad \text{dla stanów nieparzystych.} \end{aligned} \quad (1.26)$$

gdzie $k_{||}$ i κ_b wyrażone są wzorami (1.24). Typową postać funkcji falowej dla pierwszego i drugiego stanu związanego elektronu w SQW pokazano na rys.1.5b. Ilość poziomów energetycznych n w zależności od szerokości L takiej studni wyraża się wzorem:

$$n(L) = 1 + \operatorname{Int}\left[\sqrt{\frac{-2m_A V_b L^2}{\pi^2 \hbar^2}}\right] \quad (1.27)$$

gdzie funkcja $\operatorname{Int}[x]$ oznacza część całkowitą z x . Ze wzoru (1.27) wynika, że prostokątna studnia kwantowa zawiera zawsze co najmniej jeden poziom energetyczny.

Powyższy sposób wyznaczania stanów związanych w studniach kwantowych stosunkowo łatwo zastosować w celu wyznaczenia stanów związanych elektronów w studni kwantowej w paśmie przewodnictwa. Liczenie stanów dziur związanych w studni kwantowej jest bardziej skomplikowane. Potencjał wiążący dziury rozszczepia pasma hh i lh w punkcie Γ , znosząc czterokrotną degenerację w tym punkcie (pozostaje dwukrotna degeneracja ze względu na spin). Pasma hh i lh oddziałują ze sobą, co komplikuje znacznie rachunki. Oddziaływanie pasm powoduje tzw. *mieszanie stanów*. Termin ten oznacza, iż poziomy hh (lh) przestają być opisywane wyłącznie przez funkcję falową z liczbą kwantową $m_j = \pm 3/2$ ($m_j = \pm 1/2$), lecz zawierają również pewien procent stanów opisywanych funkcją falową z $m_j = \pm 1/2$ ($m_j = \pm 3/2$). W obliczeniach należy wówczas zastosować hamiltonian Luttingera kp bądź w przybliżeniu sześciopasmowym (uwzględnienie oddziaływania pasm dziurowych Γ_8 z dwukrotnie zdegenerowanym w punkcie Γ pasmem elektronowym) bądź czteropasmowym (uwzględnienie tylko wzajemnego oddziaływania pasm hh i lh). W obu przypadkach zaniedbuje się wpływ rozszczepionego oddziaływaniem spin-orbita, pasma Γ_7 . Szczegółowe obliczenia struktury pasma walencyjnego

półprzewodników III-V w obecności potencjału wiążącego dziury można znaleźć w pracach [21–25]

1.2.3 Heterostruktury $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$

GaAs i AlAs tworzące związek $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ mają zbliżoną wartość parametru sieci. Ich niedopasowanie sieciowe wynosi ok. 0.15% [18], czyli jest bardzo małe. Wartość parametru sieciowego $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, wyrażającego się wzorem (1.12), w całym zakresie składów x znajduje się pomiędzy wartością dla GaAs i AlAs. Niedopasowanie sieciowe między warstwą $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ a podłożem z GaAs jest zatem mniejsze niż 0.15%. Naprężenia wywołane takim niedopasowaniem sieciowym są na tyle małe, że mogą zostać zaabsorbowane przez sieć krystaliczną bez powstania defektów, które obniżałyby ruchliwość nośników. Fakt ten powoduje, iż struktury $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ wzbudzają zainteresowanie jako potencjalny materiał dla szybkich elektronicznych i optoelektronicznych przyrządów. Szczególna uwaga poświęcona jest badaniom własności modulacyjnie domieszkowanego pojedynczego heterozłącza $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ [26–28], które stanowi najważniejszą część szybkiego tranzystora typu HEMT (ang. *High Electron Mobility Transistor*) [2]. Przykładowe takie złącze pokazano na rys. 1.4a. Gdy warstwa $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ zostaje domieszkowana donorami na typ n (np. atomami Si), wówczas elektrony przechodzą do materiału o mniejszej przerwie energetycznej, czyli do GaAs. Oddziaływanie pomiędzy zjonizowanymi w ten sposób donorami a elektronami powoduje zakrzywienie pasm w złączu. W wyniku tego przy złączu, po stronie GaAs, powstaje studnia potencjału ograniczona barierą z $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ z jednej strony a zakrzywionym pasmem przewodnictwa GaAs z drugiej strony. Powstała studnia nazywana jest studnią *kwazi-trójkątną*, ponieważ jej rzeczywisty kształt można przybliżyć studnią trójkątną (rys. 1.4a). Co prawda takie przybliżenie jest wystarczające do dokładnego wyznaczenia energii i funkcji falowej tylko pierwszego poziomu energetycznego i w przypadku wyższych poziomów energetycznych należy stosować lepszych przybliżeń [19], jednak termin *kwazi-trójkątna studnia potencjału* jest używany powszechnie do opisu potencjału wiążącego nośniki w pojedynczym heterozłączu półprzewodnikowym. W wyniku działania potencjału wiążącego ruch elektronów w kierunku osi z zostaje skwantowany, podczas gdy w płaszczyźnie złącza elektrony mogą poruszać się

swobodnie. W ten sposób ruch elektronów zyskuje dwuwymiarowy charakter. Dlatego elektrony związane w płaszczyźnie złącza nazywane są dwu-wymiarowym gazem elektronowym (2DEG, z ang. *two-dimensional electron gas*). Rolą niedomieszkowanej cienkiej warstwy $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ znajdującej się pomiędzy domieszkowaną warstwą $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ a warstwą GaAs jest odseparowanie nośników od centr domieszkowych, w wyniku czego bardzo wzrasta ich ruchliwość. Najbardziej znaczącymi obliczeniami struktury pasmowej pojedynczego złącza $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ są obliczenia numeryczne wykonane przez Sterna i Das Sarmę [29] oraz Ando [30]

W przypadku, gdy warstwa $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ jest domieszkowana akceptorami na typ p (np. atomami Be), wówczas przy złączu powstaje studnia kwantowa w paśmie walencyjnym GaAs, w której związany zostaje dwuwymiarowy gazem dziur (2DHG, z ang. *two-dimensional hole gas*). Taka właśnie struktura jest jednym z głównych przedmiotów badań niniejszej pracy i dokładnie zostanie omówiona w *Rozdziale 5*.

Dwuwymiarowy gaz elektronowy związany w pojedynczej, prostokątnej studni kwantowej (SQW) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ również jest przedmiotem zainteresowania wielu autorów [31,32], choć nie takiego jak 2DEG w omówionym wyżej modulacyjnie domieszkowanym pojedynczym heterozłączu. Powodem mniejszego zainteresowania SQW jest o rząd mniejsza ruchliwość nośników w takich strukturach niż w pojedynczych heterozłączach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$. Przyczyną mniejszej ruchliwości może być problem otrzymania dobrej jakości tzw. odwróconego heterozłącza czyli warstwy GaAs na $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [33].

W układach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ warstwą studniową, w której związane są nośniki, jest zawsze warstwa GaAs, jako materiał o mniejszej przerwie energetycznej. Ponieważ krawędzie obu pasm GaAs, walencyjnego i przewodnictwa, leżą całkowicie w przerwie energetycznej $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, powyższy układ jest heterostrukturą typu I^a. Jako wielkości CBO i VBO dla układu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ przyjmuje się odpowiednio 60% i 40%. [19]

^a *Ibidem* str. 20

2. METODY POMIAROWE

Optyczne metody badań półprzewodników są szeroko stosowane do szybkiej charakteryzacji materiałów, jak również do badań podstawowych dotyczących struktury pasmowej i fizycznych własności związków. Główną zaletą badań optycznych jest ich nieniszczący charakter. Podstawowymi metodami spektroskopowymi użytymi do badań opisanych w niniejszej pracy były fotoluminescencja (PL, ang. *photoluminescence*) oraz pobudzanie fotoluminescencji (PLE, ang. *photoluminescence excitation*). Poniżej przedstawiono podstawy fizyczne, na których opierają się obie metody, oraz podstawowe typy przejść obserwowane za pomocą obu metod zarówno w litych materiałach III-V, jak i w heterostrukturach zbudowanych z tych materiałów. Dużą uwagę poświęcono przejściom zachodzącym w materiałach półprzewodnikowych poddanych działaniom zewnętrznego pola magnetycznego. W ostatniej części rozdziału przedstawiono układ do pomiarów PL i PLE na którym przeprowadzono badania opisane w niniejszej rozprawie.

2.1 Reguły wyboru dla międzypasmowych przejść optycznych

Przejścia optyczne zachodzące w półprzewodnikach nie występują między dowolnym poziomem dziurowym i dowolnym poziomem elektronowym, lecz muszą spełniać pewne reguły wyboru. Przy przejściu elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, poprzez zaabsorbowanie fotonu o energii $\hbar\omega$, muszą być spełnione zasady zachowania energii (2.1a) i pędu (*kwazi-pędu*) (2.1b):

$$\hbar\omega = E_2 - E_1 \quad (2.1a)$$

$$\hbar\mathbf{k}_1 = \hbar\mathbf{k}_2 \quad (2.1b)$$

gdzie indeksy i przy E_i oraz $\mathbf{k}_i$ oznaczają stan początkowy ($i=1$) oraz końcowy ($i=2$) elektronu. Wektor falowy fotonu pominięto, jako zanedbywalnie mały w porównaniu z wektorem falowym elektronu. Powyższe reguły dotyczą tzw. *przejść prostych dozwolonych*, dla których zachowany zostaje wektor falowy elektronu $\mathbf{k}$. Przejścia takie obserwuje się w półprzewodnikach z prostą przerwą energetyczną, takich jak GaAs, czy $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ o składach $x < 0.4$. W półprzewodnikach ze skośną przerwą energetyczną, jak np. AlAs, czy $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ o składach $x > 0.5$ mogą zachodzić

przejścia bez zachowania wektora falowego elektronu, tzw. *przejścia skośne*. Zachodzą one przy udziale jednego lub więcej fononów. Reguły wyboru przyjmują wówczas postać:

$$\hbar\omega = E_2 - E_1 \pm nE_i \quad \hbar\mathbf{k}_1 + n\hbar\mathbf{K}_i = \hbar\mathbf{k}_2, \quad (2.2)$$

gdzie n jest liczbą fononów biorących udział w procesie, a $\mathbf{K}_i$ jest wektorem falowym i -tego fononu.

W przypadku studni kwantowych reguły wyboru są bardziej skomplikowane. Ze względu na ruch nośników w płaszczyźnie heterozłącza, musi być spełniona zasada zachowania kwazi-pędu (2.1b), która prowadzi do warunku:

$$\Delta\mathbf{k}_\perp = 0, \quad (2.3)$$

gdzie $\mathbf{k}_\perp$ oznacza wektor falowy prostopadły do osi wzrostu z , czyli leżący w płaszczyźnie złącza. Dla ruchu w kierunku z reguły wyboru wyznaczane są przez całki przykrycia funkcji falowych związanych z poszczególnymi podpasmami pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa, między którymi zachodzi rozpatrywane przejście.

Dla potencjałów wiążących posiadających symetrię inwersji, np. dla studni prostokątnej, dozwolone są przejścia optyczne między m -tym poziomem dziurowym a n -tym poziomem studni w paśmie przewodnictwa, dla których:

$$|n - m| = 0, \pm 2, \pm 4, \dots \quad n, m = 1, 2, 3, \dots \quad (2.4)$$

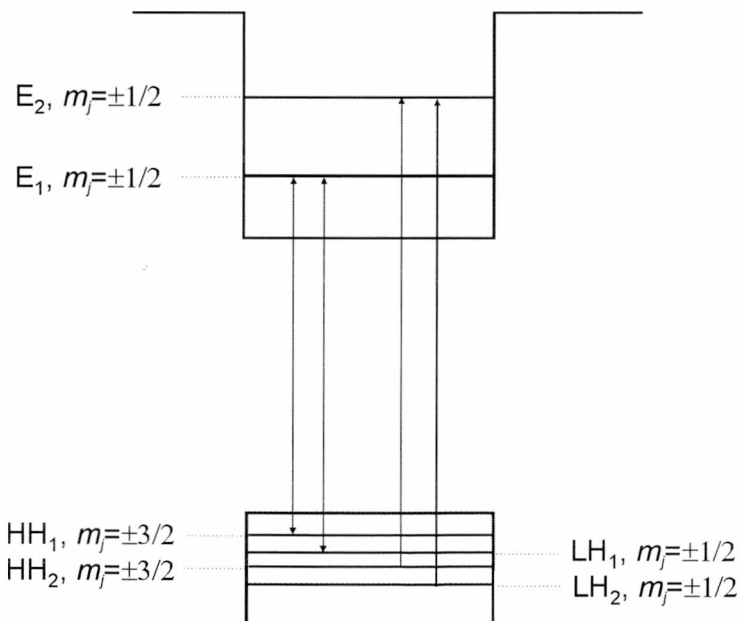
Powyższa reguła dotyczy zarówno przejść z m -tego poziomu ciężkodziurowego ($HH_{m \rightarrow E_n}$), jak i lekkodziurowego ($LH_{m \rightarrow E_n}$). Najbardziej prawdopodobne jest przejście między poziomami o tej samej głównej liczbie kwantowej ($m=n$). Pozostałe dozwolone przejścia są znacznie słabsze. Dozwolone przejścia $m=n$ pokazane są schematycznie na rys. 2.1.

W przypadku potencjałów nie posiadających symetrii inwersji, np. dla studni trójkątnej, powyższe reguły wyboru zostają złamane i możliwe stają się przejścia optyczne między dowolnym poziomem elektronowym n i dowolnym poziomem dziurowym m , przy czym najbardziej prawdopodobnym pozostaje przejście między poziomami $m=n$.

Reguły wyboru określone są również przez położenie wektora polaryzacji światła (wektor elektryczny E fali elektromagnetycznej) względem wyróżnionego kierunku, jakim jest, w przypadku heterostruktur, kierunek wzrostu struktury z . Dla fali świetlnej rozchodzącej się w kierunku osi z ($q \parallel z$, gdzie q – wektor falowy fali świetlnej), co odpowiada $E \perp z$, dozwolone są zarówno przejścia z poziomów ciężkodziurowych, jak i lekkodziurowych. W wyniku absorpcji takiej fali, musi być spełniona reguła wyboru dotycząca zmiany liczby kwantowej m_j :

$$\Delta m_j = \pm 1 \quad (2.5)$$

Jeśli fala elektromagnetyczna zostanie spolaryzowana liniowo w kierunku osi x lub osi y , wówczas dozwolone są przejścia zarówno z poziomu o mniejszej wartości m_j na poziom o większej wartości tej liczby kwantowej, jak i odwrotnie. Inaczej jest, gdy fala elektromagnetyczna zostanie spolaryzowana w płaszczyźnie xy . Jeżeli jest spolaryzowana kołowo prawoskrętnie (σ^+) wówczas $\Delta m_j = +1$, natomiast przy polaryzacji lewoskrętnej (σ^-) $\Delta m_j = -1$ (w stosowanej tutaj notacji, fala spolaryzowana kołowo prawoskrętnie oznacza taką falę, której wektor E obraca się przeciwnie do ruchu wskazówek zegara, gdy wektor falowy q skierowany jest w kierunku obserwatora).



Rys. 2.1 Dozwolone przejścia optyczne $m \rightarrow n$, dla których $m=n$, w studni prostokątnej. Strzałki pokazują najbardziej prawdopodobny kierunek przejść (emisja z wyższych poziomów elektronowych jest mało prawdopodobna, gdyż obsadzone są przeważnie najniższe stany energetyczne)

W przypadku, gdy $q \perp z$ zabronione są przejścia z poziomów ciężkodziurowych przy liniowej polaryzacji fali elektromagnetycznej $E \parallel z$. Związane jest to z regułą wyboru

$$\Delta m_j = 0 \quad (2.6)$$

dotyczącą absorpcji tak spolaryzowanego światła. Ponieważ dla stanów ciężkodziurowych $m_j^{hh} = \pm \frac{3}{2}$, natomiast dla stanów elektronowych $m_j^e = \pm \frac{1}{2}$, reguła wyboru (2.6) spełniona jest tylko przy przejściu z poziomów lekkodziurowych, dla których $m_j^{lh} = \pm \frac{1}{2}$ (nie uwzględniane jest rozszczepienie oddziaływaniem spin-orbita pasmo Γ_7).

Polaryzacyjne reguły wyboru określają również względną intensywność przejścia z poziomu ciężkodziurowego i lekkodziurowego o takim samym indeksie m , na ten sam poziom elektronowy n . Zgodnie z nimi, przejście $HH_m \rightarrow E_n$ jest trzy razy silniejsze niż $LH_m \rightarrow E_n$.

Omówione tutaj reguły wyboru dla procesu absorpcji światła pozostają prawdziwe również w przypadku emisji spontanicznej, np. luminescencji. Należy jednak z uwagą przyjrzeć się regule (2.5). Jeśli w wyniku absorpcji światła o pewnej polaryzacji nastąpiło przejście $m \rightarrow n$, wówczas, w wyniku odwrotnego przejścia $n \rightarrow m$, wyemitowana zostanie fala elektromagnetyczna o takiej samej polaryzacji. Oznacza to, że jeśli w absorpcji $\Delta m_j = +1$, wówczas w przypadku emisji $\Delta m_j = -1$, i odwrotnie. Szczegółowe omówienie reguł wyboru dla międzypasmowych i wewnątrzpasmowych przejść optycznych w strukturach 2D, można znaleźć w [19].

2.2 Spektroskopia fotoluminescencyjna

W eksperymencie fotoluminescencyjnym (PL) następuje wzbudzenie par elektron-dziura ($e-h$), do stanu nierównowagowego. Pary te dyfundują w próbce i ulegają relaksacji, aż osiągną rozkład kwazi-równowagowy, a następnie rekombinują, promieniście bądź bezpromieniście. Pomiar PL polega na badaniu zależności energetycznej liczby fotonów wyemitowanych poprzez przejścia promieniste. Proces luminescencji zachodzi więc w trzech etapach [34]:

- ⇒ *Wzbudzanie par e-h*: Pary elektron-dziura wzbudzone są poprzez absorpcję fotonu o energii większej niż energia przerwy wzbronionej danego półprzewodnika;
- ⇒ *Termalizacja*: Wzbudzone pary elektron-dziura dążą do osiągnięcia równowagi termicznej z siecią oraz relaksują, czyli tracą swą energię kinetyczną, by zająć stany jak najbliższe krawędzi pasm. Relaksacja zachodzi poprzez emisję fononów akustycznych i optycznych;
- ⇒ *Rekombinacja*: Stermalizowane pary *e-h* rekombinują promieniście emitując fale elektromagnetyczną. Widmo emisyjne można związać z absorpcyjnym za pomocą równania Roosbroeck-Schockleya [35]:

$$R(\hbar\omega) = \frac{8\pi n^2}{h^3 c^2} \frac{(\hbar\omega)^2}{\exp[(\hbar\omega - \Delta E_F)/kT] - 1} \alpha(\hbar\omega) \quad (2.7)$$

gdzie $\alpha(\hbar\omega)$ jest współczynnikiem absorpcji fotonu o energii $\hbar\omega$, n jest rzeczywistym współczynnikiem odbicia, a $\Delta E_F = E_F^e - E_F^h$ jest różnicą energii między kwazi-poziomami Fermiego dla elektronów i dziur (w przypadku gdy elektrony i dziury osiągają różny rozkład kwazi-równowagowy).

2.2.1 Materiały lite

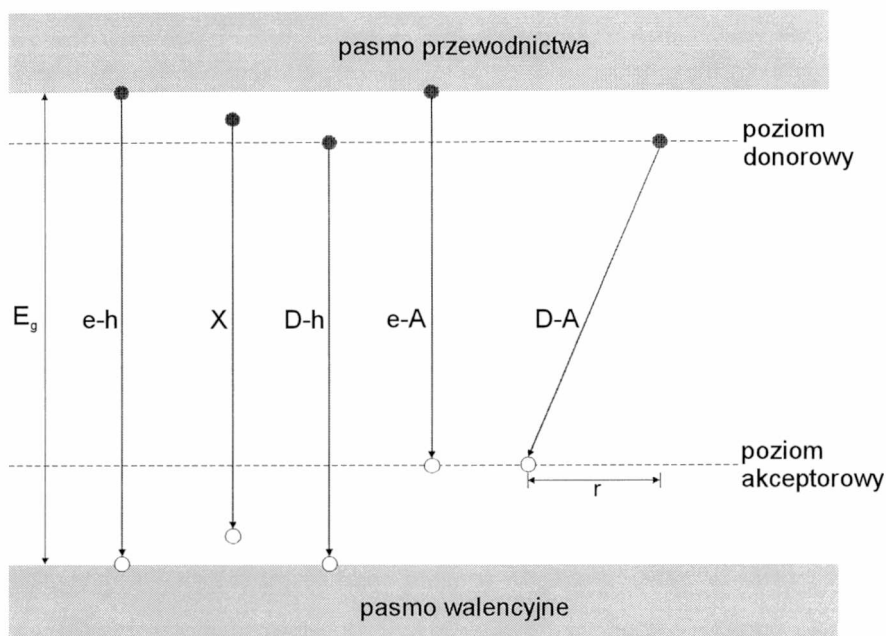
Podstawowe typy przejść promienistych w litych materiałach półprzewodnikowych przedstawiono schematycznie na rys. 2.2. W temperaturach pokojowych dominującym przejściem promienistym w takich materiałach, o niskiej koncentracji domieszek i defektów, jest przejście pasmo-pasmo (*e-h*). Kształt sygnału PL oraz jego natężenie zależą od natury przejścia (proste czy skośne). Przy założeniu pasm parabolicznych, oraz w przypadku półprzewodników niezdegenerowanych, kształt widma PL dla przejść prostych opisywany jest następującym wzorem [15]:

$$I(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \exp\left[-\frac{(\hbar\omega - E_g)}{kT}\right] \quad (2.8)$$

W powyższym wzorze uwzględniono tylko wkład pasm lekkich i ciężkich dziur, zanedbując rozszczepienie spin orbita, którego wielkość dla związków III-V jest na tyle duża ($\Delta_{so} > 0.1$ eV), że jego udział w rekombinacji jest minimalny. Energia, przy której występuje maksimum sygnału PL ($\hbar\omega_{PL}$) oraz jego szerokość połówkowa (FWHM, z ang. *Full-Width-at-Half-Maximum*) wynoszą odpowiednio:

$$\hbar\omega_{PL} = E_g + \frac{1}{2}kT \quad FWHM = 1.8kT \quad (2.9)$$

Parametr T w powyższych wzorach oznacza temperaturę odpowiadającą energii stermalizowanych nośników w pasmach, która może być różna od temperatury sieci.



Rys. 2.2 Podstawowe typy przejść obserwowane w widmach fotoluminescencji litych materiałów półprzewodnikowych.

W dostatecznie czystym materiale, w niskich temperaturach, bliskoprzerwowe widmo PL zdominowane jest przez rekombinację ekscytonową. *Ekscytony swobodne* są neutralnymi nośnikami tworzonymi przez parę elektron-dziura, w której oba tworzące ekscyton nośniki związane są między sobą oddziaływaniem kulombowskim. W przypadku przejścia prostego, związanego z rekombinacją ekscytonu swobodnego, energia wyemitowanego fotonu wynosi:

$$\hbar\omega_{PL} = E_g - E_X, \quad (2.10)$$

gdzie E_X jest energią wiązania ekscytonu swobodnego równą

$$E_X = \frac{R_X}{n^2} = \frac{1}{n^2} \frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\epsilon_0^2} R_H, \quad (2.11)$$

gdzie R_X i R_H to odpowiednio Rydberg ekscytonowy i Rydberg atomu wodoru, n to główna liczba kwantowa ekscytonu, ϵ_0 to względna przenikalność dielektryczna, m_0 masa elektronu swobodnego, natomiast

$$\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h} \quad (2.12)$$

jest masą zredukowaną ekscytonu.

Zależność energii wiązania ekscytonu w punkcie Γ i X od składu w związkach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ wyraża się wzorami [15]:

$$E_X^\Gamma(x) = 4.1 + 5.5x + 4.4x^2 \text{ [meV]} \quad E_X^X(x) = 8.3 + 8.4x + 4.6x^2 \text{ [meV]} \quad (2.13)$$

Ścisłe rzecz biorąc, widma luminescencyjne półprzewodników otrzymane w niskich temperaturach powinny być interpretowane za pomocą tzw. *polarytonów ekscytonowych* [36]. Są to stany powstałe na wskutek oddziaływania fotonów z ekscytonami. Interpretacja wyników prezentowanych w niniejszej pracy nie wymaga jednak zastosowania teorii polarytonów, tak więc nie będzie ona uwzględniana w dalszej części pracy.

Ekscytony swobodne mogą zostać zlokalizowane na neutralnym lub zjonizowanym donorze tworząc *kompleksy ekscytonowe* [15]. Kompleks ekscytonu związanego na zjonizowanym donorze (D^+X) składa się z jonu donorowego, elektronu i dziury; kompleks ekscytonu związanego na neutralnym donorze (D^0X) składa się z jonu donorowego, dwóch elektronów i dziury. Opis ekscytonu związanego na akceptorze zjonizowanym (A^-X) bądź neutralnym (A^0X) jest analogiczny. Energia fotonu wyemitowanego w wyniku rekombinacji ekscytonu związanego na domieszce jest równa:

$$\hbar\omega_{PL} = E_g - E_X - E_{BX} \quad (2.14)$$

gdzie E_{BX} jest energią lokalizacji ekscytonu, tzn. energią potrzebną do wyrzucenia ekscytonu z domieszki. Ekscytony nie tworzą kompleksów A^-X gdy tworzą stany związane na donorach, natomiast utworzenie kompleksów z neutralnymi domieszkami jest zawsze możliwe [15]. To właśnie rekombinacja związana z ekscytonami związanymi dominuje w niskotemperaturowym widmie PL w obszarze ekscytonowym.

W niskich temperaturach wzbudzone pary $e-h$ neutralizują płytkie, zjonizowane akceptory i donory. Po pewnym czasie nośniki na zneutralizowanych domieszkach rekombinują ze sobą bezpromieniście lub promieniście w postaci przejść par

donor–akceptor (D–A), bądź przejść *pasmo przewodnictwa–akceptor* (e–A) lub *donor–pasmo walencyjne* (D–h).

W wyniku przejścia D–A zostaje wyemitowany foton o energii

$$\hbar\omega = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon_0 r} - E_{vdW} \quad (2.15)$$

gdzie E_A i E_D to energie jonizacji akceptora i donora. Człon van der Waalsa w powyższym wzorze odpowiada za oddziaływanie neutralnych domieszek przed rekombinacją, natomiast człon kulombowski odpowiada za oddziaływanie zjonizowanych domieszek w stanie końcowym. Prawdopodobieństwo emisji D–A zależy silnie od odległości r pomiędzy domieszkami. W przypadku GaAs i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, z powodu małej wartości $E_A + E_D$, tylko odległe od siebie domieszki dają wkład do rekombinacji D–A. Oddziaływanie bliskich domieszek w parze powoduje, że energia wyemitowanego fotonu byłaby większa niż szerokość przerwy energetycznej. Dla GaAs warunek $E_D + E_A > e^2 / \epsilon_0 r$ daje $r > 200 \text{ \AA}$.

Energia maksimum linii PL w przypadku przejścia pasmo-domieszka (e–A, D–h) wynosi:

$$\hbar\omega_{PL} = E_g - E_I + \frac{1}{2}kT \quad (2.16)$$

gdzie E_I jest energią jonizacji domieszki, a $\frac{1}{2}kT$ to człon związany z termicznym rozkładem nośników w paśmie.

Wszystkie opisane powyżej przejścia mogą również zajść z emisją jednego lub więcej fononów. Zwykle są to fonony podłużne optyczne. W takim przypadku, w widmie PL, oprócz głównej linii odpowiadającej jednemu z przejść opisanych powyżej, obserwuje się dodatkową linię (linie), tzw. *replikę fononową*, przy energii mniejszej od energii przejścia bez udziału fononu. Zgodnie z regułą wyboru (2.2), różnica między położeniem energetycznym repliki fononowej i głównej linii równa jest energii wyemitowanego fononu (fononów). Przejścia z udziałem fononów są mniej prawdopodobne niż przejścia bez ich udziału, tak więc intensywność obserwowanych w PL replik fononowych jest dużo mniejsza, niż intensywność linii głównej. Szczegółowe omówienie luminescencji GaAs i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ zawarte jest w pracy [15].

2.2.2 Struktury kwantowe

W przeciwieństwie do luminescencji w litych materiałach, która jest głównie związana z domieszkami (ekscytony związane), luminescencja w studniach kwantowych jest natury samoistnej oraz jednocześnie ekscytonowej. Serie ekscytonowe związane są z każdym poziomem studniowym o indeksie m . W strukturze kwantowej elektrony i dziury zgromadzone są w warstwie materiału o mniejszej wartości E_g (warstwa studniowa) i ich funkcje falowe przekrywają się w kierunku wzrostu struktury, co zwiększa energię wiązania ekscytonu swobodnego, w wyniku czego intensywność przejścia silnie wzrasta. Energię wiązania ekscytonu 2D można wyrazić wzorem [37]:

$$E_X^{2D} = \left(\frac{2\varepsilon_A}{\varepsilon_{B1} + \varepsilon_{B2}} \right)^2 \frac{R_X}{(n - 1/2)^2} \quad (2.17)$$

gdzie ε jest stałą dielektryczną, indeks A oznacza materiał studni, natomiast indeksy B1 i B2 oznaczają materiał bariery po obu stronach studni. Zwykle w układach rzeczywistych obie bariery zrobione są z takiego samego materiału. W przypadku układów $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ stałe dielektryczne materiału bariery i studni są do siebie zbliżone i wzór można zapisać w prostszej postaci:

$$E_X^{2D} = \frac{R_X}{(n - 1/2)^2} \quad (2.18)$$

Obliczając za pomocą tego wzoru energię wiązania ekscytonu 2D w stanie podstawowym ($n=1$) i porównując ją z energią wiązania stanu podstawowego ekscytonu 3D otrzymaną ze wzoru (2.11), uzyskuje się:

$$E_{X,n=1}^{2D} = 4R_X = 4E_{X,n=1} \quad (2.19)$$

W rzeczywistym układzie MQW: $\text{GaAs}/\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}$ ze studniami o szerokości 7.5nm zaobserwowano wzrost energii wiązania ekscytonu z 4.1 meV w litym GaAs do ok. 10 meV w strukturze 2D [38].

Natura rekombinacji promienistej w studniach kwantowych w temperaturze pokojowej jest sprawą dyskusyjną. Biorąc pod uwagę możliwość rozpadu ekscytonu na parę elektron-dziura pod wpływem temperatury, wydaje się nieprawdopodobne, aby obserwowana rekombinacja promienista miała wyłącznie ekscytonowy charakter. Istnieją jednak prace [39,40], w których podane są wyniki eksperymentów

potwierdzających ekscytonowy charakter obserwowanych w temperaturze pokojowej przejść.

Linie PL związane z domieszkami pojawiają się w widmach PL dla studni kwantowych (QW) zbudowanych z takich układów, jak np. GaSb-AlSb [41] oraz InP-Ga_{0,47}In_{0,53}As [42]. W widmach luminescencyjnych struktur Al_xGa_{1-x}As/GaAs widoczne są one tylko w specyficznych warunkach. Podstawowym przejściem domieszkowym obserwowanym w takich układach jest przejście z pierwszego poziomu elektronowego E_1 na poziom akceptorowy. Rekombinacje ekscytonów związanych na akceptorze mogą być obserwowane jako pojedyncze linie widmach PL studni domieszkowanych na poziomie ok. $10^{16} \div 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [43]. Przy wyższych poziomach domieszkowania w widmie PL dominuje szeroka linia związana z domieszkami.

Natężenie luminescencji zależy od tego czy energia wzbudzających fotonów jest niższa czy wyższa od E_g bariery. W przypadku wzbudzania powyżej tej energii, pary nośników generowane są poprzez absorpcję fotonów w studni i w barierze. Nośniki wzbudzone w barierze przechodzą do studni, gdzie rekombinują promieniście. Przy wzbudzaniu poniżej energii przerwy bariery nośniki wytwarzane są tylko w warstwie studniowej, tak więc sygnał jest słabszy, lecz nadal dobrze wykrywalny.

Przegląd własności optycznych, w tym luminescencyjnych, struktur kwantowych można znaleźć w [19].

2.3 Spektroskopia pobudzania fotoluminescencji

W eksperymencie PL można na ogół zaobserwować przejście z najniższych stanów energetycznych. Trudno jest więc obserwować stany wzbudzone ekscytonów czy przejścia związane z wyższymi poziomami energetycznymi w studniach kwantowych. Stany takie można obserwować w pomiarze absorpcji, który jest zatem komplementarnym pomiarem do emisyjnej spektroskopii, jaką jest luminescencja. Podczas pomiaru absorpcji analizuje się wiązkę światła przechodzącą przez próbkę, porównując jej natężenie z natężeniem wiązki padającej. W przypadku warstw epitaksjalnych pomiar taki jest jednak utrudniony ze względu na grube podłoże, na którym osadzana jest warstwa. Alternatywną do absorpcji metodą, w przypadku

warstw epitaksjalnych oraz struktur kwantowych, stała się właśnie technika pobudzania fotoluminescencji (PLE).

Pomiar PLE polega na badaniu natężenia emisji fotonów o określonej stałej energii w zależności od energii fotonów pobudzających. PLE jest zatem, podobnie jak PL, spektroskopią emisyjną. W pewnych warunkach jednak można założyć, iż spektrum PLE jest równoważne spektrum absorpcji.

Zależność pomiędzy natężeniem emisji I_{em} a natężeniem wiązki pobudzającej I_{ex} można opisać równaniem [34]

$$I_{em} = P_{abs} P_{rel} P_{em} I_{ex} , \quad (2.20)$$

gdzie

P_{abs} – prawdopodobieństwo zaabsorbowania przez próbkę padającego fotonu,

P_{rel} – prawdopodobieństwo, że wzbudzone pary $e-h$ zrelaksują do stanu, z którego mogą rekombinować promieniście,

P_{em} – prawdopodobieństwo emisji promienistej po relaksacji.

Aby spektrum PLE można było łączyć bezpośrednio ze spektrum absorpcji, parametry P_{em} , P_{rel} muszą być stałe podczas całego eksperymentu, czyli nie mogą zależeć od energii padającego fotonu (przy stałym natężeniu pobudzania I_{ex}). Można założyć, iż warunek ten jest spełniony przez parametr P_{em} , jednak drugi ze wspomnianych parametrów zwykle zależy silnie od energii wzbudzonych par $e-h$. W półprzewodnikach niezdefektowanych, wzbudzone pary $e-h$ relaksują głównie poprzez oddziaływanie elektron-fonon, jednak w obecności defektów część par $e-h$ może zostać wychwycona przez pułapki związane z defektami, z których następnie rekombinuje niepromieniście. Tym samym niemożliwe jest bezpośrednie powiązanie obserwowanej w PLE emisji z absorpcją bez znajomości stosunku prędkości pułapkowania do szybkości relaksacji poprzez oddziaływanie z fononami. W przypadku półprzewodników litych dodatkowymi centrami rekombinacji niepromienistej są również stany powierzchniowe.

Przykładem materiałów, w których rekombinacja niepromienista jest zaniedbywalna w porównaniu z rekombinacją promienistą, są studnie kwantowe oparte na GaAs i innych związkach III-V. W wysokiej jakości QW parametr P_{rel} jest niezależny od energii par $e-h$, a nawet może być równy jedności [34]. W tych

przypadkach pomiar PLE można traktować jako pomiar względnego współczynnika absorpcji.

Dużą zaletą PLE, w porównaniu ze standardowym pomiarem absorpcji, jest jej selektywność [19]. Polega ona na tym, że możliwe jest dokładne zbadanie pochodzenia linii obserwowanych w widmie PL. Jeśli w widmie PL obserwowane jest np. szerokie pasmo luminescencyjne, tworzone przez kilka pojedynczych linii, wówczas ustawiając detekcję w maksimum każdej z linii otrzymuje się kilka widm PLE. W widmach tych mogą być oddzielnie obserwowane stany wzbudzone dające wkład, po relaksacji, do każdej z obserwowanych linii luminescencyjnych. Jeśli otrzymane widma PLE nie zależą od energii detekcji, wówczas można stwierdzić, że badane pasmo emisyjne ma jedno pochodzenie. Selektywność pomiaru PLE pozwala również, w przypadku kilku różnych studni kwantowych osadzonych na tym samym podłożu, na pomiar widma absorpcji każdej ze struktur osobno.

2.4 Pomiary optyczne w polu magnetycznym

Pomiary w zewnętrznych silnych polach magnetycznych są bardzo przydatnym narzędziem do badania półprzewodników. Dotyczy to zarówno badań zjawisk transportowych jak i omawianych tutaj zjawisk optycznych. Dzięki takim badaniom można uzyskać podstawowe informacje o strukturze pasmowej wielu półprzewodników, wyznaczając takie parametry jak np. masy efektywne w poszczególnych punktach pierwszej strefy Brillouine'a, czy szerokość przerwy wzbronionej [16].

2.4.1 Lite materiały w zewnętrznym polu magnetycznym

Jeśli próbka materiału półprzewodnikowego umieszczona zostanie w zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji B , skierowanym wzdłuż pewnej wyróżnionej osi z , wówczas zarówno elektrony w paśmie przewodnictwa jak i dziury w paśmie walencyjnym zostaną skwantowane w płaszczyźnie prostopadłej do z . Pasma (w założeniu, paraboliczne w nieobecności pola magnetycznego) rozszczepią się na szereg *poziomów Landaua*, opisanych wzorami (przy założeniu, że zero energii znajduje się we wierzchołku pasma walencyjnego w $k=0$) [16]:

$$\begin{aligned}
E_{CB}(k_z) &= E_g + \left(N_e - \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c^e + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e} + m_j^e g_e \mu_B B \\
E_{VB}(k_z) &= -\left(N_h - \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c^h - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_h} - m_j^h g_h \mu_B B \quad N_{e,h} = 1, 2, 3, \dots
\end{aligned} \tag{2.21}$$

Indeksy e i h w powyższym wzorze odnoszą się do wielkości związanych odpowiednio z elektronami i dziurami. Wielkość

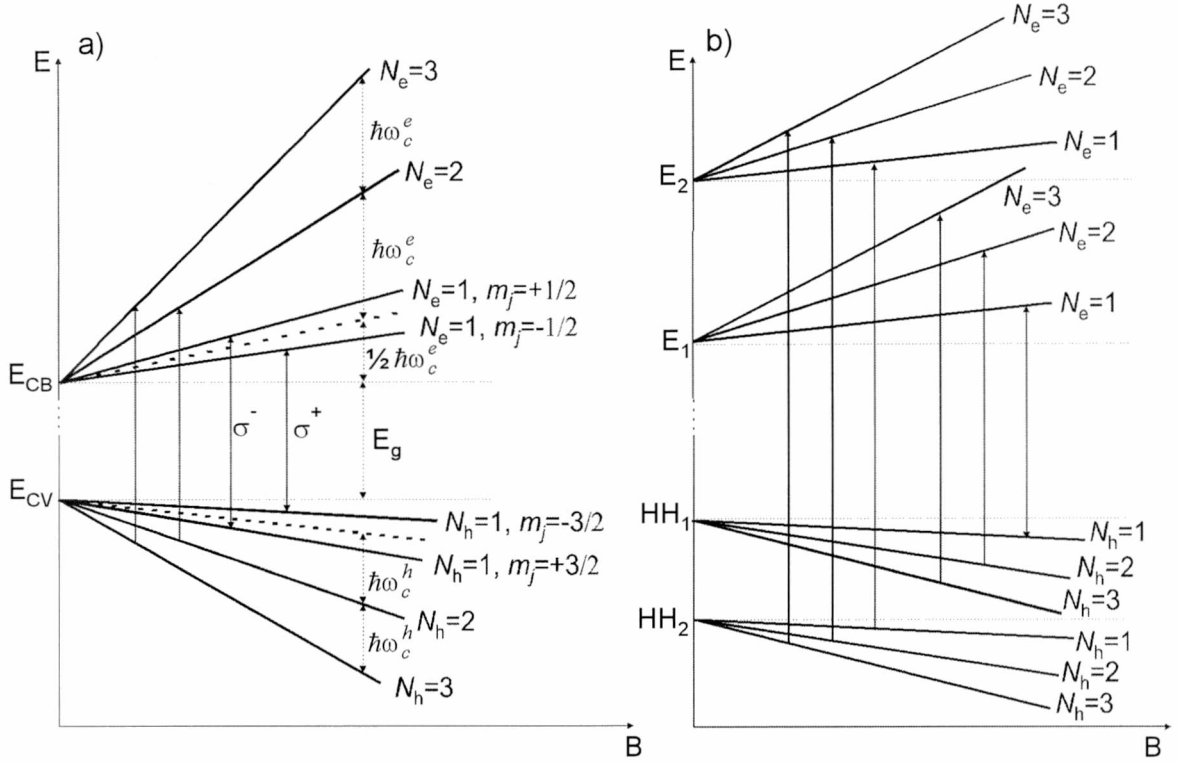
$$\omega_c^{e,h} = \frac{eB}{m_{e,h}} \tag{2.22}$$

jest tzw. *częstością cyklotronową* odpowiednich nośników. Liczba $N_{e,h}$ jest *kwantową liczbą Landaua*, numerującą kolejne poziomy Landaua elektronów i dziur.

Składniki wzorów (2.21) zawierające $N_{e,h}$ oraz częstość cyklotronową opisują przesunięcie się poziomów Landaua w polu magnetycznym. Biorąc pod uwagę zależność (2.21) oraz wzór na częstość cyklotronową (2.22), można zauważyć, iż przesunięcie poziomów Landaua związanych z nośnikami w pasmach zależy liniowo od wartości pola magnetycznego B . Ponieważ częstość cyklotronowa jest odwrotnie proporcjonalna do masy efektywnej nośników, więc z zależności (2.21) wynika, że przesunięcie poziomów Landaua związanych z pasmami o mniejszej masie efektywnej jest większe niż przesunięcie poziomów związanych z pasmami o większej masie. Dla GaAs np., przesunięcie podstawowego elektronowego poziomu Landaua ($N_e=1$, $m_e=0.0665m_0$) wynosi 4.3 meV w polu $B=5T$, natomiast przesunięcie podstawowego ciężkoziurowego poziomu Landaua ($N_h=1$, $m_{hh}=0.51m_0$) w takim samym polu wynosi 0.58 meV, czyli jest prawie o rząd mniejsze. Tworzenie się poziomów Landaua oraz ich przesunięcie w polu magnetycznym dla litych materiałów pokazano schematycznie na rys. 2.3a.

Ostatni składnik we wzorach (2.21) określa rozszczepienie spinowe Zeemana poziomów Landaua w polu magnetycznym. Wielkość $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_0} = 0.058 \text{ meV/T}$ to tzw. *magneton Bohra*. Parametr $g^{e,h}$ występujący w członie ‘zeemanowskim’ to tzw. *efektywny g-czynnik* (czynnik Lande’go). Dla swobodnych elektronów w próżni $g=2$, natomiast dla nośników w półprzewodnikach czynnik ten może przyjmować różne wartości, zarówno dodatnie jak i ujemne. Dla elektronów pasma przewodnictwa GaAs,

wartość $g \approx 0.2$ [16]. Stosując tą wartość można wyznaczyć wielkość rozszczepienia ΔE_e pomiędzy elektronowymi stanami o $m_j = +1/2$ i $m_j = -1/2$: $\Delta E_e = g\mu_B B = 0.012 \text{ meV/T}$. Dla pola magnetycznego $B = 5 \text{ T}$ rozszczepienie to wynosi ok. 0.06 meV , czyli jest zanedbywalnie małe.



Rys. 2.3 Tworzenie się poziomów Landaua a) w litych materiałach półprzewodnikowych oraz b) w strukturach kwantowych. Na rysunku pokazano podstawowe przejścia optyczne dozwolone przez reguły wyboru. Strzałki pokazują kierunek przejść (w luminescencji zwykle obserwuje się przejścia z najniższych stanów energetycznych). W celu uzyskania przejrzystego rysunku uwzględniono tylko poziomy elektronowe oraz ciężkoziurowe, natomiast rozszczepienie spinowe pokazano tylko w a) dla $N_{e,h} = 1$.

Energia przejścia optycznego pomiędzy poziomem Landaua o liczbie kwantowej N_e pasma przewodnictwa, i poziomem N_h pasma walencyjnego, zgodnie ze wzorami (2.21), opisywana jest zależnością:

$$E_{CV} = E_g + \left(N_e - \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c^e + \left(N_h - \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c^h + (m_j^e g_e + m_j^h g_h)\mu_B B + \frac{\hbar^2 k_{z,e}^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2 k_{z,h}^2}{2m_h} \quad (2.23)$$

W obecności pola magnetycznego, oprócz reguły wyboru dotyczącej zachowania kwazi-pędu $\Delta k_z = 0$, przy przejściach międzypasmowych musi być spełniona reguła dotycząca kwantowej liczby Landaua:

$$N_e - N_h = 0 \quad (2.24)$$

Zgodnie z powyższą regułą, optyczne przejście międzypasmowe dozwolone jest tylko między poziomami Landaua o tej samej liczbie kwantowej $N=N_e=N_h$. Po uwzględnieniu powyższej reguły, oraz przy założeniu, że przejście zachodzi w punkcie $k_z=0$, wzór (2.23) przyjmuje postać:

$$E_{CV} = E_g + \hbar \left(N + \frac{1}{2} \right) (\omega_c^e + \omega_c^h) + (m_j^e g_e + m_j^h g_h) \mu_B B. \quad (2.25)$$

Reguły wyboru dotyczące liczby m_j , są podobne do tych omówionych w rozdziale 2.1:

$$\Delta m_j = 0, \pm 1 \quad (2.26)$$

Podobnie jak te omówione w powyższym rozdziale, wiążą się one z polaryzacją absorbowanego (emitowanego) światła. Możliwe są dwie pomiarowe konfiguracje pola magnetycznego $\mathbf{B}$ i absorbowanej (emitowanej) fali elektromagnetycznej o wektorze falowym $\mathbf{q}$: *konfiguracja Faradaya*, gdzie $\mathbf{B} \parallel \mathbf{q}$ oraz *konfiguracja Voigta*, gdzie $\mathbf{B} \perp \mathbf{q}$. W konfiguracji Faradaya zachodzi $\mathbf{E} \perp \mathbf{B}$ ($\mathbf{E}$ – wektor elektryczny fali elektromagnetycznej) i pomiary przeprowadza się w polaryzacji kołowej σ^- , w której obserwowane są przejścia, dla których $\Delta m_j = -1$ (w absorpcji) oraz w polaryzacji σ^+ , w której obserwowane są przejścia, dla których $\Delta m_j = +1$. W konfiguracji Voigta pomiary przeprowadzane są w polaryzacji liniowej $\mathbf{E} \perp \mathbf{B}$ (polaryzacja σ), w której widoczne są przejścia zarówno z $\Delta m_j = -1$, jak i z $\Delta m_j = +1$, lub w polaryzacji liniowej $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$ (polaryzacja π), w której obserwowane są przejścia między stanami o tej samej wartości m_j . Podstawowe przejścia optyczne zachodzące w litym półprzewodniku poddanym działaniu zewnętrznego pola magnetycznego pokazano na rys. 2.3a.

W polu magnetycznym mogą istnieć również stany ekscytonowe, które powstają między elektronowymi i dziurowymi poziomami Landaua o tej samej liczbie kwantowej N . Przejście optyczne, przy uwzględnieniu efektów ekscytonowych, zachodzi przy energiach E^X określonych wzorem:

$$E^X = E_{CV} - E_X^B \quad (2.27)$$

gdzie energia E_{CV} jest energią przejścia optycznego bez uwzględnienia efektów ekscytonowych, wyrażoną wzorem (2.25). Wielkość E_X^B oznacza energię wiązania ekscytonu w polu magnetycznym. Wartość tej energii można ściśle wyznaczyć tylko w przypadku pola magnetycznego o indukcji $B = \infty$, skierowanego wzdłuż wyróżnionej osi z . W takim przypadku ruch wzdłuż osi z zachodzi w jednowymiarowym potencjale kulombowskim, a wzór na energię wiązania ekscytonu przypomina wzór (2.11) dla ekscytonu 3D:

$$E_X^{B=\infty} = \frac{R_X^{B=\infty}}{n^2} = \frac{1}{n^2} \frac{\mu^{B=\infty}}{m_0} \frac{1}{\epsilon_0^2} R_H \quad (2.28)$$

W skończonym, silnym polu magnetycznym energię wiązania ekscytonu E_X^B można zapisać w podobnej postaci co (2.28), wprowadzając małą poprawkę do liczby kwantowej n , tzw. *defekt kwantowy* δn :

$$E_X^B = \frac{R_X^{B,n=1}}{(n + \delta n)^2} \quad (2.29)$$

Zależność (2.27), z uwzględnieniem wzoru (2.29) nazywana jest *widmem ekscytonu diamagnetycznego* [44].

Stan podstawowy ekscytonu w obecności pola magnetycznego B wykazuje *przesunięcie diamagnetyczne* proporcjonalne do B^2 dla małych wartości γ_X , gdzie

$$\gamma_X = \frac{E_X^B}{\frac{1}{2} \hbar \omega_c^X} \quad (2.30).$$

Prędkość cyklotronowa ω_c^X wyrażona jest wzorem (2.22), z tym że w miejsce masy efektywnej $m_{e,h}$ należy podstawić masę zredukowaną ekscytonu μ , wyrażoną wzorem (2.12). Dla wysokich pól magnetycznych przesunięcie ekscytonu jest proporcjonalne do $\frac{1}{2} \hbar \omega_c^X$, czyli zmienia się liniowo z B [17].

Stany wzbudzone ekscytonu przesuwają się w silnych polach magnetycznych podobnie jak elektronowe poziomy Landaua. Energia wiązania dla stanów wzbudzonych maleje wraz ze wzrostem liczby kwantowej N . W słabych polach magnetycznych energie przejść ze stanów wzbudzonych ekscytonu zmieniają się nieliniowo z B , osiągając w granicznym przypadku $B=0$, energię odpowiadającą danemu stanowi wzbudzonemu n w nieobecności pola magnetycznego [17].

2.4.2 Struktury dwuwymiarowe w zewnętrznym polu magnetycznym

W przypadku heterostruktur interesujący jest przypadek, gdy zewnętrzne pole magnetyczne $\mathbf{B}$ skierowane jest równoległe do osi wzrostu struktury z . Wówczas, nośniki zostają całkowicie skwantowane: wzdłuż osi z skwantowane są przez potencjał studni, natomiast w płaszczyźnie złącza xy , kwantuje je pole magnetyczne $\mathbf{B}$. W tym przypadku wszystkie elektronowe poziomy w studni, jak również poziomy lekko- i ciężko-dziurowe, rozszczepiają się w polu magnetycznym na poziomy Landaua (rys. 2.3b). Energia przejścia między dziurowym poziomem H_m a elektronowym E_n w polu magnetycznym $\mathbf{B}$, zgodnie z zależnością (2.25), wyraża się wzorem (również dla $k_z \neq 0$) [17]:

$$E_{CV}^{N,m,n,m_j} = E_g + H_m + E_n + \hbar \left(N - \frac{1}{2} \right) (\omega_c^e + \omega_c^h) + (m_j^e g_e + m_j^h g_h) \mu_B B \quad (2.31)$$

Obowiązują reguły wyboru dla układów 2D omówione w rozdziale 2.1, za wyjątkiem reguły (2.3) zastąpionej w obecności zewnętrznego pola magnetycznego przez regułę (2.24).

Podczas gdy zależność elektronowych poziomów Landaua od wielkości pola magnetycznego, pokazana na rys. 2.3b, jest liniowa w rzeczywistych strukturach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, to zależność dziurowych poziomów Landaua jest bardziej skomplikowana niż ta przedstawiona na rysunku. Silne oddziaływanie stanów LH ($m_j = \pm 1/2$) ze stanami HH ($m_j = \pm 3/2$) powoduje, że funkcje falowe nośników zlokalizowanych na tych poziomach zawierają zarówno składowe z $m_j = \pm 3/2$ jak i z $m_j = \pm 1/2$. W efekcie takiego mieszania stanów, zależność związanych z nimi poziomów Landaua od pola magnetycznego jest silnie nieliniowa. Wielkość tego efektu zależy bezpośrednio od wielkości rozszczepienia podpasz z $m_j = \pm 3/2$ i $m_j = \pm 1/2$, na co ma wpływ m.in. wielkość potencjału wiążącego, naprężenia wewnątrz struktury, a także, w przypadku domieszkowanych materiałów, koncentracja dziur. Bardzo skomplikowana struktura pasma walencyjnego układów $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ w polu magnetycznym powoduje, że mimo wielu prac teoretycznych [23-24,45-46] i doświadczalnych [47,48] dotyczących tego zagadnienia, problem dokładnego wyznaczenia tej struktury w zewnętrznym polu magnetycznym nie jest do końca rozwiązany. Co więcej, nie do końca jest znana również dokładna natura

obserwowanych przejść magneto-optycznych, tzn. czy mają one charakter ekscytonowy, czy są raczej związane ze swobodnymi nośnikami w pasmach. Istnieją znaczne różnice nie tylko pomiędzy rezultatami teoretycznymi i doświadczalnymi, lecz także między różnymi teoriami oraz między wynikami doświadczalnymi prezentowanymi przez różnych autorów.

Pole magnetyczne skierowane prostopadle do osi z (równoległe do płaszczyzny złącza) nie wpływa na energie własne stanów o charakterze 2D. Ponieważ energie własne stanów 3D nie zależą od kierunku B , tylko od jego wartości, więc badając wpływ kierunku pola magnetycznego na fizyczne własności badanego układu, można potwierdzić, lub wykluczyć, obecność w danym układzie dwuwymiarowego gazu nośników [19,48].

2.5 Układ pomiarowy

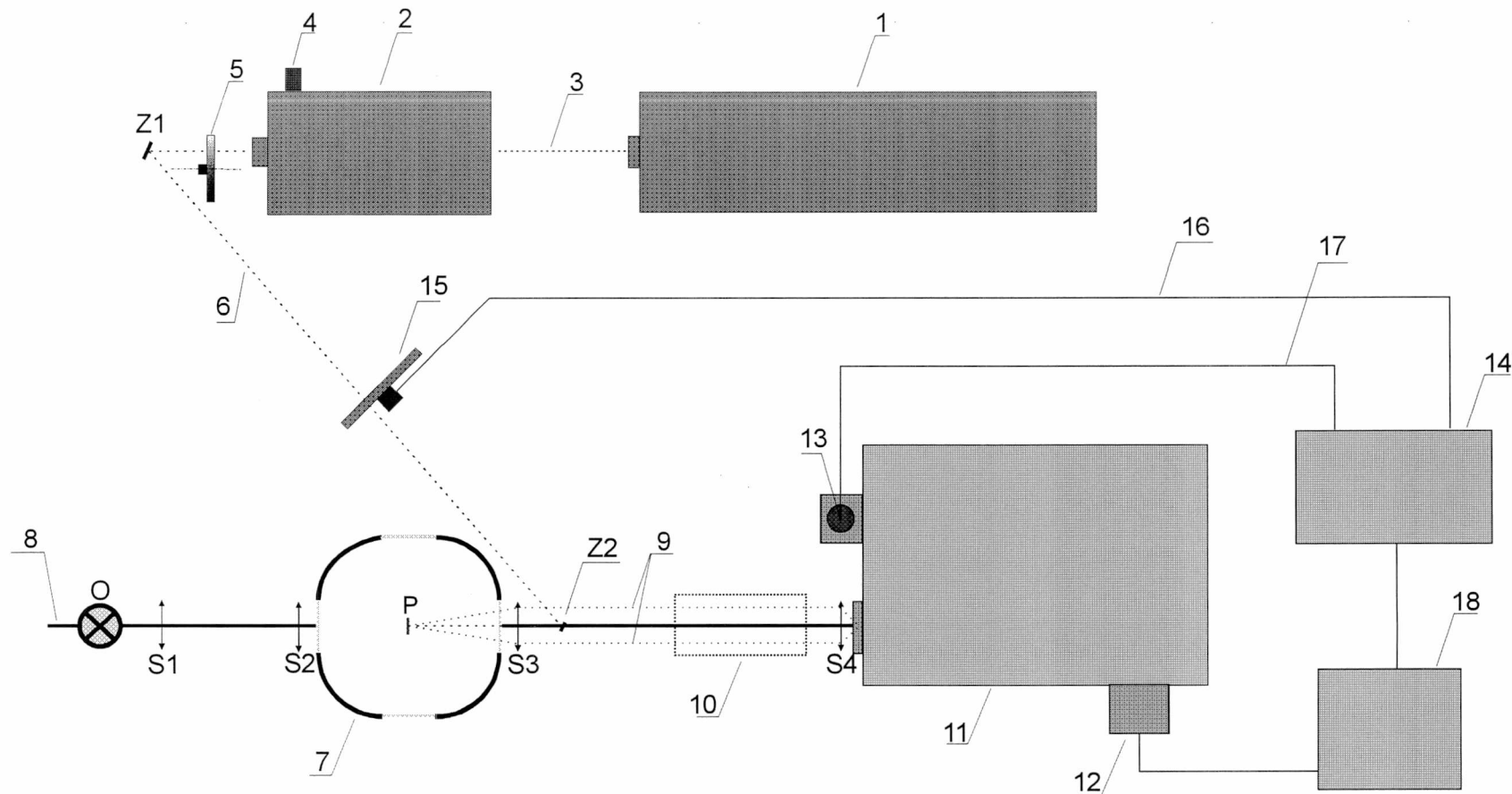
Na typowy układ do pomiarów fotoluminescencji składają się następujące elementy:

- ⇒ źródło wiązki pobudzającej luminescencję – emitujące wiązkę światła o energii wystarczającej do pobudzenia badanego materiału (zwykle jest to energia większa od szerokości przerwy wzbronionej);
- ⇒ kriostat z zamontowaną w nim próbką – umożliwiający pomiary w niskich temperaturach, zazwyczaj z możliwością regulowania temperatury próbki;
- ⇒ układ optyczny – zbierający promieniowanie emitowane przez próbkę i wprowadzający je do monochromatora, gdzie jest analizowane spektralnie;
- ⇒ układ detekcyjny – z detektorem, przetwarzającym wiązkę wychodzącą z monochromatora na sygnał elektroniczny, rejestrowany przez odpowiednią aparaturę.

Wszystkie pomiary fotoluminescencji oraz pobudzania luminescencji przedstawione w niniejszej pracy zostały wykonane za pomocą układu znajdującego się w Laboratorium Optyki Półprzewodników Instytutu Fizyki Politechniki Wrocławskiej. Dodatkowo, pomiary opisane w *Rozdziale 3* zostały wykonane na układzie znajdującym się w Laboratorium Oersteda Instytutu Niels’a Bohra na Uniwersytecie Kopenhaskim. Układ opisany jest szczegółowo w [49]. W tym rozdziale zostanie opisany układ znajdujący się w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej. Schemat blokowy opisywanego układu znajduje się na rys. 2.4. Do oznaczania poszczególnych elementów w przedstawionym opisie, stosowane są cyfry i symbole przypisane im na powyższym rysunku.

2.5.1 Źródła wiązki pobudzającej luminescencję

Jako źródła wiązki pobudzającej używano dwóch laserów produkcji firmy COHERENT: lasera argonowego Ar^+ pracy ciągłej (*cw*, ang. *continous wavelength*) INNOVA90 (poz. 1 na rys. 2.4.) oraz lasera barwnikowego, model 599 (2) o przestrajalnej długości fali. W przypadku, gdy jako źródła wiązki używano lasera Ar^+ , zwierciadło Z1 ustawiano pomiędzy (1) i (2). Laser argonowy INNOVA 90 może emitować linie zarówno w zakresie widzialnym, jak i w ultrafioletowym. Przejście z



Rys. 2.4 Schemat układu pomiarowego.

1 – laser argonowy
 2 – laser barwnikowy
 3 – wiązka pompująca barwnik
 4 – silnik elektryczny
 5 – filtr neutralny o zmiennej gęstości
 6 – wiązka pobudzająca próbkę
 7 – kriostat helowy

8 – ława optyczna
 9 – luminescencja próbki
 10 – układ analizujący polaryzację
 11 – monochromator
 12 – silnik krokowy
 13 – fotopowielacz
 14 – nanowoltomierz homodynowy

15 – modulator mechaniczny
 16 – sygnał odniesienia
 17 – sygnał mierzony
 18 – komputer
 P – badana próbka
 O – oświetlacz halogenowy
 Z1, Z2 – zwierciadła płaskie
 S1, S2, S3, S4 – soczewki skupiające

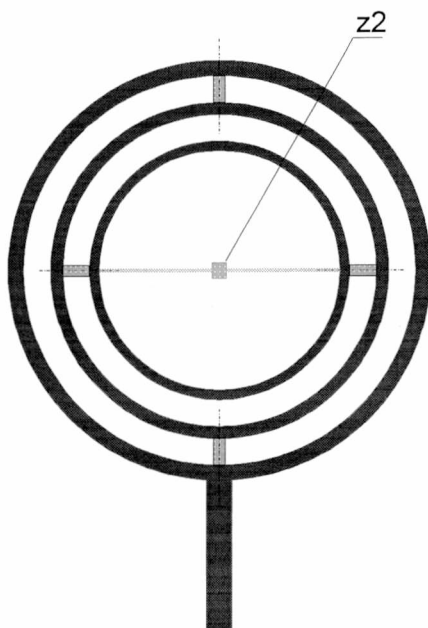
jednego zakresu do drugiego odbywa się poprzez wymianę zwierciadeł na końcach rezonatora. W obu zakresach możliwa jest zarówno praca z pojedynczymi liniami, jak i z kilkoma liniami emitowanymi jednocześnie (opcja ML, *ang. multiline*). W tab. 2.1 przedstawiono długości fal λ , energie E, kolor oraz maksymalną moc $P_{\max}$ najsilniejszych linii emitowanych przez laser.

Tab. 2.1. Spis linii emitowanych przez laser argonowy INNOVA90

λ [nm]	E[eV]	Kolor	$P_{\max}$
Zakres widzialny			
457.9	2.708	Niebieski	420mW
476.5	2.602	Niebieski	720mW
488	2.541	Niebiesko-zielony	1.8W
501.7	2.471	Zielony	480mW
514.1	2.412	Zielony	2.4 W
ML 457.9–514.5			8W
Zakres UV			
333	3.723	—	30mW
333.6	3.716	—	50mW
351.1	3.532	—	150mW
363.8	3.408	—	180mW
ML 351.1–363.8			800mW

Lasera barwnikowego używano jako źródła światła zarówno przy pomiarach PL jak i w przypadku PLE, która to technika wymaga przestrajalnego źródła światła jakim jest laser barwnikowy. Zasada działania lasera barwnikowego opiera się na emitowaniu promieniowania przez określony barwnik chemiczny pod wpływem pobudzenia go promieniowaniem o wyższej energii niż to, które jest emitowane przez barwnik. W badaniach opisanych w niniejszej pracy zastosowano barwnik STYRYL9M emitujący promieniowanie w zakresie długości fal $\lambda=790\div940$ nm, odpowiadającym zakresowi energetycznemu $E=1.569\div1.319$ eV. Barwnik pobudzano światłem widzialnym emitowanym przez laser argonowy pracujący w opcji ML.

Minimalna moc wiązki pompującej (3) barwnik wynosiła 5W. Maksymalna moc promieniowania emitowanego przez laser barwnikowy wynosiła 400 mW. Moc wiązki padającej na próbkę regulowano za pomocą neutralnego filtra o zmiennej gęstości (5) umieszczonego tuż za otworem wyjściowym lasera. Szerokość spektralna emitowanego przez laser barwnikowy promieniowania wynosi 40GHz, czyli 0.16 meV.



Rys. 2.5 Sposób zamocowania zwierciadła z2 w osi optycznej tak, aby przesłaniało ono jak najmniejszą część sygnału luminescencyjnego próbki. Mocowanie na koncentrycznych okręgach zapewnia ruch prawo-lewo oraz góra-dół, umożliwiające takie ustawienie zwierciadła, aby spełniony był warunek prawie normalnego padania.

Zmiany długości fali promieniowania emitowanego przez laser barwnikowy dokonuje się za pomocą filtra umieszczonego we wnętrzu rezonansowej lasera. Filtr ten składa się z trzech płaskich i równoległych względem siebie krystalicznych płytek kwarcowych działających jako pełnofalówki. Strojenie odbywa się poprzez obrót filtra względem osi normalnej do jego płaszczyzny, którego dokonuje się poprzez obrót sprzężonej z filtrem śruby mikrometrycznej. Śruba mikrometryczna sprzężona jest z kolei z silnikiem (4), co zapewnia automatyczną zmianę długości fali podczas pomiaru. W celu powiązania położenia śruby mikrometrycznej z konkretną długością fali dokonywano cechowania barwnika za pomocą monochromatora (11) opisanego w dalszej części rozdziału. Ponieważ laser barwnikowy rozregulowywał się nieco w czasie pracy, co pewien czas konieczne było przecechowywanie barwnika, aby

zapewnić dobrą dokładność pomiarów. Ujemną cechą pracy z laserem barwnikowym są interferencje światła na filtrze strojącym, które powodują oscylacje mocy emitowanego promieniowania, co z kolei zwiększa szum pomiarowy podczas eksperymentów PLE. Dlatego podczas pomiaru PLE starano się dobierać taki skok śruby mikrometrycznej, aby jak najbardziej ograniczyć wpływ interferencji na pomiar.

Wiązka pobudzająca luminescencję (6) kierowana jest na próbkę za pomocą zwierciadła Z2 umieszczonego na szynie optycznej (8), leżącej wzdłuż osi optycznej pomiędzy monochromatorem a kriostatem. Wiązka kierowana jest w taki sposób, aby spełnić warunki prawie normalnego padania na próbkę. W związku z tym, ponieważ zwierciadło umieszczone jest na drodze sygnału luminescencyjnego próbki, musi ono być tak zamocowane by przesłaniało jak najmniejszą część tego sygnału (rys. 2.5).

2.5.2 Kriostaty optyczne

Opisywany układ pomiarowy przystosowany jest do pracy z dwoma kriostatami (7). Obydwa kriostaty są kriostatami optycznymi przystosowanymi zarówno do pomiarów luminescencji i odbicia jak i transmisji (co najmniej jedna para okienek umieszczona jest naprzeciw siebie).

Pierwszy z nich jest standardowym kriostatem helowym wyprodukowanym przez firmę KRIOSYSTEM. Jest to kriostat przepływowy, czyli podczas pomiaru jest on stale połączony lewarem ze zbiornikiem zawierającym ciecz chłodzącą (hel lub azot), która przepływa przez kriostat pod pewnym stałym ciśnieniem. Półka (P) w tym kriostacie montowana jest w próżni, nie mając bezpośredniego kontaktu z cieczą chłodzącą. Ciepło oddaje poprzez tzw. *zimny palec*, wykonany z materiału o wysokim współczynniku przewodnictwa cieplnego (miedzi). Do zimnego palca próbka przymocowana jest przewodzącą pastą srebrną. Opisywany kriostat pozwala na pomiary w zakresie temperatur $T=10\div 300\text{K}$. Stałą kontrolę temperatury oraz możliwość jej zmiany zapewnia, za pomocą zamontowanych w kriostacie czujników oraz grzałki, regulator temperatury KSE-94 firmy KRIOSYSTEM. Jako czujniki temperatury służą: opornik ze stopu węglowego Allen-Bradley w zakresie niskich temperatur (do temperatury $T=70\text{K}$), oraz element Pt100 od temperatury ok. 70K do temperatury pokojowej. Oba czujniki przymocowane są do zimnego palca w pobliżu badanej próbki.

Drugi z używanych kriostatów, to zamontowany na stałe w układzie, kriostat helowy z chłodzoną ciekłym helem cewką nadprzewodzącą SPECTROMAG 4000, produkcji OXFORD INSTRUMENTS. Jest to kriostat zalewowy z płaszczem azotowym. Próbka montowana jest w nim na trzcinie pomiarowej umieszczonej w tzw. kontrkriostacie. Próbka zanurzona jest w ciekłym helu, czyli ciepło odbierane jest od niej bezpośrednio przez ciecz chłodzącą. Odpompowując pary helu z przestrzeni w której umieszczana jest próbka uzyskiwano minimalną temperaturę $T=2K$. Do kontroli temperatury służy, podobnie jak w przypadku kriostatu opisanego wyżej, regulator temperatury KSE-94. Czujniki temperatury, takie same jak w przypadku kriostatu przepływowego, zamontowane są na trzcinie pomiarowej, bardzo blisko badanej próbki.

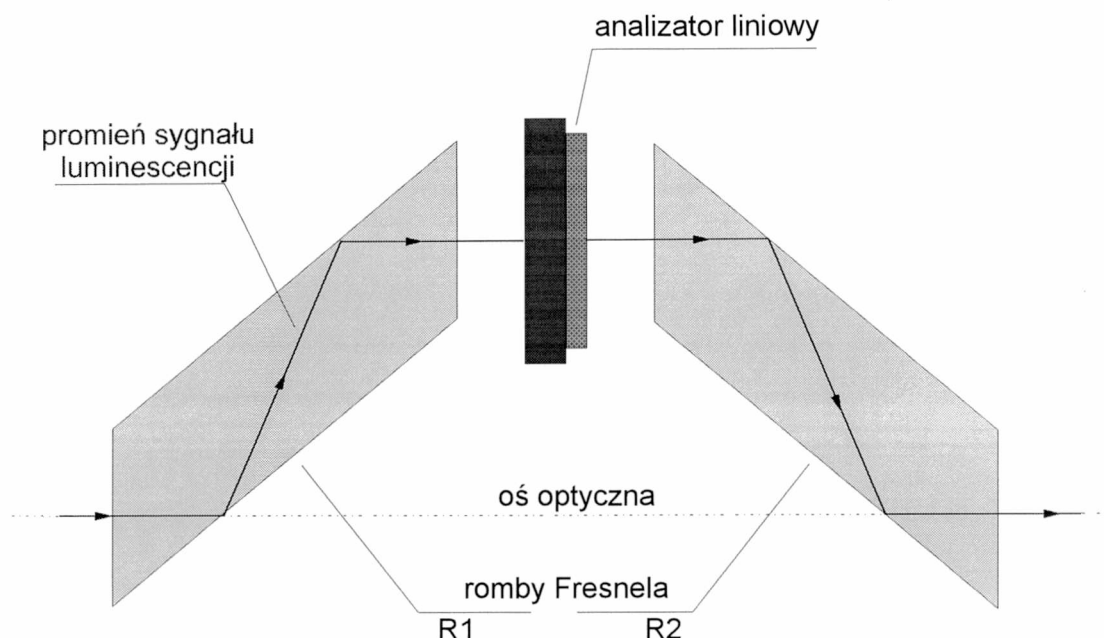
Cewka nadprzewodząca zamontowana w kriostacie pozwala na przeprowadzanie pomiarów w polu magnetycznym do $B=5T$. Stolik obrotowy, na którym umieszczony jest kriostat, pozwala na łatwą zmianę kierunku pola magnetycznego względem osi wzrostu próbki z . Dzięki temu możliwy jest pomiar zarówno w konfiguracji Faradaya ($B \parallel q$) jak i w konfiguracji Voigta ($B \perp q$), gdzie q oznacza wektor falowy fali świetlnej.

2.5.3 Układ optyczny

Układ optyczny składa się z oświetlacza halogenowego (o), soczewek skupiających S1÷S4, układu analizującego polaryzację emitowanego promieniowania (10) oraz z monochromatora (11).

Oświetlacz halogenowy (o) oraz soczewki skupiające S1 i S2 służą do justowania układu. Oświetlacz ustawiany jest tak, aby włókno żarówki halogenowej znajdowało się w ognisku przedmiotowym soczewki S1, która przekształca wówczas emitowane światło na wiązkę równoległą. Soczewka S2 ustawiana jest w taki sposób, by jej ognisko obrazowe wypadło w miejscu, w którym ma znaleźć się próbka (P). Soczewka S3 ustawiana jest tak, by jej ognisko przedmiotowe wypadło w tym samym miejscu co ognisko obrazowe soczewki S3. Wiązka równoległa wychodząca z soczewki S3 skupiana jest przez soczewkę S4 na szczeliny wejściowej monochromatora, w wyniku czego otrzymywany zostaje na niej obraz włókna żarówki. Jeśli teraz w miejsce ogniska przedmiotowego soczewki S1 zostanie wstawiona próbka (P), to emitowana

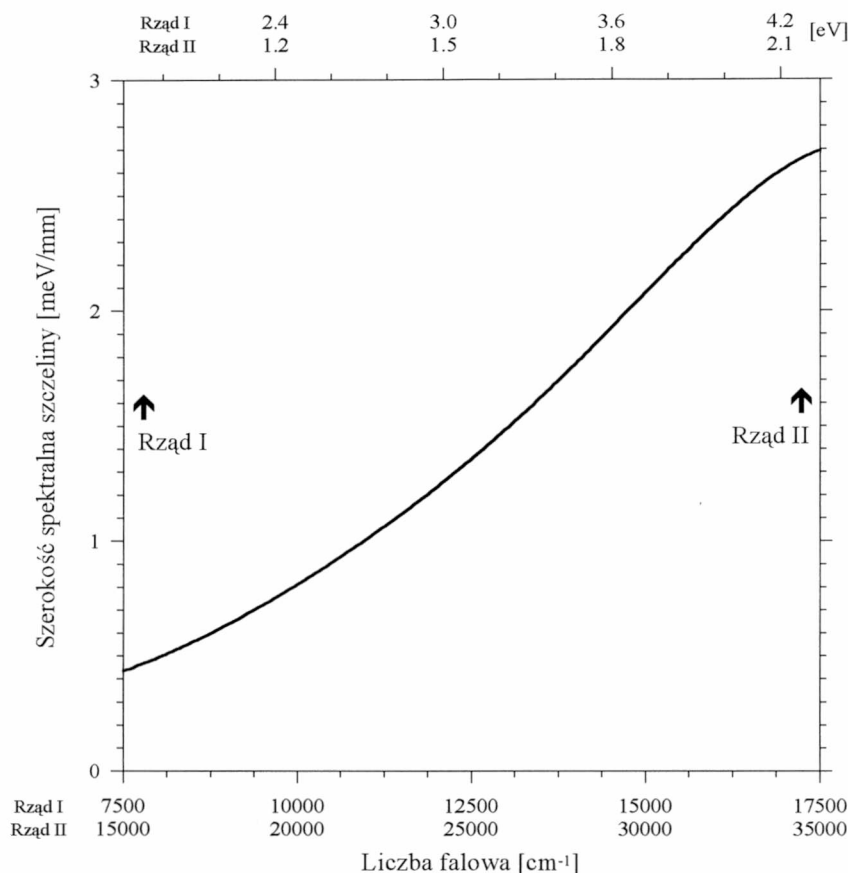
przez nią luminescencja (9), po oświetleniu próbki wiązką pompującą (6), zostanie zebrana przez soczewkę S3 i skupiona na szczelinie wejściowej monochromatora przez soczewkę S4.



Rys. 2.6. Układ do analizy polaryzacji luminescencji w pomiarach w konfiguracji Faradaya. W konfiguracji Voigta stosowano tylko analizator liniowy.

Układ (10) analizujący polaryzację emitowanego promieniowania stosowany był głównie w pomiarach w polu magnetycznym. W pomiarach w konfiguracji Voigta stosowany był tylko jeden analizator liniowy ustawiany tak, by przepuszczał tylko sygnał luminescencyjny spolaryzowany liniowo: $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$ lub $\mathbf{E} \perp \mathbf{B}$. W pomiarach w konfiguracji Faradaya stosowano układ składający się z analizatora liniowego oraz dwóch rombów Fresnela (rys. 2.6). Romby Fresnela są elementami optycznymi służącymi do zamiany światła spolaryzowanego kołowo na światło spolaryzowane liniowo i odwrotnie. Proces ten zachodzi poprzez dwukrotne całkowite wewnętrzne odbicie analizowanej fali. Promień wychodzący z rombu jest równoległy do promienia wchodzącego, co jest dużą zaletą stosowania rombów Fresnela, jako układu analizy polaryzacji, w porównaniu z wieloma innymi służącymi temu elementami optycznymi [50]. Romb R1 w opisywanym układzie służy do zamiany kołowo spolaryzowanego sygnału na spolaryzowany liniowo pod kątem 45° do osi z w płaszczyźnie prostopadłej do osi optycznej. Tak spolaryzowana fala jest analizowana za pomocą analizatora liniowego, którego oś ustawiona jest również pod kątem 45° do

osi z , w płaszczyźnie prostopadłej do osi optycznej. Zmieniając ustawienie analizatora na szynie optycznej o 180° , przepuszcza się przez układ albo sygnał spolaryzowany σ^+ albo σ^- . Układ składający się z rombu R1 i analizatora wystarcza do analizy polaryzacyjnej sygnału. Romb R2 stosowany jest po to, aby skierować wiązkę sygnału luminescencji z powrotem na oś optyczną.



Rys. 2.7. Szerokość spektralna szczeliny wejściowej monochromatora GDM 1000 w zależności od liczby falowej (energii) analizowanego promieniowania w I i II rzędzie monochromatora. Rysunek pochodzi z pracy [51].

Najważniejszym przyrządem we wszystkich spektroskopowych układach pomiarowych jest monochromator. Służy on do wydzielenia z szerokiego widma światła padającego na szczelinę wejściową monochromatora jak najwęższego przedziału długości fal (w idealnym przypadku: pojedynczej linii widmowej). W opisywanym układzie stosowany jest monochromator GDM1000 firmy Carl-Zeiss (11). Jest to dwu-siatkowy, symetryczny monochromator wysokiej rozdzielczości o długości drogi optycznej wewnątrz przyrządu wynoszącej 2m. Obie siatki dyfrakcyjne mają 651 rys na milimetr. GDM1000 wyskalowany jest w cm^{-1} , czyli w jednostkach liczby falowej. Umożliwia on pomiary w dwóch rzędach

maksimum głównego siatek: w I rzędzie od 7500 do 17500 cm^{-1} ($E=0.93\div 2.17$ eV) oraz od 15000 do 35000 cm^{-1} ($E=1.86\div 4.34$ eV) w rzędzie II. Wielkość szczeliny wejściowej i sprzężonej z nią szczeliny wyjściowej można zmieniać w zakresie: wysokość – od 0 do 100 mm, szerokość – od 0 do 3 mm. Na rysunku 2.7 pokazano zależność szerokości spektralnej szczeliny w I i II rzędzie monochromatora od liczby falowej oraz energii analizowanego promieniowania. Zmiany długości fali światła przechodzącego przez monochromator dokonuje się automatycznie przy pomocy silnika krokowego firmy ISEL (12) sprzężonego z układem mechanicznym monochromatora. Silnik krokowy sterowany jest z komputera (18). Najmniejszy krok silnika dopuszczany przez program sterujący pomiarem odpowiada zmianie liczby falowej o 1cm^{-1} ($\Delta E=0.124$ meV).

2.5.4 Elektroniczny układ detekcyjny

Tuż za szczeliną wyjściową monochromatora umieszczony jest detektor (13) przetwarzający wiązkę optyczną (9) przechodzącą przez monochromator na sygnał elektroniczny (17). Detektorem stosowanym w opisywanym układzie jest fotopowielacz R636 firmy HAMAMATSU z nieprzezroczystą fotokatodą zrobioną z GaAs. Fotopowielacz ten umożliwia pomiary w zakresie długości fal $\lambda=190\div 920$ nm ($E=1.35\div 6.5$ eV). Charakteryzuje się on płaską charakterystyką spektralną w zakresie $\lambda=300\div 800$ nm. Podczas pomiarów fotopowielacz zasilany był napięciem $U=1300\div 1400$ V przez zasilacz wysokiego napięcia firmy KEITHLEY, model 248.

Do pomiaru sygnału z fotopowielacza służy cyfrowy dwukanałowy nanowoltomierz homodynowy SR830 (14), produkcji firmy STANFORD RESEARCH SYSTEM, pracujący w technice „lock-in”. Oznacza to, iż sygnał modulowany jest z pewną częstotliwością za pomocą modulatora (15) umieszczonego na drodze wiązki pobudzającej luminescencję. W opisywanym układzie użyty jest modulator mechaniczny SR540 produkcji STANFORD RESEARCH SYSTEM. Pozwala on na pracę z częstotliwościami od 4 Hz do 3.7 kHz, w zależności od rodzaju użytej tarczy. Przy pomiarach pracowano przeważnie z częstotliwością 180 Hz. Nanowoltomierz, korzystając z sygnału odniesienia (16) przekazywanego z modulatora, wzmacnia i mierzy tylko sygnał odpowiadający częstotliwości pracy modulatora, w wyniku czego poziom sygnału pochodzącego od luminescencji próbki zostaje wzmocniony

względem poziomu szumów. Zmierzony za pomocą nanowoltomierza sygnał przekazywany jest do komputera (18), gdzie wyniki pomiarowe zapisywane są w postaci plików typu ASCII.

3. NOWE LINIE OBSERWOWANE W FOTOLUMINESCENCJI WARSTW GaAs OTRZYMANYCH METODĄ MOVPE

W tym rozdziale przedstawiono otrzymane widma fotoluminescencyjne GaAs w obszarze energetycznym bliskim podstawowej przerwy wzbronionej. Opisano szczegółowe badania dwóch linii, zaobserwowanych w widmach dla warstw GaAs osadzonych metodą MOVPE, przy energiach odpowiednio 1.408 eV, oraz 1.454 eV.

Pierwsza z tych linii wiązana jest w literaturze z kompleksami defektów punktowych związanych z akceptorem krzemowym oraz wakansem arsenowym V_{As} w sieci GaAs. Badania opisane w niniejszym rozdziale pokazują, iż nie można wykluczyć, że obserwowana linia związana jest również z akceptorem węglowym.

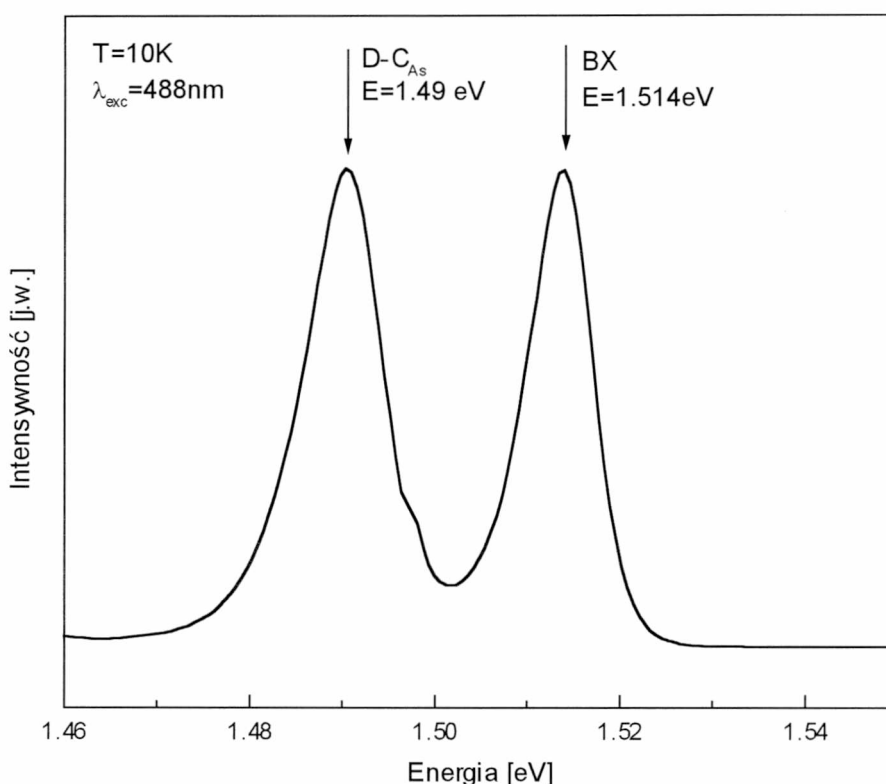
Druga z badanych linii występuje przy energii odpowiadającej repliice fononowej linii związanej z przejściem par neutralny donor–akceptor węglowy. Przeprowadzone badania pokazały jednak, że zachowanie tej linii odbiega od typowego zachowania repliki fononowej i dlatego należy przyjąć, iż jest to nowa, nie obserwowana dotąd linia w widmie fotoluminescencyjnym GaAs.

3.1 Opis badanych próbek.

Przeprowadzono badania dla grupy grubych warstw epitaksjalnych GaAs osadzonych metodą MOVPE w Instytucie Technologii Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej. Wzrost przeprowadzony pod ciśnieniem atmosferycznym, w pionowym układzie MOVPE. Wszystkie warstwy osadzone zostały na pół-izolacyjnych podłożach GaAs na płaszczyźnie (100) w kierunku odchylonym o kąt 3–4° od kierunku $\langle 111 \rangle$. Przedstawione są rezultaty otrzymane dla próbek domieszkowanych krzemem na typ n , o koncentracji domieszek $N_{Si}=6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, oraz próbek intencjonalnie niedomieszkowanych. Niedomieszkowane warstwy GaAs otrzymywane podczas standardowego wzrostu były typu n , o koncentracji resztkowych domieszek rzędu 10^{14} cm^{-3} .

3.2 Omówienie i interpretacja otrzymanych widm.

Niskotemperaturowe pomiary fotoluminescencji przeprowadzone zostały w temperaturze $T=10\text{K}$. W celu dokładniejszej interpretacji obserwowanych linii przeprowadzono badania temperaturowe w zakresie $T=10\div 150\text{K}$. Jako wiązki pompującej użyto linii lasera argonowego o długości fali $\lambda_{\text{exc}}=488\text{nm}$. Opisane w niniejszym rozdziale pomiary przeprowadzone były w układzie do pomiaru luminescencji znajdującym się w Instytucie Niels’a Bohra na Uniwersytecie w Kopenhadze (opis układu można znaleźć w [49]), a następnie powtórzone na układzie znajdującym się w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej (patrz rozdz.2.5).



Rys. 3.1 Widmo fotoluminescencji GaAs w pobliżu przerwy energetycznej otrzymane w temperaturze $T=10\text{K}$. Obserwowane są linie związane z rekombinacją ekscytonów związanych (BX) oraz z przejściem par donor–akceptor węglowy (D–C_{As}).

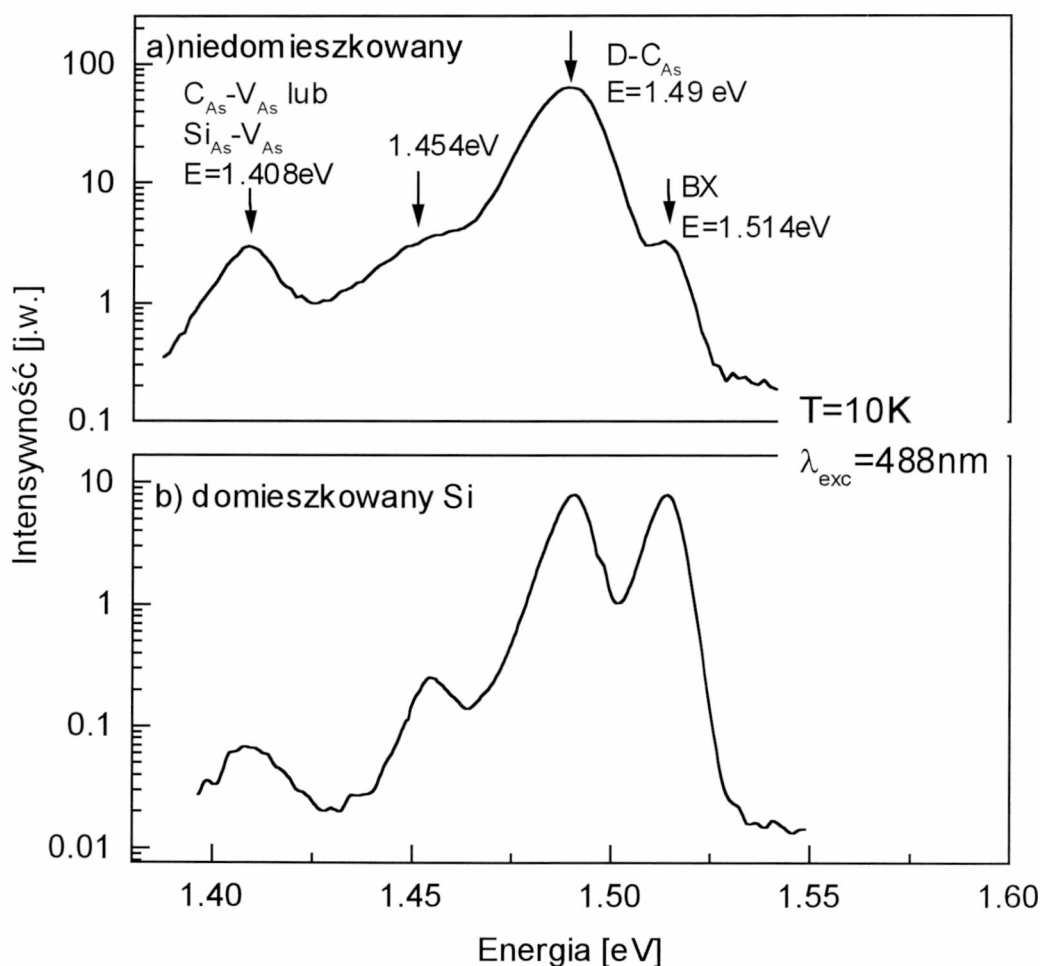
Na rysunku 3.1 przedstawiono widmo PL otrzymane z domieszkowanej warstwy GaAs. W widmie wyraźnie obserwowane są linie typowe dla niskotemperaturowej bliskoprzerwowej luminescencji GaAs [15]. Linia znajdująca się przy energii $E=1.514\text{ eV}$, oznaczona symbolem BX, pochodzi od rekombinacji ekscytonowej w

GaAs. Ponieważ jej szerokość połówkowa jest dość duża (~ 10 meV) można wnioskować, iż pochodzi ona zarówno od emisji ekscytonów związanych na neutralnych donorach (D^0X ; $E_{PL}=1.5141\text{eV}$) jak i związanych na neutralnych akceptorach (A^0X ; $E_{PL}=1.5128\text{eV}$). W temperaturach bliskich temperaturze ciekłego azotu $T=77\text{K}$ ekscytony zostają rozrywane i dominującą staje się rekombinacja elektronów z pasma przewodnictwa z dziurami z pasma walencyjnego (rys. 3.3). Linia emisyjna o energii $E_{PL}=1.490\text{eV}$, oznaczona jako $D-C_{As}$, związana jest z emisją par neutralny donor–neutralny akceptor węglowy. C_{As} oznacza, że atom węgla (C) zajmuje w sieci krystalicznej GaAs miejsce arsenu (As) [15]. Ponieważ węgiel jest dominującą resztkową domieszką w GaAs, akceptor ten jest podstawowym akceptorem obserwowanym w widmach luminescencyjnych GaAs. W wyższych temperaturach, gdy zjonizowane zostają płytkie donory biorące udział w emisji par, emisja ta zostaje zastąpiona rekombinacją swobodnych elektronów z pasma przewodnictwa z dziurami związanymi na C_{As} . Przejawia się to przesunięciem linii emisyjnej o kilka elektronowoltów w górę ze wzrostem temperatury, co można np. zaobserwować na rys. 3.3.

Na rys. 3.2 przedstawiono widma PL domieszkowanej i niedomieszkowanej warstwy GaAs, zmierzone w nieco szerszym zakresie spektralnym niż to pokazane na rys. 3.1. W widmach obu próbek można zaobserwować, poza omówionymi już liniami, dwa inne przejścia: jedno odpowiadające energii $E_{PL}=1.408$ eV i drugie przy $E_{PL}=1.454$ eV.

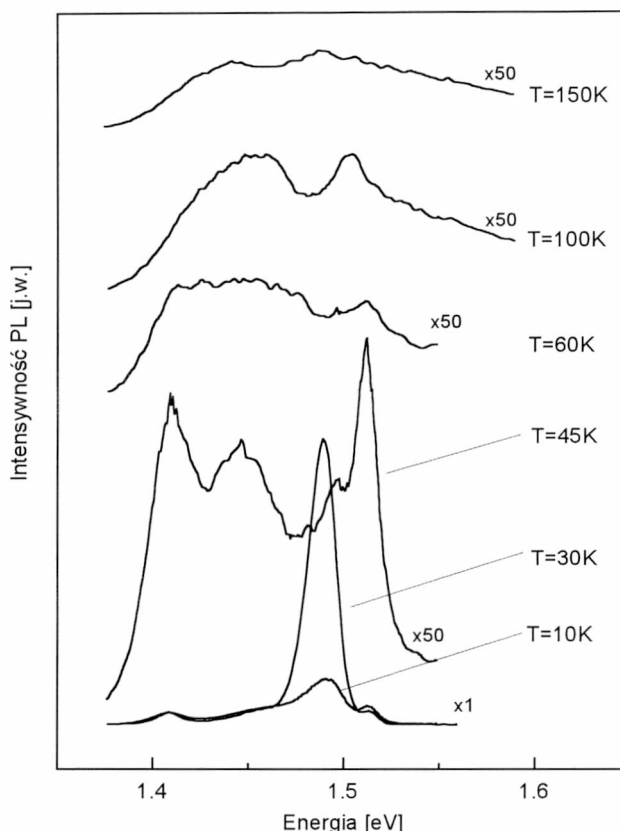
Pierwsza z powyższych linii była w kilku pracach (przegląd w [52]). Pochodzenie jej przypisywane było kompleksowi defektów punktowych związanym z akceptorem krzemowym (Si_{As}) oraz wakansem arsenowym (V_{As}). Ten ostatni występuje, gdy w sieci krystalicznej GaAs, miejsce atomu As jest niezajęte. Wspomniany kompleks defektów oznaczany jest jako $Si_{As}-V_{As}$. Taka interpretacja linii 1.408 eV dokonana została, biorąc po uwagę nie występowanie jej w widmach PL, w których nie obserwowano również linii związanej z przejściem par $D-Si_{As}$ ($E_{PL}=1.484\text{eV}$). W przypadku opisywanych tutaj badań linia emisyjna o energii

1.408 eV obserwowana również była w widmach PL próbek niedomieszkowanych krzemem, co można zaobserwować na rys. 3.2. Taka linia została również zaobserwowana w widmach PL serii niedomieszkowanych krzemem warstw GaAs otrzymanych metodą MBE w Laboratorium Oersteda na Uniwersytecie w Kopenhadze. W związku z powyższymi wynikami można wysnuć wniosek, iż dwie linie są obserwowane przy energii 1.408 eV: jedna związana z kompleksem defektów $\text{Si}_{\text{As}}-\text{V}_{\text{As}}$ i druga związana z kompleksem $\text{C}_{\text{As}}-\text{V}_{\text{As}}$. Taka interpretacja potwierdzona jest przez fakt, że w przypadku próbki domieszkowanej Si, zarówno linia o energii $E_{\text{PL}}=1.408\text{eV}$ jak i związana z akceptorem węglowym linia $\text{D}-\text{C}_{\text{As}}$ są ok. dziesięć razy słabsze niż w przypadku próbki niedomieszkowanej.



Rys. 3.2 Porównanie widm luminescencyjnych niedomieszkowanych i domieszkowanych Si warstw GaAs. Zastosowano skalę logarytmiczną na osi odciętych, aby bardziej uwidocznić słabsze linie.

Ponieważ w niskotemperaturowych widmach luminescencyjnych GaAs można spodziewać się występowania linii o energii ok. $E_{PL}=1.406$ eV, związanej z akceptorem manganowym Mn_{Ga} , aby wykluczyć takie pochodzenie badanej linii, wykonano badania Elektronowego Rezonansu Paramagnetycznego (EPR), które nie wykryły obecności atomów manganu w badanych próbkach.



Rys. 3.3 Widma luminescencyjne niedomieszkowanej warstwy GaAs otrzymane w kilku różnych temperaturach.

Linia przy energii $E_{PL}=1.454$ eV nie jest wymieniana w [15] ani w żadnym dostępnym artykule dotyczącym luminescencji GaAs. Jedną z możliwych interpretacji jej pochodzenia jest przypisanie jej replice fononowej linii $D-C_{As}$, jako że leży ona ok. 36 meV poniżej tej linii, co odpowiada energii fononu optycznego w GaAs ($E=36.2$ meV). Zależność temperaturowa widma PL próbki niedomieszkowanej, która jest przedstawiona na rys. 3.3, zaprzecza jednak takiej interpretacji. Jak widać na wspomnianym wyżej rysunku, intensywność linii $D-C_{As}$ maleje gwałtownie ze wzrostem temperatury i w temperaturze $T=45$ K linia ta jest już ledwo dostrzegalna,

podczas gdy omawiana linia 1.454 eV wciąż jest dobrze widoczna, a jej intensywność jest porównywalna z intensywnością linii związanej z rekombinacją międzypasmową nawet w $T=150$ K. Co więcej, ze wzrostem temperatury różnica energetyczna pomiędzy omawianą linią a $D-C_{As}$ zwiększa się, przestając odpowiadać energii fononu optycznego w GaAs. Na tej podstawie można wnioskować, iż linia z maksimum przy energii 1.454 eV jest nie obserwowaną dotąd linią a nie repliką fononową.

Podsumowując badania opisane w niniejszym rozdziale, można stwierdzić, iż obserwowana przy energii 1.408 eV linia związana jest nie tylko z kompleksem defektów punktowych $Si_{As}-V_{As}$, lecz również z kompleksem $C_{As}-V_{As}$. Linia o energii $E_{PL}=1.454$ eV jest linią nie obserwowaną do tej pory w widmach fotoluminescencyjnych GaAs.

4. FOTOLUMINESCENCJA WARSTW GaAs OSADZONYCH METODĄ LPE Z ROZTWORU Ga-Bi

Metoda osadzania z fazy ciekłej jest bardzo ważną metodą otrzymywania warstw GaAs. Jedną z najbardziej obiecujących technik stosowanych w LPE jest wzrost warstw z roztworu zawierającego Ga oraz Bi [53-56]. Dodanie atomów bizmutu do roztworu, z którego narastają warstwy, powoduje tzw. efekt *puryfikacji* [54,55], tzn. spadek koncentracji zanieczyszczeń w osadzanych warstwach nawet o kilka rzędów wielkości. Inną cechą wzrostu z roztworu Ga-Bi jest nieliniowa zależność prędkości wzrostu od zawartości Bi w roztworze [56]. W tym rozdziale omówiony zostanie wpływ zawartości procentowej atomów bizmutu w roztworze na luminescencję osadzonych warstw, a poprzez analizę luminescencji, na wbudowywanie się zanieczyszczeń w powstałą strukturę.

4.1 Opis badanych próbek

Badania przeprowadzone zostały dla grupy warstw epitaksjalnych GaAs powstałych z roztworu Ga-Bi z zawartością bizmutu zmieniającą się od zera atomowych procent bizmutu (0 at.% Bi – roztwór zawierający tylko Ga) do 82 at.% Bi w roztworze. Wszystkie warstwy powstały w Instytucie Technologii Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej. Objętość roztworu, z którego prowadzony był wzrost utrzymywana była na tym samym poziomie w eksperymentach z różnymi składami roztworu. Jednorodność roztworu uzyskiwana była poprzez wygrzewanie przez okres dwóch godzin w temperaturze $t=800^{\circ}\text{C}$. Po tym czasie prowadzony był wzrost warstw przy prędkości ochładzania układu wynoszącej 0.25 deg/min. Wzrost przeprowadzony był na półizolacyjnych niedomieszkowanych podłożach GaAs. Wszystkie warstwy były intencjonalnie niedomieszkowane.

Omówione zostaną wyniki badań następujących próbek:

$$104 - x_{Bi}^I = 0 \text{ at.\% Bi ;}$$

$$177 - x_{Bi}^I = 3 \text{ at.\% Bi ;}$$

$$179 - x_{Bi}^I = 20 \text{ at.\% Bi ;}$$

$$306 - x_{Bi}^I = 78 \text{ at.\% Bi ;}$$

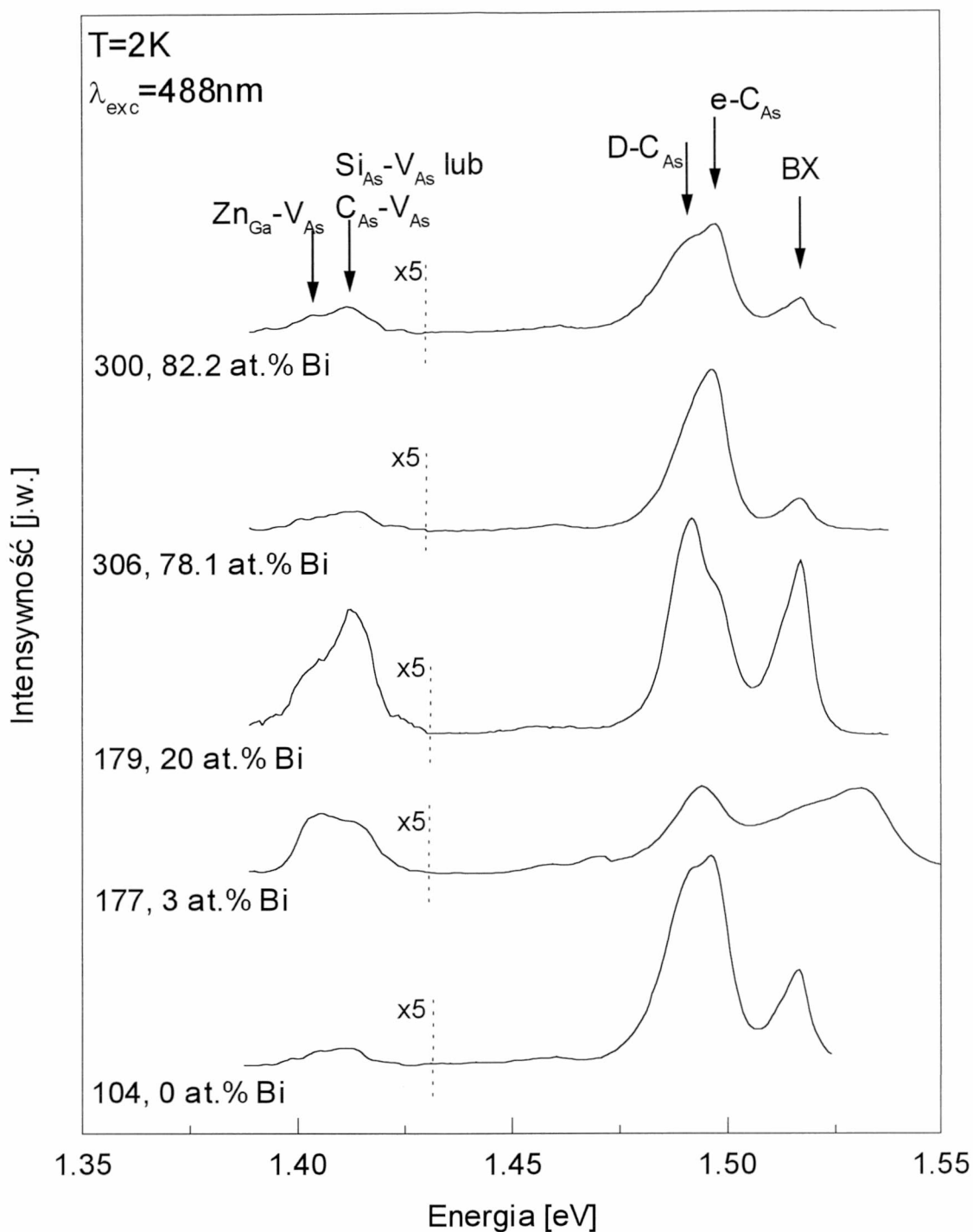
$$300 - x_{Bi}^I = 82 \text{ at.\% Bi .}$$

4.2 Omówienie i interpretacja otrzymanych wyników pomiarowych

Wszystkie pomiary fotoluminescencji przeprowadzone zostały w temperaturze $T=2\text{K}$. Jako wiązki pompującej użyto linii widmowej lasera argonowego o długości fali świetlnej $\lambda=488\text{ nm}$ (energia pobudzenia $E=2.54\text{ eV}$). Moc wiązki pobudzającej wynosiła ok. 10 mW . Pomiary wszystkich próbek przeprowadzono w tych samych warunkach pomiarowych, co umożliwiło bezpośrednie porównanie otrzymanych widm PL.

Na rys. 4.1 przedstawiono widma fotoluminescencyjne otrzymane dla omawianych próbek. Wszystkie widma zawierają linie związane z rekombinacją ekscytonową w GaAs (zakres energii $1.513\text{--}1.515\text{ eV}$), linie odpowiadające przejściom związanym z akceptorem węglowym C_{As} ($1.490\text{--}1.495\text{ eV}$) oraz ich repliki fononowe ($1.454\text{--}1.459\text{ eV}$) a także linie związane z defektami punktowymi ($1.403\text{--}1.412\text{ eV}$). Względna intensywność wszystkich linii zmienia się w zależności od x . W żadnym widmie nie zaobserwowano linii związanej z akceptorem krzemowym Si_{As} .

Pasmo emisyjne związane z C_{As} można rozdzielić na dwie linie: jedną związaną z przejściem par donor–akceptor ($D\text{--}C_{As}$) i drugą związaną z przejściem pasmo przewodnictwa–akceptor ($e\text{--}C_{As}$). Można to wyraźnie zaobserwować w przypadku widm dla próbek 104 oraz 179. W widmie PL próbki 177 dominującą jest linia $D\text{--}C_{As}$, natomiast w przypadku próbki 306 (78 at.% Bi) linia związana z przejściem $e\text{--}C_{As}$. Można to tłumaczyć spadkiem koncentracji donorów wraz ze wzrostem x . Warstwy GaAs powstałe z roztworów Ga–Bi zawierają więcej wakansów galowych V_{Ga} w sieci krystalicznej niż te powstałe z roztworów zawierających tylko Ga. Zapobiega to wbudowywaniu się w sieć pierwiastków z grupy VI układu okresowego, w szczególności siarki, znanych jako główne płytkie donory w GaAs [15].



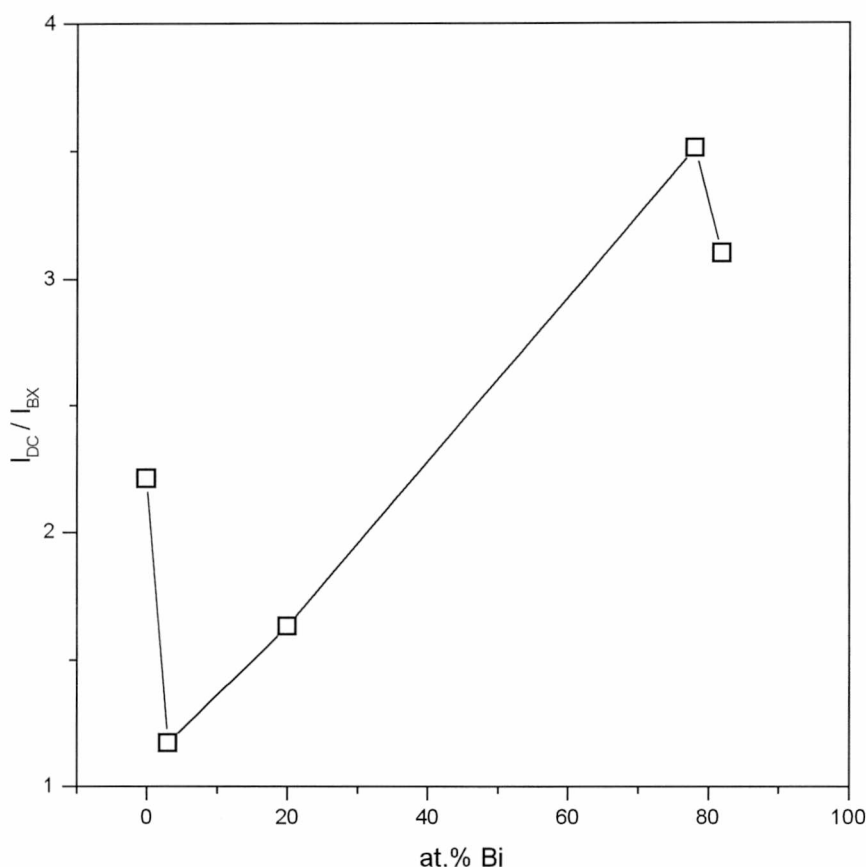
Rys. 4.1. Niskotemperaturowa luminescencja warstw GaAs otrzymanych z roztworu Ga-Bi o różnej procentowej zawartości bizmutu w roztworze.

Na rys. 4.2 przedstawiono zależność stosunku intensywności linii D-C_{As} (I_{DC}) do intensywności linii pochodzącej od rekombinacji ekscytonów związanych (I_{BX}) od zawartości bizmutu w roztworze wyjściowym. Zgodnie z [57] koncentracja płytkich akceptorów N_A jest proporcjonalna do powyższego stosunku tak długo jak C_{As} jest dominującym akceptorem w materiale (jak w przypadku badanych próbek). Zależność

wiążąca powyższe wielkości ma postać:

$$N_A = 1.0 \times 10^{14} I_{DC} / I_{BX}.$$

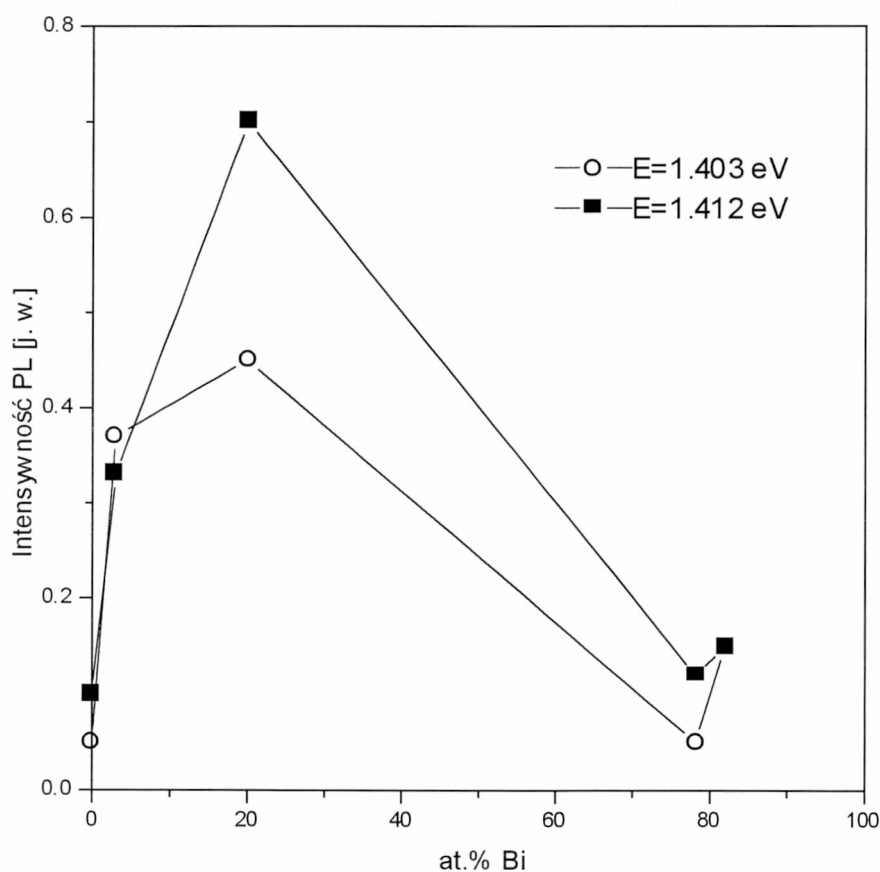
Wiążąc tą zależność z wynikami przedstawionymi na rys. 4.2 można wysnuć wniosek, iż wzrost x_{Bi}^I powoduje wzrost koncentracji akceptorów w materiale. Wynik taki jest zgodny z zależnością rozpuszczalności arsenu w roztworze Ga–Bi od x_{Bi}^I [58]. Gdy x_{Bi}^I zmienia się od 10 do 80 at.%, wówczas rozpuszczalność arsenu maleje. Powoduje to powstanie wakansów V_{As} , które mogą wychwytywać atomy węgla.



Rys. 4.2 Zależność stosunku intensywności linii związanej z przejściem par donor–akceptor węglowy (I_{DC}) i linii pochodzącej od rekombinacji ekscytonu związanego (I_{BX}) od procentowej zawartości Bi w roztworze wyjściowym. Stosunek ten związany jest z koncentracją akceptorów w próbce zależnością $N_A = 1.0 \times 10^{14} I_{DC} / I_{BX} \text{ cm}^{-3}$ [57]. Punkty połączone linią ciągłą dla zilustrowania otrzymanej zależności.

Różna zawartość Bi w roztworze zdaje się mieć największy wpływ na intensywność linii o energiach 1.403–1.412 eV, które najprawdopodobniej związane są z defektami punktowymi (taka interpretacja zaproponowana była w *Rozdziale 3*, a także w pracy [52]). To oznacza, iż zawartość Bi w roztworze wyjściowym wpływa na

tworzenie defektów punktowych oraz na wbudowywanie się różnych niepożądanych domieszek w sieć krystaliczną materiału. W podanym powyżej przedziale energii można zaobserwować dwie linie: jedną z maksimum przy energii około 1.404 eV, oraz drugą z maksimum przy energii ok. 1.412 eV. Ta ostatnia jest prawdopodobnie związana z kompleksem defektów punktowych $\text{Si}_{\text{As}}-\text{V}_{\text{As}}$ oraz $\text{C}_{\text{As}}-\text{V}_{\text{As}}$, podczas gdy niskoenergetyczna linia może być kompleksem defektów punktowych $\text{Zn}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{As}}$ [15]. Biorąc pod uwagę dużą szerokość tej linii, można przypuszczać, że wkład do niej może mieć również akceptor manganowy Mn_{Ga} (obecność zanieczyszczeń może być związana z bizmutem [59], który ma czystość 6N). Przejścia związane z tym akceptorem są zwykle obserwowane w fotoluminescencyjnych widmach GaAs przy energii 1.405 eV [15].



Rys. 4.3 Zależność intensywności dwóch najniższych położonych energetycznie linii widmowych od zawartości bizmutu w roztworze wyjściowym. Punkty połączono linią ciągłą dla zilustrowania zależności.

Natężenie powyższych linii gwałtownie rośnie przy wzroście x_{Bi}^I w zakresie małych wartości x_{Bi}^I (rys.4.3). Dla próbek powstałych z roztworów o najwyższej

zawartości bizmutu natężenie obu linii jest bardzo małe. Takie zachowanie się tych linii jest bardzo interesujące, ponieważ mają one największą intensywność w zakresie wartości x_{Bi}^I , dla których występuje największa rozpuszczalność As i gdzie spodziewana jest najmniejsza koncentracja wakansów V_{As} [58]. Możliwe, że duża prędkość wzrostu, która występuje w tym zakresie x_{Bi}^I , ułatwiając tworzenie się defektów punktowych redukuje efekt wyższej rozpuszczalności As i stąd obserwowana jest większa koncentracja V_{As} niż spodziewana. Innym wytłumaczeniem takiego zachowania się linii emisyjnych może być bardziej skomplikowana struktura defektów punktowych, niż opisana powyżej.

Podsumowując badania opisane w tym rozdziale i porównując je z artykułami dotyczącymi badań GaAs powstałych z roztworu Ga–Bi można wysnuć wniosek, że skład roztworu wyjściowego ma duży wpływ na tworzenie się defektów sieciowych w powstałych warstwach oraz na wychwytywanie różnych zanieczyszczeń przez defekty sieci. Wpływ ten zależy w dużej mierze od fizycznej i chemicznej natury niechcianej domieszki oraz defektu. Kompleks defektów punktowych związanych z wakansem arsenu V_{As} ma największą koncentrację dla niskiej i średniej zawartości Bi w roztworze wyjściowym (3 i 20 at.%), natomiast koncentracja C_{As} wzrasta ze wzrostem x_{Bi}^I w badanym zakresie składów roztworu wyjściowego.

5. FOTOLUMINESCENCJA DWUWYMIAROWEGO GAZU DZIUR W ZŁĄCZU $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$

Począwszy od pionierskiej pracy Dingle'a *et al.* [4] dwuwymiarowy gaz nośników w strukturach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ budzi zainteresowanie wielu autorów. Szczególna uwaga, od momentu gdy został pierwszy raz zaobserwowany, poświęcona jest związanemu w złączu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ dwuwymiarowemu gazowi elektronów (2DEG) [26]. Duże zainteresowanie własnościami tego gazu jest skutkiem jego stosunkowo wysokiej ruchliwości w porównaniu do ruchliwości 2DEG w prostokątnych studniach kwantowych^a, co daje możliwość jego zastosowania w szybkich tranzystorach (HEMT) [2]. W związku z powyższym, oprócz wielu prac doświadczalnych [26–28], powstały liczne prace teoretyczne [29–30], w których przedstawiono wyniki obliczeń struktury pasmowej złącza $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, tzn. poziomów w przyzłączowej studni potencjału. Nieco mniejsze zainteresowanie, skupione jest na badaniu własności dwuwymiarowego gazu dziur (2DHG) związanego w złączu pomiędzy niedomieszkowaną intencjonalnie warstwą GaAs a domieszkowaną na typ *p* warstwą $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [28,48,60–62]. Zainteresowanie takim złączem wzrosło gdy odkryto, iż dziury tworzące 2DHG mają na tyle wysoką ruchliwość, że również możliwe jest ich wykorzystanie w szybkim tranzystorze [63]. Z punktu widzenia badań podstawowych, duże zainteresowanie budzi wyznaczenie struktury pasmowej złącza typu *p*, ze szczególnym uwzględnieniem zachowania się dziurowych poziomów Landaua w zewnętrznym polu magnetycznym *B* skierowanym prostopadle do płaszczyzny złącza [23–24,45–46]. Zaobserwowanie w widmach fotoluminescencyjnym linii związanych z rekombinacją nośników związanych w przyzłączowej studni potencjału pozwoliło użyć do badania własności dwuwymiarowych gazów nośników, obok metod transportowych, tak istotnych narzędzi badawczych jak spektroskopia PL i PLE [28,48,64].

Jednym ze sposobów badania własności 2DEG oraz 2DHG za pomocą metod optycznych jest badanie własności tzw. *pasma H* (ang. *H-band*), obserwowanego w niskotemperaturowym widmie PL złącza $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, po niskoenergetycznej

^a *Ibidem* Rozdz. 1, str. 25

stronie linii odpowiadającej rekombinacji ekscytonu GaAs. Linia ta została zaobserwowana po raz pierwszy przez Yuana *et al.* [65,66], którzy badali luminescencję złącz $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ o różnym składzie x , wykonanych techniką LPE. Pasma H było przez nich obserwowane zarówno w próbkach typu n jak i typu p . Obserwowana linia została przypisana rekombinacji elektronów (dziur) 2D, które tunelują ze studni trójkątnej powstałej przy złączu i rekombinują z dziurami (elektronami) w *obszarze płaskich pasm* warstwy GaAs. Terminem *obszar płaskich pasm* określa się tą część warstwy materiału tworzącego złącze, gdzie zaniedbywalny jest wpływ modulacyjnego domieszkowania złącza. Na nośniki znajdujące się w tym obszarze nie działa pole elektryczne, jak to ma miejsce w obszarze blisko złącza. W ciągu ostatnich 13 lat powstało wiele prac dotyczących własności pasma H, obserwowanego w strukturach otrzymanych różnymi metodami: LPE [65,66], MBE [48,67–72], MOVPE [73,74]. Większość prac dotyczyła 2DEG [65–74], choć prezentowane były również prace dotyczące 2DHG [48,65–66]. W niektórych badanych strukturach przyzłączowa studnia potencjału powstawała nie na skutek intencjonalnego domieszkowania warstwy $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, tylko z powodu istniejących w materiale domieszek reszkowych [71]. Przeprowadzano badania na strukturach w zewnętrznym polu elektrycznym [68] oraz magnetycznym [48,67], a także badano zależności czasowe emisji H [67,70,74]. Niestety, z powodu rozbieżności między publikowanymi rezultatami, dokładna natura obserwowanej linii nie jest wciąż znana. Niektórzy autorzy zgadzają się z interpretacją pasma H, podaną przez Yuan'a *et al.* [65,66], jednak inni sugerują, iż rekombinujące elektron i dziura związane są oddziaływaniem kulombowskim [68–74], a jeszcze inni wiążą obserwowaną linię z przyzłączowym donorem lub akceptorem [67].

W tym rozdziale zostaną przedstawione badania niskotemperaturowej fotoluminescencji złącza $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ typu p wykonanego techniką MBE. Zbadano zachowanie się pasma H przy pobudzaniu wiązkami światła o różnej mocy, w różnych temperaturach oraz w zewnętrznym polu magnetycznym zarówno w konfiguracji Faradaya jak i Voigta. Wyniki przeprowadzonych pomiarów przedstawiono w pierwszej części rozdziału. Rezultaty części przeprowadzonych badań są zgodne z prezentowanymi w literaturze, a inne różnią się od rezultatów

literaturowych. W dostępnej literaturze nie znaleziono doniesienia o pomiarach PLE na złączach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ typu p (znane są wyniki pomiarów PLE tylko na złączach typu n). Takie badania są prezentowane w tej rozprawie.

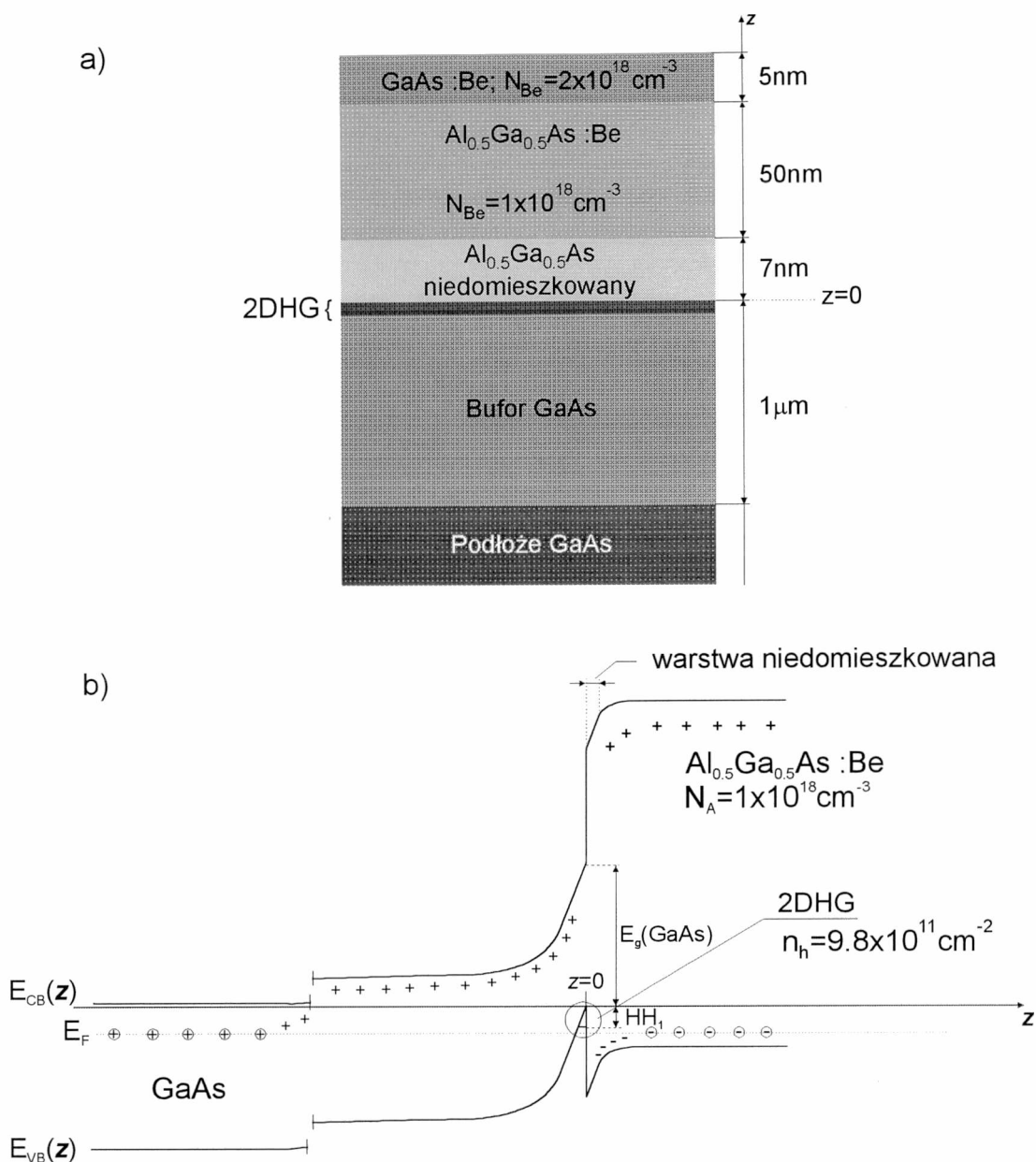
W drugiej części rozdziału przedstawiono analizę otrzymanych wyników eksperymentalnych dotyczących pasma H oraz linii obserwowanych w widmie PLE. Przy analizie wyników posłużono się teorią 2DHG dostępną w literaturze oraz rezultatami nie opublikowanych jeszcze obliczeń wykonanych w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej [75].

5.1 Opis badanej struktury

Badana struktura została wykonana metodą MBE w Laboratorium Oersteda, w Instytucie Niels’a Bohra Uniwersytetu w Kopenhadze. Układ warstw omawianej struktury oraz poziom ich domieszkowania pokazany jest na rys. 5.1a.

Na rys 5.1b pokazano schemat struktury pasmowej badanego złącza. Modulacyjne domieszkowanie warstwy $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ berylem (Be) na typ p powoduje zakrzywienie pasm przy złączu $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$. W wyniku powstałego zakrzywienia oraz nieciągłości pasm $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ i GaAs , przy złączu tworzy się kwazi-trójkątna^a studnia potencjału w paśmie walencyjnym GaAs . Dziury związane w utworzonej studni potencjału tworzą dwuwymiarowy gaz dziurowy (2DHG) o ograniczonym ruchu w kierunku osi z . Fizycznie dziury znajdują się w warstwie GaAs , która jest tzw. *warstwą aktywną*. Bariera energetyczna od strony $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ wynika z nieciągłości pasma walencyjnego związków tworzących złącze natomiast od strony GaAs barierę dla dziur stanowi zakrzywienie pasma walencyjnego GaAs . Koncentracja 2DHG w płaszczyźnie złącza, wyznaczona z pomiarów magneto-transportowych (oscylacje Szubnikowa-de Hassa) wykonanych na identycznej strukturze [76], wynosi $n_h = 9.8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

^a *Ibidem*, Rozdz. 1, str. 24

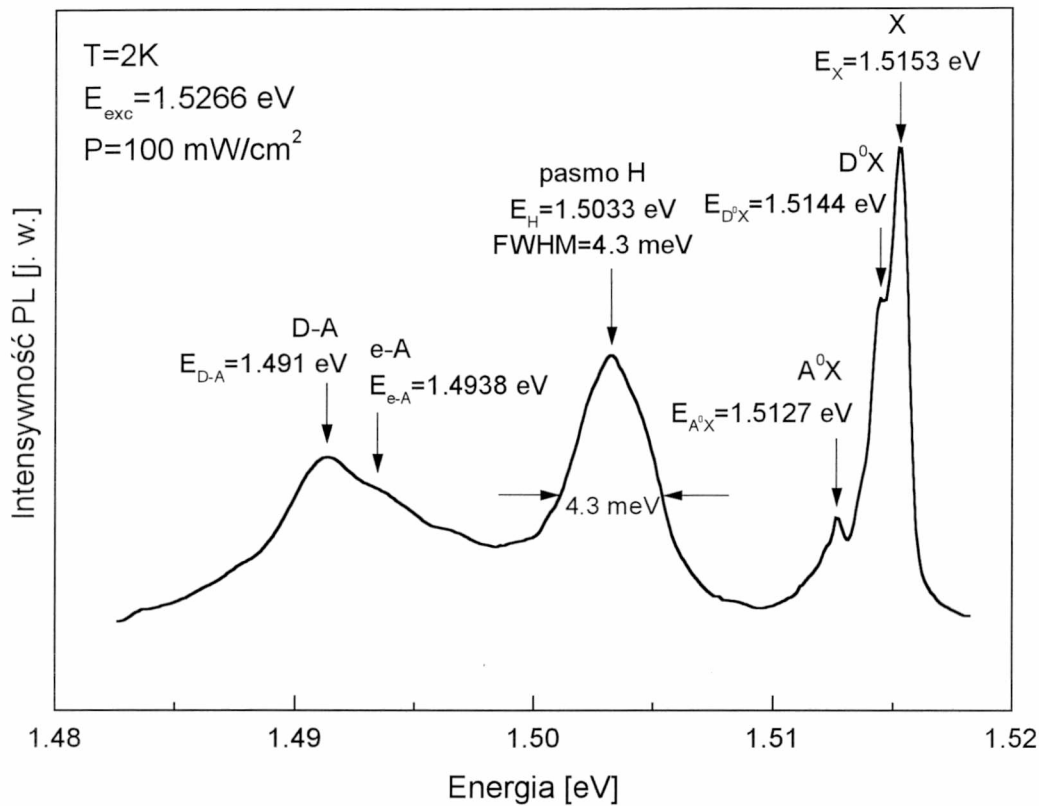


Rys. 5.1 Układ warstw badanej heterostruktury (a) oraz schemat struktury pasmowej (b) na złączu $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$. Symbole $\oplus$ oraz '+' oznaczają odpowiednio neutralne i zjonizowane donory. Analogicznie, symbole ze znakiem '-' odnoszą się do akceptorów.

5.2 Przedstawienie wyników eksperymentalnych

Przy pomiarach luminescencyjnych, fotoluminescencję pobudzano zarówno wiązką światła o energii większej niż przerwa energetyczna $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ (linia $\lambda=488$ nm lasera Ar^+) jak i o energii mniejszej od wartości tej przerwy (pobudzanie laserem barwnikowym). W pierwszym przypadku wzbudzano nośniki w warstwie $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ i w warstwie GaAs, natomiast w drugim przypadku tylko w GaAs. Nie zauważono istotnej różnicy w charakterze widm PL otrzymanych w obu powyższych

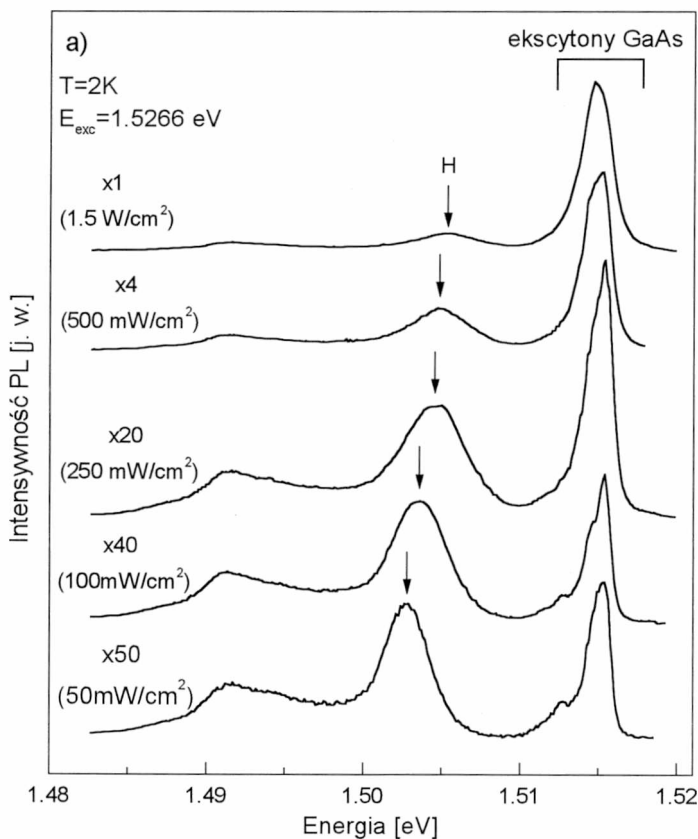
przypadkach. Gęstość mocy wiązki pobudzającej na próbce w większości wykonywanych pomiarów, wynosiła ok. 100 mW/cm^2 . Stosowana przy pomiarach szerokość szczeliny monochromatora odpowiadała rozdzielczości wynoszącej 0.2 meV i tą wartość przyjęto jako dokładność wyznaczenia położenia energetycznego maksimów linii obserwowanych w widmach PL i PLE. Interpretacji typowych linii obserwowanych w niskotemperaturowych widmach PL dokonano na podstawie pracy [15].



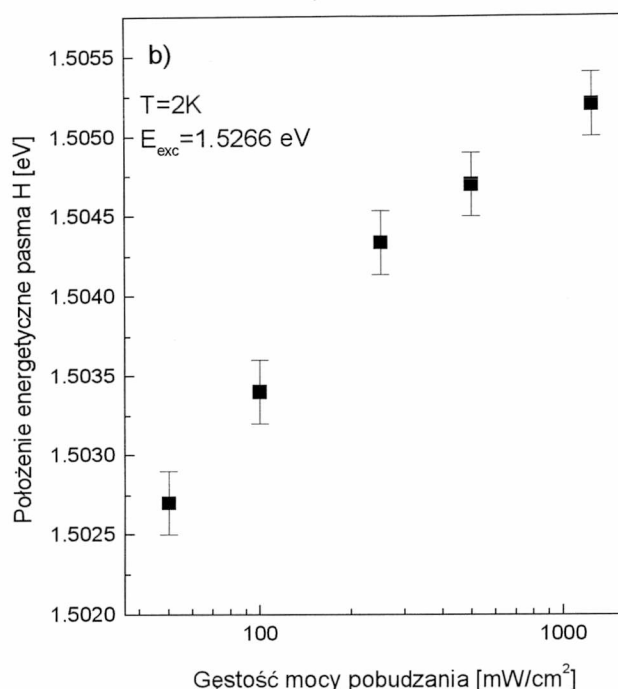
Rys. 5.2 Niskotemperaturowe widmo PL złącza $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ uzyskane w wyniku pobudzenia wiązką laserową o energii $E_{\text{exc}} = 1.5266 \text{ eV}$ i przy gęstości mocy na próbce $P = 100 \text{ mW/cm}^2$.

Na rys. 5.2 przedstawiono widmo PL uzyskane w temperaturze $T = 2\text{K}$. Jako wiązki pobudzającej użyto linii lasera barwnikowego o energii $E = 1.5266 \text{ eV}$. W części widma związanej z rekombinacją ekscytonów GaAs można zaobserwować trzy wyraźne linie: jedną pochodzącą od rekombinacji ekscytonu swobodnego ($E_X = 1.5153 \text{ eV}$), jedną od rekombinacji ekscytonu związanego na neutralnym donorze ($E_{D^0X} = 1.514 \text{ eV}$) oraz jedną od rekombinacji ekscytonu związanego na neutralnym akceptorze ($E_{A^0X} = 1.5128 \text{ eV}$). W przedziale energii $1.485 \div 1.497 \text{ eV}$ można zaobserwować

pasmo związane z akceptorem węglowym C_{As} . Maksimum tego pasma występuje przy energii $E=1.491\text{eV}$, co odpowiada rekombinacji par donor–akceptor węglowy (D–A). Na wysokoenergetycznym zboczu powyższego pasma widoczna jest linia odpowiadająca rekombinacji elektronów z pasma przewodnictwa i dziur na akceptorze węglowym (e–A) z maksimum występującym przy energii ok. 1.494 eV . Pasmo H obserwowane jest przy energii $E=1.5032\text{ eV}$. Szerokość połówkowa (FWHM) obserwowanej linii jest względnie duża w porównaniu z szerokością linii ekscytonowych i wynosi ok. 4 meV . Jest to wartość mniejsza o około 5 meV od tej podawanej w pracach [65,66] i zbliżona do wartości FWHM pasma H obserwowanego w pracach [48,67].



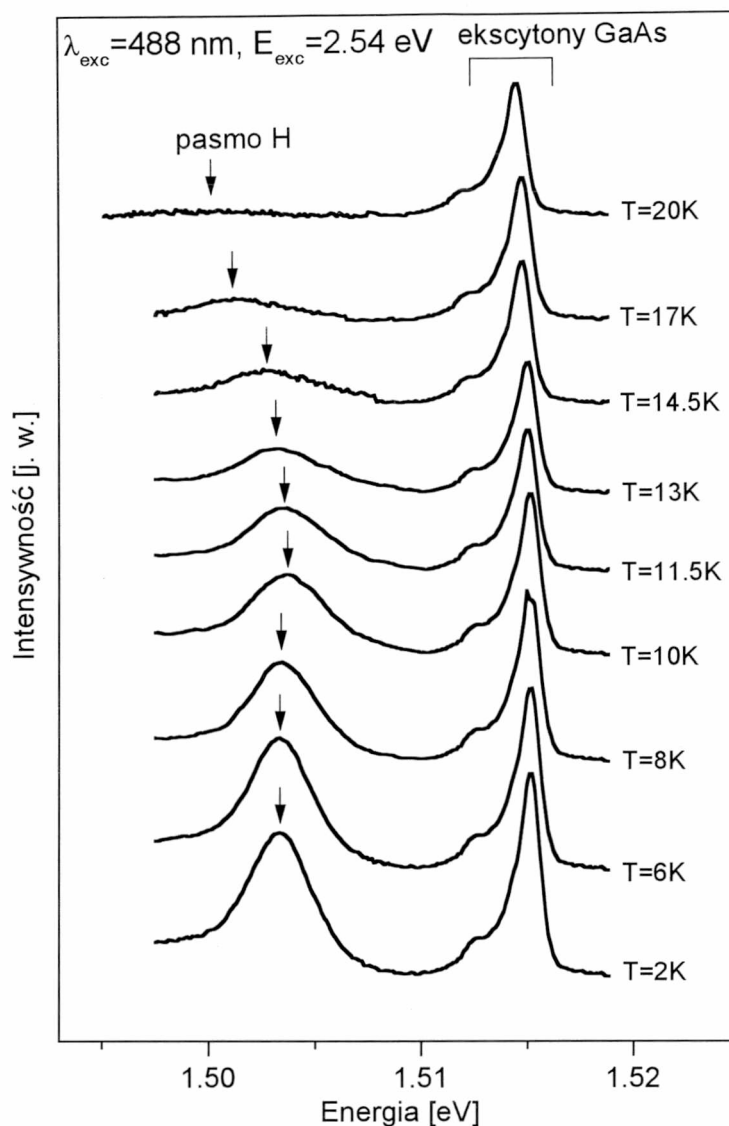
Rys. 5.3a Niskotemperaturowe widma PL złącza $Al_{0.5}Ga_{0.5}As/GaAs$ w zależności od gęstości mocy wiązki pobudzającej na próbce.



Rys. 5.3b Położenie energetyczne pasma H b) w zależności od gęstości mocy na próbce wiązki pobudzającej.

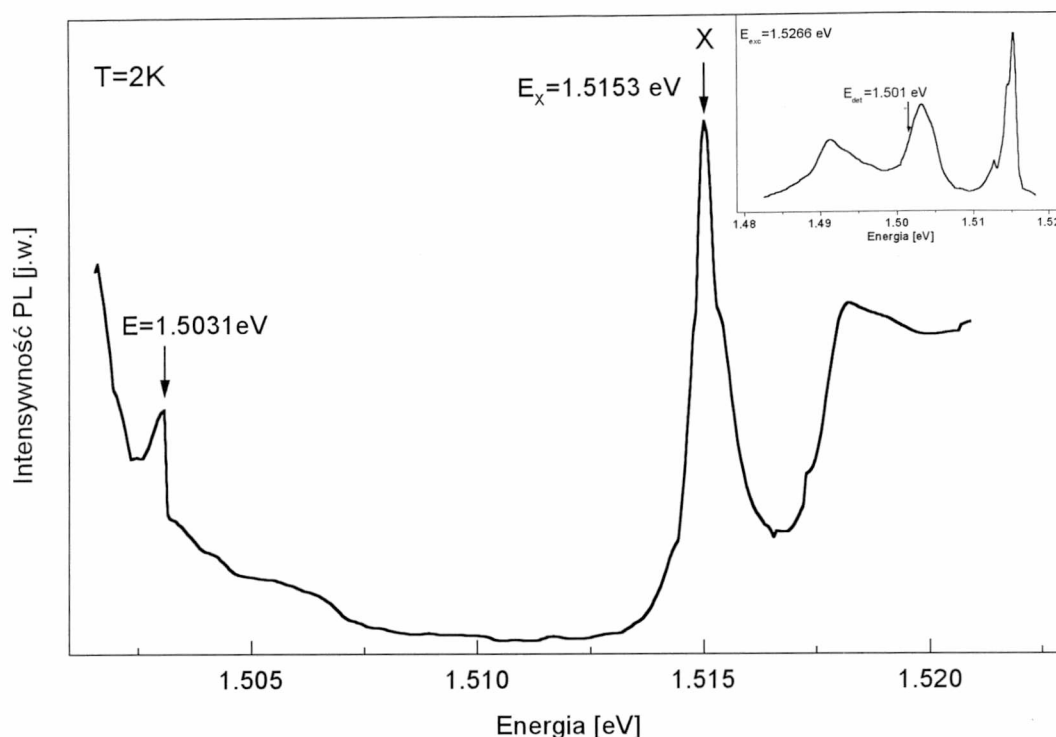
Położenie energetyczne pasma H zależy od mocy wiązki pobudzającej. Na rys. 5.3 pokazano kilka widm PL otrzymanych przy pobudzaniu wiązką o różnej mocy, oraz przedstawiono zależność położenia energetycznego omawianej linii w zależności od mocy wiązki pobudzającej. Widać wyraźnie, iż pasmo H przesuwa się w kierunku wyższych energii wraz ze wzrostem mocy pobudzającej. Wielkość tego przesunięcia wynosi ok. 2.5 meV przy zmianie gęstości mocy pobudzania o rząd wielkości. Wartość ta jest mniejsza niż w przypadku przesunięcia obserwowanego przez Yuan'a *et al.* [66] (ok. 5 meV przy zmianie gęstości mocy o rząd wielkości). Fakt ten zgodny jest z obserwacją dokonaną przez Ossau'a *et al.* [48].

Temperaturowa zależność obserwowanego widma przedstawiona jest na rys. 5.4. Przyglądając się prezentowanym widmom łatwo zauważyć, że intensywność pasma H zmienia się w niewielkim stopniu w zakresie temperatur $T=2\div 10$ K a następnie silnie maleje i w temperaturze $T=20$ K linia jest już bardzo trudno dostrzegalna. Podobną zależność temperaturową pasma H obserwowali Yuan *et al.* [65], podczas gdy np. Reynolds *et al.* [71] zaobserwowali zanik pasma H już w temperaturze ok. 10 K.



Rys. 5.4 Zależność temperaturowa widma PL złącza $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$. Strzałką oznaczono położenie energetyczne pasma H.

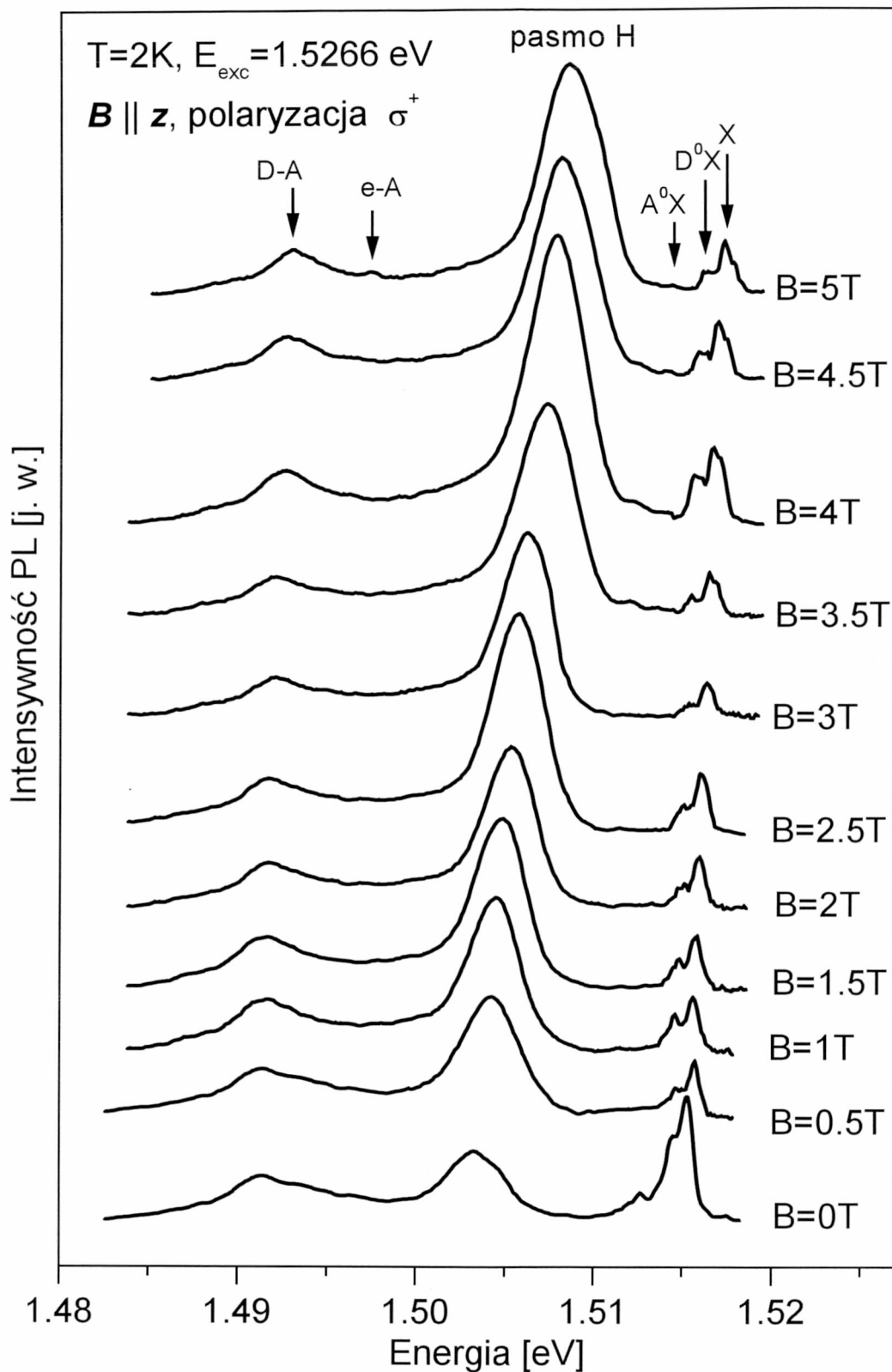
Aby zbadać pochodzenie pasma H wykonano pomiary PLE badanej próbki z detekcją ustawioną przy energii $E_{\text{det}}=1.501$ eV, tj. na niskoenergetycznym zboczach pasma H. Otrzymane widmo pokazano na rys. 5.5. Z przedstawionej zależności wynika wyraźnie, iż pasmo H pobudzone jest głównie przez ekscytony swobodny GaAs, gdyż przy energii pobudzenia odpowiadającej energii ekscytonu ($E=1.5153$ eV) można zauważyć bardzo intensywną emisję. Podobne wyniki uzyskał Reynolds *et al.* [71] dla heterostruktur typu *n*.



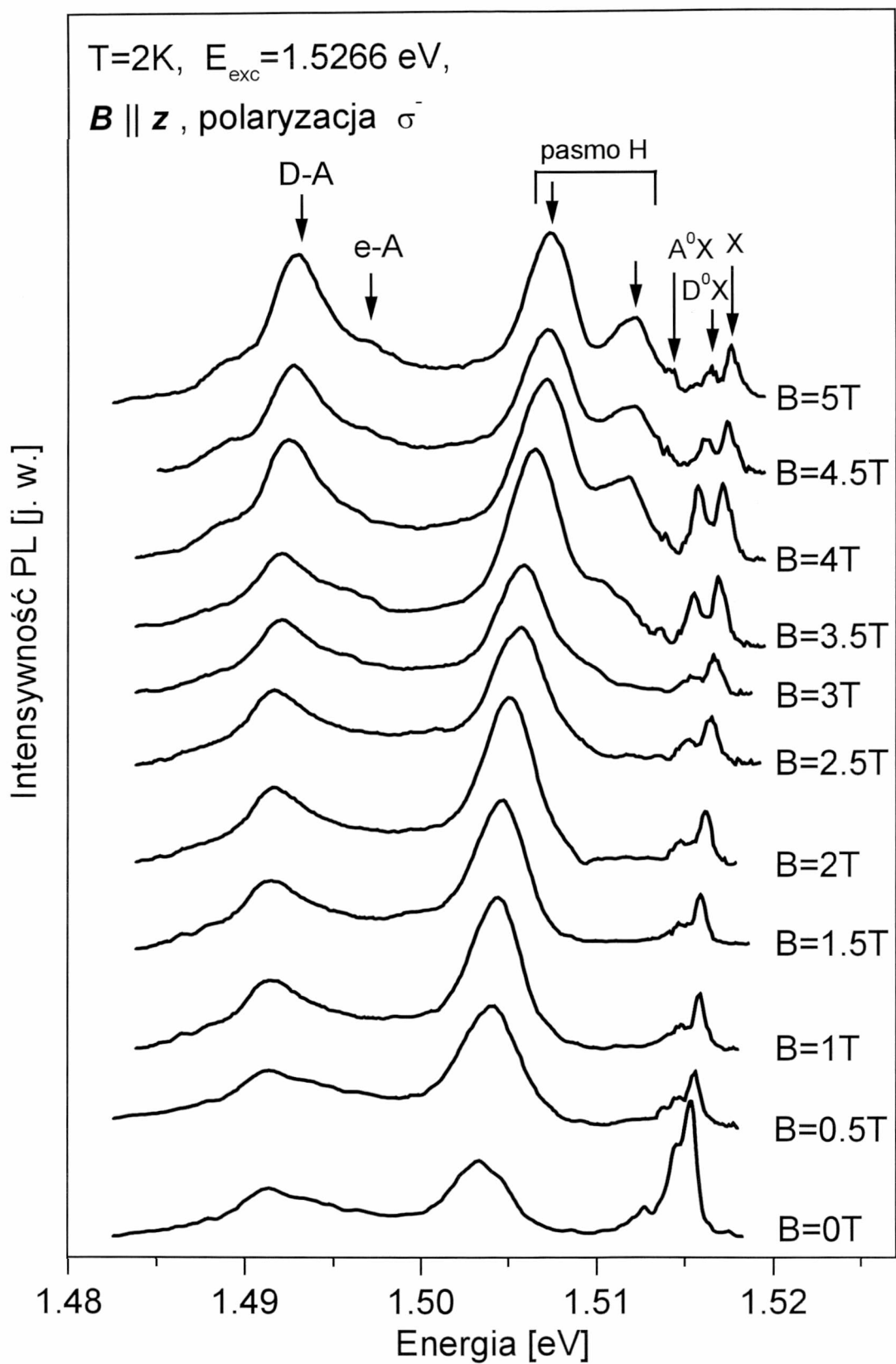
Rys. 5.5 Widmo PLE złącza $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ otrzymane w wyniku detekcji ustawionej przy energii $E_{\text{det}}=1.501$ eV, tj. na niskoenergetycznym zboczach pasma H. Widmo PL wraz z zaznaczoną energią detekcji pokazano w prawym górnym rogu rysunku.

W celu pełniejszej interpretacji omawianej linii przeprowadzono pomiary fotoluminescencji w polu magnetycznym (magnetoluminescencji) badanej struktury. Pomiary wykonano zarówno w polu magnetycznym prostopadłym do płaszczyzny złącza (równoległym do osi wzrostu próbki, $B \parallel z$ — konfiguracja Faradaya) oraz równoległym do płaszczyzny złącza ($B \perp z$ — konfiguracja Voigta). Na rys. 5.6a oraz 5.6b przedstawiono widma PL uzyskane w przypadku $B \parallel z$, odpowiednio w polaryzacji σ^+ i σ^- emitowanego promieniowania. Intensywność pasma H silnie wzrasta z polem magnetycznym i w polu $B=5\text{T}$ jest dużo większa niż intensywność linii ekscytonowych. Omawiana linia rozszczepia się w polu magnetycznym. W polaryzacji σ^- , przy wartości pola $B=3\text{ T}$, zaczyna tworzyć się druga linia, której intensywność silnie rośnie z polem. W polu $B=5\text{T}$ obie linie oddalone są od siebie o 4.6 meV . W polaryzacji σ^+ dobrze obserwowana jest jedna linia, jednak o dużo większej intensywności niż te obserwowane w σ^- (rys. 5.7). Rozszczepienie się pasma H w polu magnetycznym obserwowane było również przez Ossau'a et al. [48]. Obserwowali oni dwie linie w polaryzacji σ^- oraz dwie w σ^+ . Wielkość obserwowanego przez nich

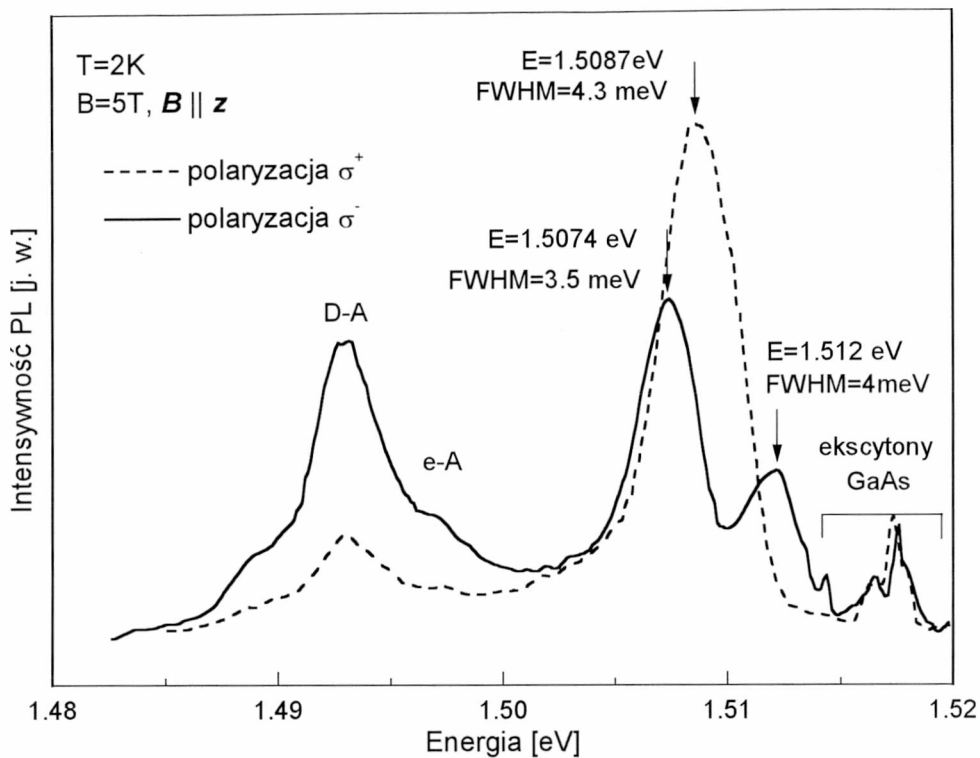
rozszczeplenia między skrajnymi liniami wynosiła ok. 2.6 meV w $B=5\text{T}$, czyli była dużo mniejsza niż ta widoczna na rys. 5.7.



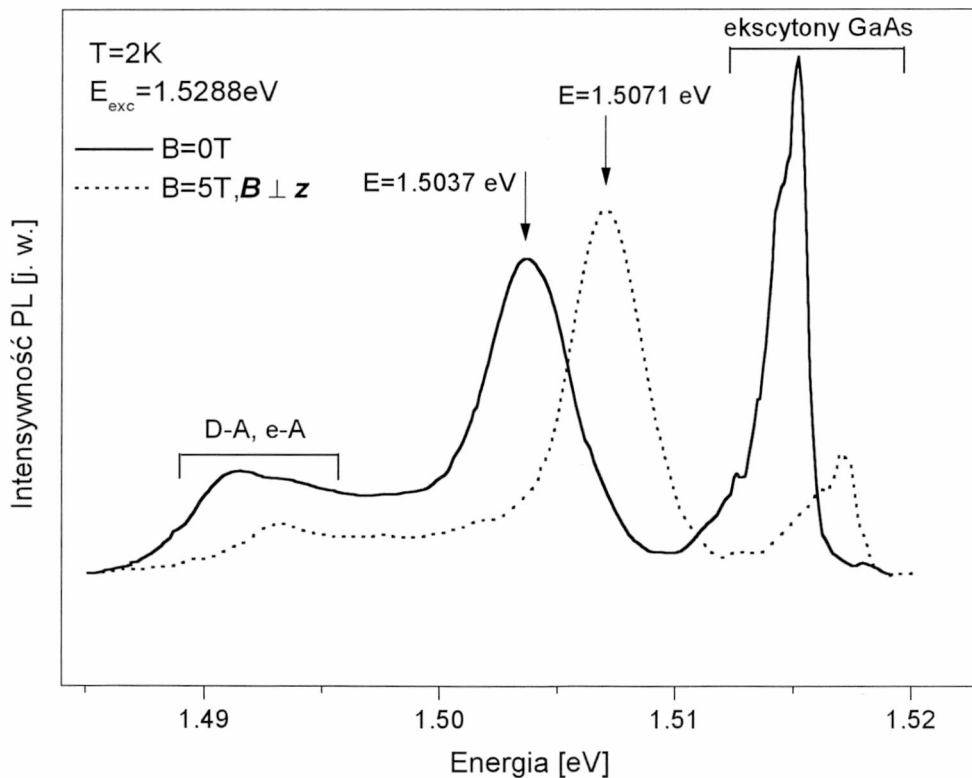
Rys. 5.6a Widma PL złącza $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ otrzymane w wyniku pomiarów w obecności zewnętrznego pola magnetycznego w konfiguracji Faraday'a ($B \parallel z$) w polaryzacji σ^+ emitowanego promieniowania.



Rys. 5.6b Widma PL złącza $Al_{0.5}Ga_{0.5}As/GaAs$ otrzymane w wyniku pomiarów w obecności zewnętrznego pola magnetycznego w konfiguracji Faraday'a ($B \parallel z$) w polaryzacji σ^- emitowanego promieniowania.



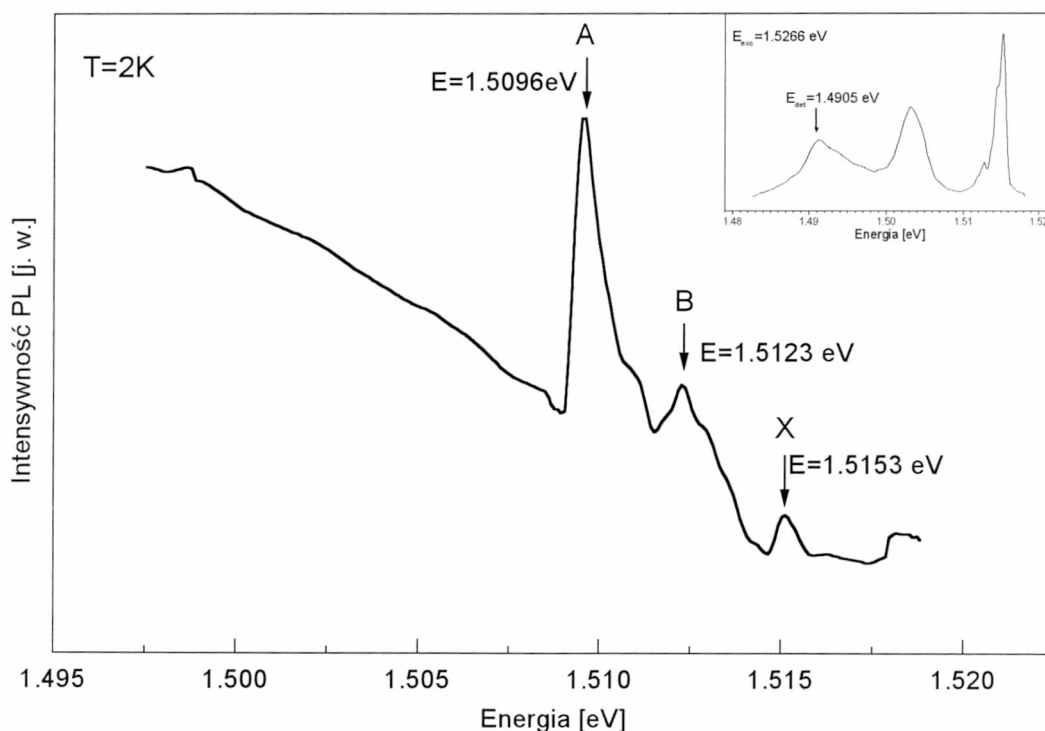
Rys. 5. 7 Widma PL złącza $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ otrzymane w obecności zewnętrznego pola magnetycznego $B=5\text{T}$ w konfiguracji Faradaya. Strzałkami zaznaczono położenie energetyczne linii powstałych w wyniku rozszczepienia pasma H w polaryzacji σ^+ i σ^- emitowanego promieniowania.



Rys. 5.8 Widma PL złącza $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ otrzymane w nieobecności pola magnetycznego oraz w polu magnetycznym $B=5\text{T}$ w konfiguracji Voigta w polaryzacji σ emitowanego promieniowania.

Przesunięcie energetyczne wszystkich rozszczepionych linii pasma H w polu magnetycznym jest dużo większe niż przesunięcie linii związanej z ekscytonem swobodnym. W polu magnetycznym $B=5\text{T}$ najniżej energetycznie położona linia przesunęła się o 4 meV względem położenia pasma H w $B=0\text{T}$. Przesunięcie linii związanej z ekscytonem swobodnym GaAs wynosi natomiast ok. 2.1 meV . Również przesunięcie linii związanych z akceptorem węglowym jest mniejsze niż przesunięcie linii związanych z pasmem H.

W polu magnetycznym $B \perp z$ nie zaobserwowano rozszczepienia pasma H w żadnej z analizowanych polaryzacji luminescencji (polaryzacje σ i π). Obserwowane przesunięcie energetyczne wynosi około 3.5 meV w $B=5\text{T}$, czyli jest mniejsze niż przesunięcie najniżej energetycznie położonej linii pochodzącej od rozszczepienia pasma H przy takiej samej wartości pola w konfiguracji $B \parallel z$ (rys. 5.8).



Rys. 5.9 Widmo PLE złącza $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ otrzymane w wyniku detekcji ustawionej przy energii $E_{\text{det}}=1.4905\text{ eV}$, tj. niskoenergetycznym zboczku pasma związanego z akceptorem węglowym. Widmo PL, wraz z zaznaczoną energią detekcji, pokazano w prawym górnym rogu rysunku.

Interesujące wyniki otrzymano z pomiarów PLE z detekcją ustawioną przy energii odpowiadającej linii PL związanej z akceptorem węglowym w GaAs (rys. 5.9). Poza

słabą linią związaną z ekscytonem swobodnym w GaAs (X) zaobserwowano dwie silne linie niewidoczne w widmie PL. Linie te oznaczono symbolami A i B. Ich pochodzenie związane jest ze wzbudzeniem ekscytonów, zwanych dalej powierzchniowymi, które tworzone są przez dziury związane w przyłączonej studni potencjału, oraz elektrony pasma przewodnictwa GaAs. Szczegółowe omówienie ekscytonów powierzchniowych i interpretacja widma z rys. 5.9 zamieszczona jest w punkcie 5.3.2.

5.3 Analiza otrzymanych wyników

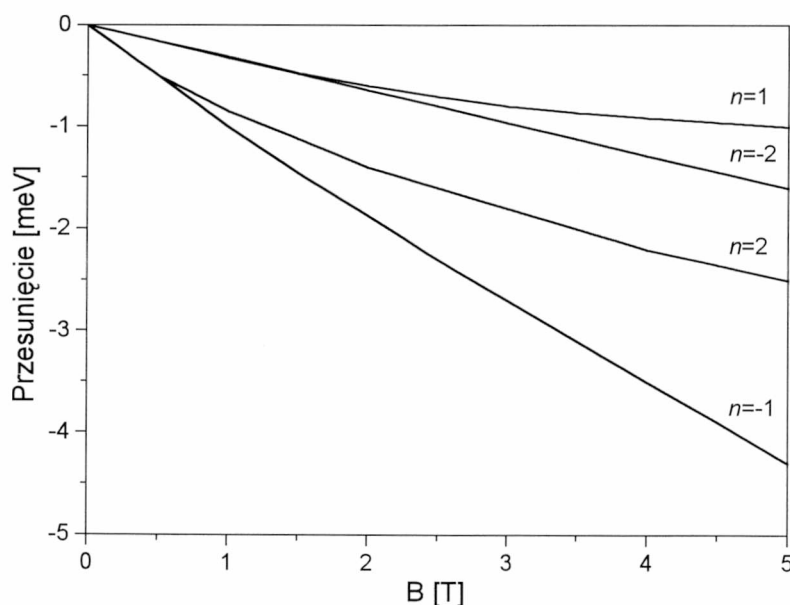
Zanim zostanie przeprowadzona analiza wyników przedstawionych w poprzednim rozdziale, wprowadzić należy terminologię, stosowaną do opisu nośników odpowiedzialnych za obserwowane zjawiska. Nośniki (elektrony bądź dziury) nazywane dwuwymiarowymi (2D) będą rozumiane jako nośniki, których ruch w jednym wymiarze (w kierunku prostopadłym do płaszczyzny złącza) został ograniczony przez potencjał wiążący. W wyniku tego mogą się one poruszać tylko w płaszczyźnie złącza. Przez elektrony (dziury) nazywane trójwymiarowymi (3D) rozumiane będą elektrony (dziury) znajdujące się w paśmie przewodnictwa (walencyjnym) litego materiału półprzewodnikowego, których ruch nie jest ograniczony w żadnym kierunku. Ekscytonami 3D nazywane będą ekscytony składające się z dziur 3D i z elektronów 3D. Analogicznie, ekscytonami 2D nazywane będą ekscytony złożone z dziur 2D i z elektronów 2D. Wprowadzone zostanie również pojęcie ekscytonu o wymiarowości 2.5, w którym jeden z nośników (elektron lub dziura) ma charakter 2D, natomiast drugi nośnik jest nośnikiem 3D.

5.3.1 Interpretacja pasma H

Z przedstawionych w poprzednim rozdziale rezultatów, można wnioskować, że obserwowane w luminescencji pasmo H pochodzi od rekombinacji nośników, z których jeden rodzaj ma charakter dwuwymiarowy. Świadczy o tym fakt, że rozszczepienie pasma H w polu magnetycznym zachodzi tylko w przypadku, gdy pole jest skierowane prostopadle do płaszczyzny złącza ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{z}$). O tym, że dwuwymiarowym nośnikiem biorącym udział w rekombinacji jest dziura, przekonuje pomiar w konfiguracji $\mathbf{B} \perp \mathbf{z}$. Przesunięcie energetyczne w tej konfiguracji pola magnetycznego

wynosi 3.5 meV dla $B=5\text{T}$ i jest zbliżone do przesunięcia pierwszego poziomu Landaua elektronu w paśmie przewodnictwa litego GaAs (4.35 meV dla $B=5\text{T}$), co odpowiada zaniedbywalnemu przesunięciu się energii dwuwymiarowych dziur w polu magnetycznym skierowanym równoległe do płaszczyzny złącza^a.

W celu dokładniejszej interpretacji pasma H, tzn. powiązania dziur biorących udział w obserwowanej rekombinacji promienistej z konkretnymi poziomami w przyłączowej studni potencjału, posłużono się wynikami obliczeń wykonanych przez Ekenberga i Altarelliego [45]. Wykonali oni obliczenia dla dokładnie takiej samej struktury jak ta będąca przedmiotem badań opisanych w niniejszej rozprawie. Do wyznaczenia zależności poziomów Landaua od zewnętrznego pola magnetycznego $B\parallel z$ autorzy powyższej pracy zastosowali model czteropasmowy, uwzględniający oddziaływanie pasma dziur ciężkich ($m_j=\pm 3/2$) z pasmem dziur lekkich ($m_j=\pm 1/2$), przy użyciu hamiltonianu Luttingera [13]. Cztery najniższe położone energetycznie poziomy Landaua związane z ciężkodziurowym podpasmem HH_1 , wyznaczone w pracy [45], pokazano na rys. 5.10. (poziomy oznaczone są indeksami stosowanymi oryginalnie przez autorów pracy [45]).



Rys. 5.10. Poziomy Landaua związane z poziomem HH_1 studni potencjału w złączu $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ w funkcji pola magnetycznego $B\parallel z$. Rysunek powstał na podstawie rysunku w pracy [45]. Indeksy n stosowane są za autorami pracy [45].

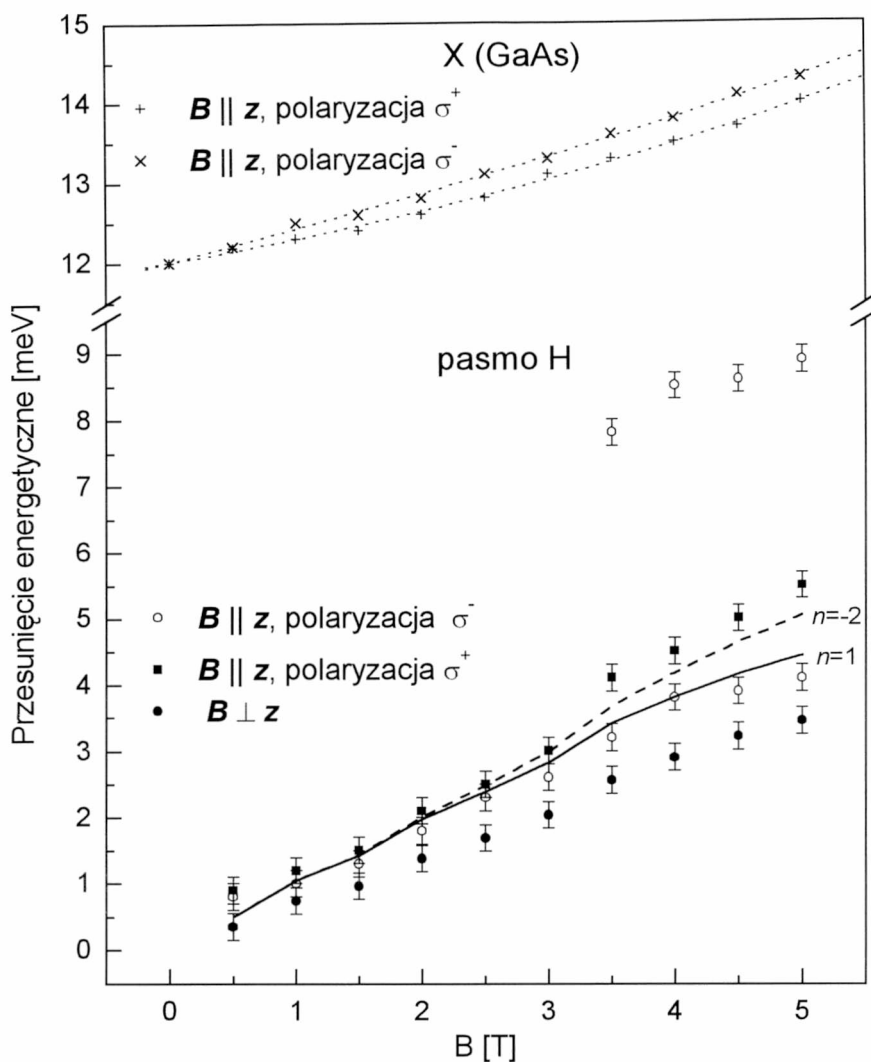
^a *Ibidem*, Rozdz. 2., str. 43

Jak można zauważyć, zależność energii poziomów Landaua od pola magnetycznego jest silnie nieliniowa. Obserwowana nieliniowość spowodowana jest silnym mieszaniem stanów lekko- i ciężko-dziurowych^a. Poziomy z indeksami $n=1$ i $n=-2$ odpowiadają rozszczepionemu spinowo podstawowemu poziomowi Landaua $N_h=1$. Głównym składnikiem funkcji falowej poziomu z indeksem $n=1$ jest funkcja falowa stanu z $m_j=+3/2$, jednak zawiera ona również znaczny procent funkcji falowej stanu $m_j=-3/2$. Poziom o indeksie $n=-2$ jest „czystym” stanem z $m_j=-3/2$ i dlatego jego zależność od pola magnetycznego jest liniowa.

Na rys. 5.11 pokazano, jak zmienia się położenie maksimum pasma H w zewnętrznym polu magnetycznym zarówno w konfiguracji Faradaya, jak i w konfiguracji Voigta. Zakładając, że za przesunięcie pasma H w konfiguracji Voigta odpowiedzialne są tylko elektrony (pole równoległe do płaszczyzny złącza słabo wpływa na stany elektronowe związanego w płaszczyźnie 2DHG), dodano do tego przesunięcia wyznaczoną w pracy [45] wartość o jaką przesuwają się dziurowe poziomy Landaua o $n=1$ i $n=-2$ w polu magnetycznym $B||z$. Otrzymane zależności przedstawiono w postaci linii ciągłej ($n=1$) i przerywanej ($n=-2$) na rys. 5.11. Jak można zauważyć, zależności te dobrze zgadzają się z przesunięciem energetycznym dwóch najniżej położonych energetycznie składowych powstałych w wyniku rozszczepienia się pasma H w polu magnetycznym $B||z$. Najniższa linia, obserwowana w polaryzacji σ^- , odpowiada – dozwolonej przez regułę wyboru (2.26) – rekombinacji dziury z poziomu Landaua o przewadze stanów z $m_j=+3/2$ i elektronu z $m_j=1/2$. Linia obserwowana w polaryzacji σ^+ odpowiada rekombinacji dziury z poziomu Landaua wyłącznie ze stanami $m_j=-3/2$ i elektronu z $m_j=-1/2$ (w prezentowanej tu analizie zaniedbano rozszczepienie spinowe elektronowych poziomów Landaua w GaAs, ze względu na jego małą wartość (0.06 meV dla $B=5T$)^b.

^a *Ibidem*, Rozdz. 2, str. 42

^b *Ibidem*, Rozdz. 2, str. 39



Rys. 5.11 Zależność przesunięcia energetycznego pasma H od wartości pola magnetycznego zarówno w konfiguracji Faradaya $B \parallel z$ jak i w konfiguracji Voigta $B \perp z$ (zaznaczono błędy w wyznaczeniu położenia). Linia ciągła i linia przerywana w dolnej części rysunku przedstawiają zależności otrzymane przez dodanie do wartości przesunięcia pasma H w konfiguracji Voigta, wartości przesunięcia poziomów Landaua pokazanych na rys. 5.10, oznaczonych odpowiednio $n=-2$ i $n=1$. W górnej części rysunku pokazano zależność przesunięcia linii związanej z ekscytanem swobodnym X od wartości pola magnetycznego.

Taka interpretacja obserwowanej emisji pozwala również wyjaśnić fakt, że – jak można zobaczyć na rys. 5.7 – maksimum linii widocznej w σ^- przypada na zboczu dużo szerszej linii obserwowanej w polaryzacji σ^+ . Ponieważ dziurowy poziom Landaua $n=1$ zawiera również stany z $m_f=-3/2$, więc reguły wyboru (2.26) zezwalają na obserwację w polaryzacji σ^+ rekombinacji dziury opisywanej liczbą kwantową $m_f=-3/2$ z elektronami o $m_f=-1/2$. Związana z tą rekombinacją emisja jest oczywiście dużo mniej intensywna niż ta odpowiadająca przejściu związanemu z poziomem

Landaua zbudowanym wyłącznie ze stanów $m_j=-3/2$, lecz może dawać wkład do linii obserwowanej w σ^+ , odpowiadając za jej poszerzenie.

Trudniejsza jest interpretacja najwyżej położonej energetycznie linii związanej z pasmem H, obserwowanej w polaryzacji σ^- . Linia ta pojawia się w zmierzonych widmach PL, począwszy od pola $B=3\text{T}$. Ossau *et al.* [48] również omawiają nieistniejącą w niższych polach magnetycznych linię, która pojawia się przy wartości pola wynoszącej ok. 2T. Wiążą ją z przejściem z poziomu Landaua związanego z poziomem lekkodziurowym studni przyłączowej. Za taką interpretacją powyższej linii przemawiają rezultaty uzyskane przez F. Ancilotto *et al.* [77] dla układu studni prostokątnych $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$. Zaobserwowali oni mianowicie, popierając to obliczeniami, że w miarę wzrostu pola magnetycznego następuje silne mieszanie stanów lekko- i ciężkodziurowych, w wyniku którego poziom lekkodziurowy LH_1 zyskuje coraz bardziej charakter ciężkodziurowy. W eksperymencie efekt ten obserwowany jest w postaci wzrostu intensywności linii PL związanej z poziomem lekkodziurowym. Dokładna interpretacja obserwowanej linii wymaga jednak dodatkowych obliczeń teoretycznych.

Pomiary przeprowadzone w polu magnetycznym potwierdzają interpretację pasma H, jako linii związanej z rekombinacją elektronów 3D z pasma przewodnictwa GaAs i dziur 2D z pierwszego poziomu ciężkodziurowego HH_1 przyłączowej studni potencjału. Nie wyjaśniły one jednak, czy rekombinujące elektron i dziura związane są oddziaływaniem kulombowskim, czy też nie. Przesunięcie pasma H w polu magnetycznym B nie jest proporcjonalne do B^2 , jak w przypadku ekscytonu, jednak ponieważ przesunięcie obserwowane w przypadku $B \perp z$ (3.5 meV dla $B=5\text{ T}$) jest mniejsze niż dla najniższego elektronowego poziomu Landaua w litym GaAs (4.35 meV), więc nie można wykluczyć oddziaływania kulombowskiego pomiędzy rekombinującą parą $e-h$. Zanim zostanie podjęta próba interpretacji pasma H, jako rekombinacji ekscytonowej, przedyskutowane zostanie zagadnienie dotyczące istnienia ekscytonów w złączu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, na przykładzie ekscytonów powierzchniowych.

5.3.2 Ekscytony powierzchniowe w złączu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$

W rozdziale tym zostanie przedstawiona interpretacja linii widocznych w widmie PLE, pokazanym na rys. 5.9. Ich powstanie związane jest ze wzbudzaniem ekscytonów, które nazywane będą *powierzchniowymi*. Są to związane stany elektronu i dziury, które w istotny sposób różnią się jednak od typowych stanów ekscytonowych obserwowanych w prostokątnych studniach kwantowych, a także od ekscytonów występujących w litym półprzewodniku.

W przypadku prostokątnej studni kwantowej, bariery potencjału powstałe na wskutek różnic szerokości przerwy wzbronionej ograniczają ruch zarówno elektronu jak i dziury. Ułatwia to związanie elektronu i dziury, co sprawia że energia wiązania powstałego w ten sposób ekscytonu, jest znacznie większa niż w materiale litym^a. Przyglądając się strukturze pasmowej pojedynczego heterozłącza typu *p* (rys. 5.1b) można zaobserwować, że w tym przypadku zlokalizowane są tylko stany dziurowe. Dla elektronów nie istnieje żadna bariera potencjału w paśmie przewodnictwa, w związku z czym mają one charakter 3D. Taka sytuacja nie wyklucza jednak powstania ekscytonu. W teoretycznej pracy [78] rozważano przypadek heterostruktury, typu prostokątnej studni kwantowej, w której różnica szerokości przerw wzbronionych obu materiałów tworzących układ odkłada się całkowicie w paśmie walencyjnym materiału studniowego, nie tworząc tym samym żadnej bariery potencjału dla elektronów w paśmie przewodnictwa (takie heterostruktury prawdopodobnie można utworzyć korzystając ze związków grupy II-VI). Autor powyższej pracy wykazał, że możliwe jest powstanie stanu ekscytonowego, w którym zlokalizowana dziura lokalizuje elektron za pośrednictwem oddziaływania kulombowskiego. Powstały w ten sposób ekscyton można obrazowo nazwać ekscytonem o wymiarowości 2.5. Energia wiązania takiego ekscytonu jest mniejsza niż w przypadku dwuwymiarowego ekscytonu występującego w typowej studni kwantowej, a większa niż energia wiązania trójwymiarowego ekscytonu w litym materiale. Sytuacja w badanym w niniejszej pracy złączu typu *p*, jest podobna do opisywanej w pracy [78], z jednym wyjątkiem: pole elektryczne lokalizujące dziurę jednocześnie odpycha od złącza elektron. Zatem postulowany ekscyton powierzchniowy należy traktować jako

^a *Ibidem*, Rozdz. 2, str. 34

ekscyton o wymiarowości 2.5 poddany działaniu pola elektrycznego. Na skutek działania tego pola dziura nie jest w stanie związać trwale ekscytonu, w wyniku czego powstaje stan kwazistacjonarny o skończonym czasie życia.

Opisany tu model jakościowy został potwierdzony rachunkiem. Rozpoczęto od wyliczenia energii i funkcji falowych najniższych podpasm dziurowych w złączu. Stosując samouzgostnioną procedurę wariacyjną z użyciem funkcji próbnej Ando [30], obliczono energię pierwszego podpasma dziurowego HH_1 , jego funkcję własną oraz rozkład potencjału w heterozłączu (w temperaturach helowych tylko podpasmo HH_1 jest obsadzone przez dziury). Następnie, w oparciu o wyznaczony rozkład potencjału, obliczono energie i funkcje falowe kolejnych dwóch podpasm: lekkodziurowego LH_1 i ciężkodziurowego HH_2 . Otrzymano następujące wartości: $E_{HH1} = -44.9$ meV, $E_{LH1} = -47.5$ meV, $E_{HH2} = -48.7$ meV (zero energii odpowiada wierzchołkowi pasma walencyjnego przy złączu). Kształt funkcji falowych (zależność kwadratu funkcji falowej od odległości z od złącza) oraz wyliczony rozkład potencjału pokazane są na rys.5.12.

Funkcji falowej powierzchniowego ekscytonu poszukiwano w postaci

$$\psi_{exc} = f_h(z_h) f_e(z_e) \varphi(r_{\perp}), \quad (5.1)$$

gdzie $f_h(z_h)$ jest wyliczoną poprzednio funkcją obwiedni dziury w jednym z podpasm, $f_e(z_e)$ reprezentuje funkcję falową elektronu związanego przez dziurę, natomiast czynnik

$$\varphi(r_{\perp}) = \sqrt{\frac{2}{\pi a}} \exp\left(-\frac{r_{\perp}}{a}\right), \quad (5.2)$$

gdzie

$$r_{\perp} = \sqrt{(x_e - x_h)^2 + (y_e - y_h)^2} \text{ i } a = \frac{\hbar^2 \epsilon}{\mu e^2} \text{ z } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}, \quad (5.3)$$

opisuje ruch ekscytonu w płaszczyźnie złącza. Funkcję (5.1) podstawiono do równania Schrödingera z hamiltonianem

$$H_{exc} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{r_{\perp}}^2 - \frac{e^2}{\epsilon} \frac{1}{\sqrt{r_{\perp}^2 + (z_e - z_h)^2}} + V_e(z_e) + V_h(z_h), \quad (5.4)$$

w którym $V_e(z_e)$ ($V_h(z_h)$) jest sumą wyliczonego poprzednio w sposób

samouzgodniony potencjału elektrostatycznego oraz skoku dna pasma przewodnictwa (wierzchołka pasma walencyjnego) w złączu. Równanie

$$H_{exc} \Psi_{exc} = E \Psi_{exc} \quad (5.5)$$

przemnożono lewostronnie przez iloczyn $f_h(z_h)\varphi(r_\perp)$ i dokonano całkowania po zmiennych z_h i $r_\perp$, korzystając z równania

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_h} \frac{d^2}{dz^2} + V_h(z_h) \right] f_h(z_h) = E_h f_h(z_h) \quad (5.6)$$

na funkcję obwiedni dziury $f_h(z_h)$ oraz

$$\int d^2 \mathbf{r}_\perp \varphi(r_\perp) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{r_\perp}^2 \right] \varphi(r_\perp) = \frac{\hbar^2}{2\mu a^2} \quad (5.7)$$

W rezultacie uzyskano równanie na funkcję elektronową f_e postaci

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dz^2} + V_e(z_e) + V_{kul}(z_e) \right] f_e(z_e) = \left(E - E_h - \frac{\hbar^2}{2\mu a^2} \right) f_e(z_e), \quad (5.8)$$

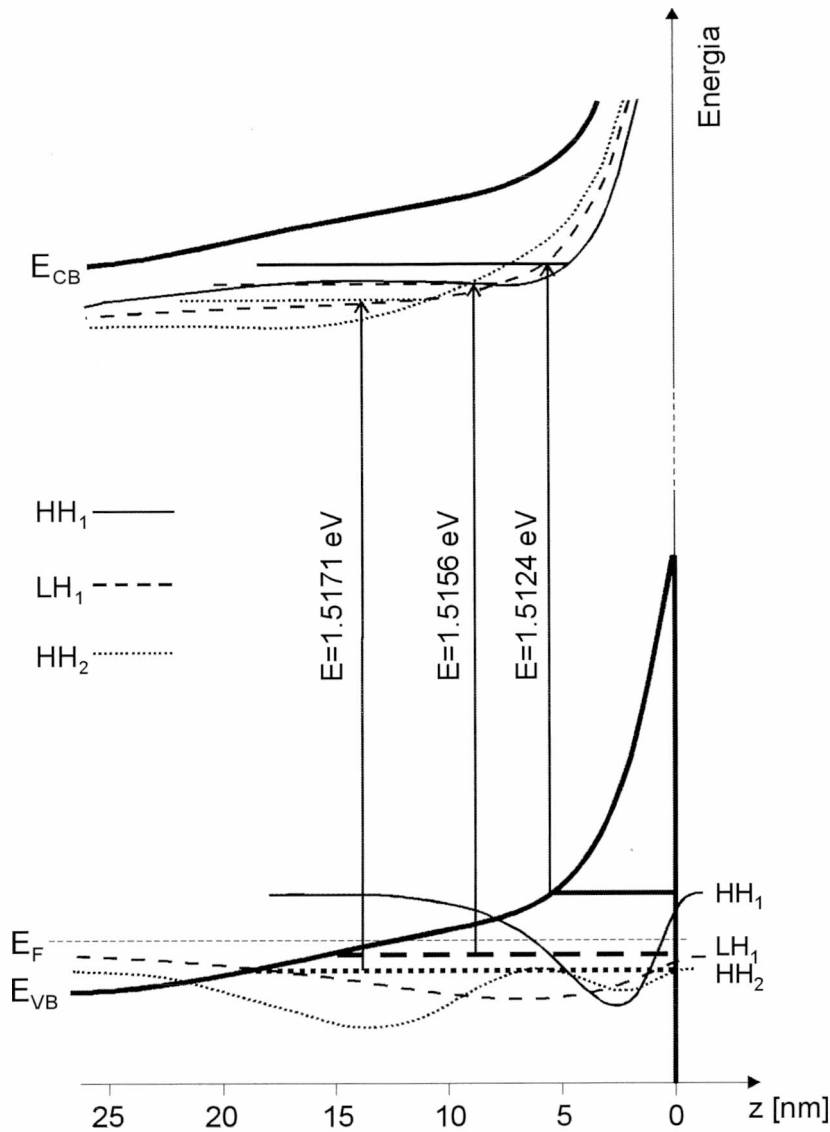
w którym składnik

$$V_{kul}(z_e) = -\frac{e}{\varepsilon} \int d^2 \mathbf{r}_\perp \int dz_h \frac{\varphi^2(r_\perp) f_h^2(z_h)}{\sqrt{r_\perp^2 + (z_e - z_h)^2}} \quad (5.9)$$

reprezentuje oddziaływanie kulombowskie elektronu z dziurą. Należy zauważyć, że potencjały $V_{kul}(z_e)$ i $V_e(z_e)$ mają przeciwstawny wpływ na ruch elektronu: pierwszy z nich lokalizuje elektron w pobliżu dziury, drugi natomiast odpycha go od złącza, rozrywając stan ekscytonowy. Przebieg wypadkowego potencjału

$$V_e^{eff}(z_e) = V_e(z_e) + V_{kul}(z_e), \quad (5.10)$$

obliczonego dla trzech najniższych podpasem dziurowych pokazany jest na rys. 5.12. Potencjał ten nie jest w stanie trwale związać elektronu, ale powoduje powstanie stanu kwazistacjonarnego elektronu i dziury, możliwego do zaobserwowania w eksperymencie optycznym. Dowodem na to mogą być wyniki opublikowane w pracy [79], w której badane były przejścia optyczne między kwazistacjonarnymi stanami dziurowymi i elektronowymi w tzw. stopniach kwantowych (strukturach zbudowanych z warstw AlGaAs o grubości kilkuset angstromów naniesionych na podłoże GaAs)



Rys. 5.12 Poziomy energetyczne w przyłączowej studni potencjału. Pokazane zostały przebiegi kwadratu funkcji falowych związanych z poszczególnymi poziomami. W paśmie przewodnictwa pokazano przebieg potencjału (5.10) dla każdego z poziomów dziurowych. Strzałkami zaznaczono przejścia ekscytonowe związane z poszczególnymi poziomami.

Aby obliczyć energie stanów kwazistacjonarnych elektronu, użyto metody opisanej w pracy [79]. Policzono numerycznie współczynnik odbicia w potencjale $V_e^{eff}(z_e)$ dla elektronu. W badanym obszarze energii ma on postać: $R(E) = e^{i\phi(E)}$ (całkowite odbicie), a energie stanów kwazistacjonarnych odpowiadają maksimum pochodnej $\frac{d\phi(E)}{dE}$ [80]. Dodając do tak obliczonych energii niskotemperaturową wartość przerwy wzbronionej GaAs (1.5192 eV) otrzymano energie przejść optycznych, których wartości podano w tab. 5.1.

Tab. 5.1 Obliczone energie przejść ekscytonowych związanych z trzema najniższymi poziomami dziurowymi w przyłączowej studni potencjału.

Stan dziurowy ekscytanu	Energia przejścia (obliczenia) [eV]	Energia przejścia (eksperyment) [eV]
HH ₁	1.5124	—
LH ₁	1.5156	1.5096
HH ₂	1.5171	1.5123

Energie dwóch przejść: LH₁ oraz HH₂ zgadzają się dość dobrze z energiami przejść obserwowanymi w PLE. Zwłaszcza różnica pomiędzy obliczonymi energiami przejść zgadza się z różnicą między obserwowanymi w widmie PLE liniami. Przejście z poziomu HH₁ nie powinno być obserwowalne eksperymentalnie ze względu na efekt zapelnienia przestrzeni fazowej [81]: obsadzenie pasma HH₁ wyklucza powstanie ekscytanu z dziurą pochodząca z tego podpasma. W niektórych jednak widmach zaobserwowano bardzo słabą, szeroką linię przesuniętą o ok. 3.5 meV w stosunku do linii A w stronę niskich energii. Wielkość tego przesunięcia jest zbliżona do obliczonej różnicy między przejściami ze stanów HH₁ i LH₁ wynoszącej 3.2 meV. Otrzymaną zgodność między wynikami obliczeń a rezultatami eksperymentalnymi można uznać za zaskakująco dobrą, zważywszy na uproszczenia stosowane w rachunkach. Nie uwzględniono w nich mianowicie poprawek wymiennie-korelacyjnych do energii podpasem dziurowych [29], które powinny zwiększyć te energie (przesunąć poziomy w stronę wierzchołka pasma) i w rezultacie zmniejszyć energie przejść optycznych. Aby poprawić dokładność rachunków należałoby ponadto uwzględnić efekt mieszania się stanów lekko- i ciężkodziurowych w heterozłączu (czyli opisać stany dziurowe przy użyciu modelu Luttingera [13] oraz uwzględnić różnice stałej dielektrycznej w obydwu materiałach. W pracy [82] pokazano, że czynniki te mają istotny wpływ na energie wiązania ekscytanu.

Fakt, że omawiane ekscytony są obserwowane tylko w widmie PLE, i to wyłącznie przy detekcji ustawionej na zboczu linii luminescencyjnej związanej z akceptorem

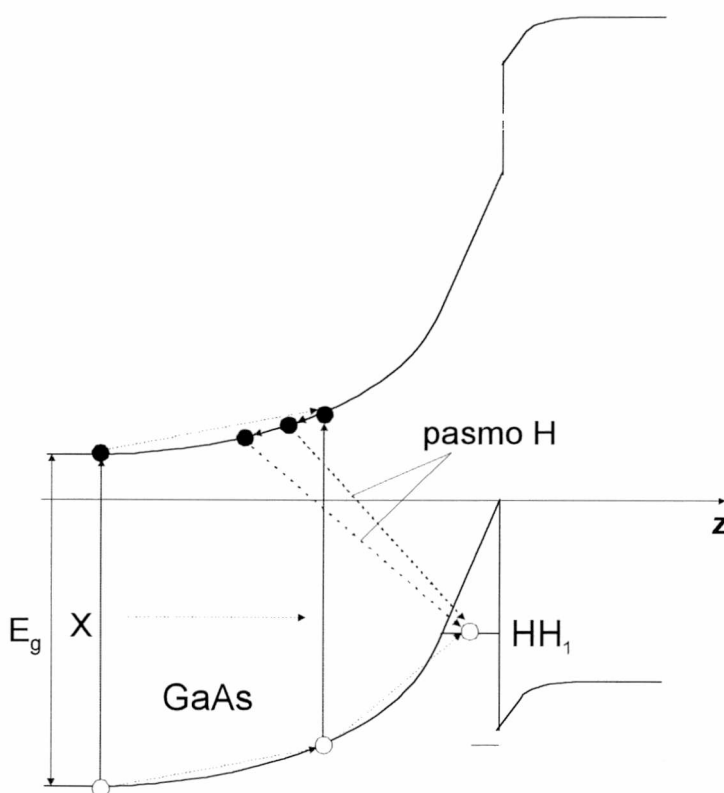
można wyjaśnić w następujący sposób. Ekscytony te powstają bardzo blisko złącza, gdzie działa silne pole elektryczne. Dziura wiąże elektron w sposób kwazistacjonarny, jednak nie jest w stanie związać go trwale. Elektron zatem tuneluje przez barierę potencjału (5.10) w stronę warstwy GaAs, zanim zdąży zrekombinować z dziurą związaną w studni przyłączowej. W obszarze płaskich pasm GaAs elektron może zrekombinować z dziurą związaną na akceptorze węglowym.

5.3.3 Pasma H jako rekombinacja ekscytonowa

Pomiary przeprowadzone w polu magnetycznym potwierdzają interpretację pasma H, jako linii związanej z rekombinacją elektronów 3D z pasma przewodnictwa GaAs i dziur 2D z pierwszego poziomu ciężkodziurowego HH_1 przyłączowej studni potencjału. Nie wyjaśniły one jednak, czy rekombinujące elektron i dziura związane są oddziaływaniem kulombowskim, czy też nie. Otwartą pozostaje też kwestia, jak daleko od złącza znajduje się rekombinujący elektron oraz w jaki sposób zostaje pobudzona para elektron-dziura. W analizie tego zagadnienia pomoże interpretacja widma PLE z rys. 5.5.

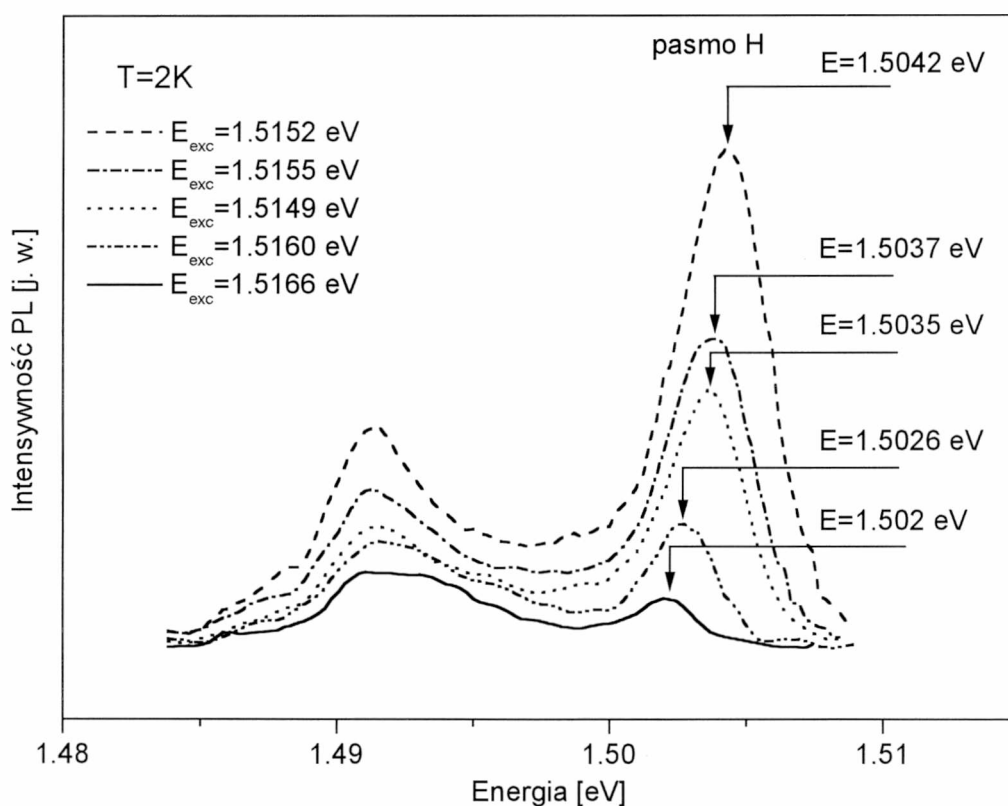
Ze tego widma wynika, że rekombinujące elektron i dziura wzbudzone są głównie przez swobodny ekscyton GaAs. Istnieją cztery możliwe procesy, które mogą wyjaśnić wzrost intensywności pasma H, gdy energia wiązki wzbudzającej równa jest energii ekscytonu swobodnego. W pierwszym z nich, wzbudzony zostaje ekscyton 3D w litym GaAs, w rejonie płaskich pasm, tzn. gdzie nie działa już pole elektryczne wywołane przez modulacyjne domieszkowanie złącza. Dziura tego ekscytonu zostaje przyciągana przez pole elektryczne w stronę złącza natomiast elektron pozostaje w litym GaAs, w dalszym ciągu jednak związany oddziaływaniem kulombowskim z dziurą. Drugi możliwy proces uwzględnia fakt, że wzbudzony w litym GaAs ekscyton 3D może dyfundować w kierunku złącza. W pobliżu złącza, zarówno na elektron jak i dziurę tworzące ekscyton zaczyna działać przyłączowe pole elektryczne. Dziura, podobnie jak w poprzednim przypadku, jest przyciągana w kierunku złącza, gdzie zostaje związana na poziomie HH_1 natomiast elektron jest odpychany w stronę GaAs. Trzecim możliwym procesem jest wzbudzenie ekscytonu GaAs bliżej złącza, w obszarze słabego pola przyłączowego. We wszystkich trzech powyższych przypadkach trójwymiarowy ekscyton GaAs ewoluuje w stronę ekscytonu o

wymiarowości 2.5, który rekombinuje w skośnym przejściu w przestrzeni rzeczywistej, w wyniku czego emituje promieniowanie o energii mniejszej niż przerwa energetyczna GaAs (rys. 5.13). Za dwoma ostatnimi przypadkami przemawia fakt, że obserwowana linia emisyjna jest względnie szeroka w porównaniu z szerokością linii związanych z rekombinacją ekscytonów GaAs. Efekt ten można wytłumaczyć tym, że w wyniku działania pola elektrycznego, elektrony mające wkład do rekombinacji znajdują się w różnych miejscach w przestrzeni, a tym samym mają różne energie. Biorąc pod uwagę małą szerokość obszaru warstwy GaAs, w której działa przyłączone pole elektryczne (pasma GaAs ‘wypłaszczają’ się w odległości ok. 300Å od złącza — rys.5.12) w porównaniu z grubością całej warstwy (1µm), można przypuszczać, że w eksperymencie obserwowana jest rekombinacja ekscytonów głównie wzbudzonych w obszarze płaskich pasm GaAs.



Rys. 5.13 Schemat mechanizmu rekombinacji promienistej obserwowanej w widmie PL jako pasmo H. Linia ciągła, zakończona strzałką oznacza wzbudzenie swobodnego ekscytonu X w warstwie GaAs. Dziura wzbudzonego ekscytonu zostaje zlokalizowana w kwazi-trójątej, przyłączeniowej studni potencjału. W wyniku działania odpychającego pola elektrycznego, elektrony mające wkład do rekombinacji (linie przerywane) mogą znajdować się w różnych miejscach w przestrzeni rzeczywistej.

Pod uwagę wzięto również czwarte możliwe wytłumaczenie wzrostu intensywności pasma H pobudzanego energią odpowiadającą swobodnemu ekscytonowi w GaAs. Taki efekt może być spowodowany wzrostem współczynnika absorpcji przy energii ekscytonu swobodnego GaAs, co zostało opisane m. in. przez Sturge'a w pracy [83]. Pasma H nie byłoby w tym przypadku wynikiem rekombinacji ekscytonowej, tylko rekombinacji pary: dziura 2D i elektron 3D, powstałej w wyniku rozerwania ekscytonu w polu przyzłączowym. Aby sprawdzić tą możliwość wykonano pomiary PL pobudzając próbkę energią równą energii ekscytonu swobodnego GaAs oraz trochę poniżej i powyżej tej energii. Zmierzone widma przedstawiono na rys. 5.14.



Rys. 5.14 Pasma H i linia związana z akceptorem węglowym w wyniku pobudzenia wiązką laserową o energii E_{exc} równej energii rekombinacji ekscytonu swobodnego GaAs ($E=1.5153\text{eV}$) oraz bliskiej tej energii.

Można zaobserwować, że intensywność pasma H zwiększa się bardzo gdy energia pobudzenia jest równa energii ekscytonu. Wzrost ten jest dużo większy niż dwudziestoprocentowy wzrost współczynnika absorpcji w GaAs przy energii ekscytonu swobodnego w porównaniu z jego minimalną wartością po

wysokoenergetycznej stronie, jak to jest podane w pracy [83]. Można również zauważyć, że stosunek intensywności pasma H do intensywności przejść związanych z akceptorem węglowym zmienia się ze zmianą energii pobudzania. Gdyby rezonansowy wzrost intensywności pasma H był spowodowany wzrostem współczynnika absorpcji, wówczas powyższy stosunek powinien pozostać taki sam w przypadku gdy energia pobudzania jest równa energii swobodnego ekscytynu lub trochę się od niej różni.

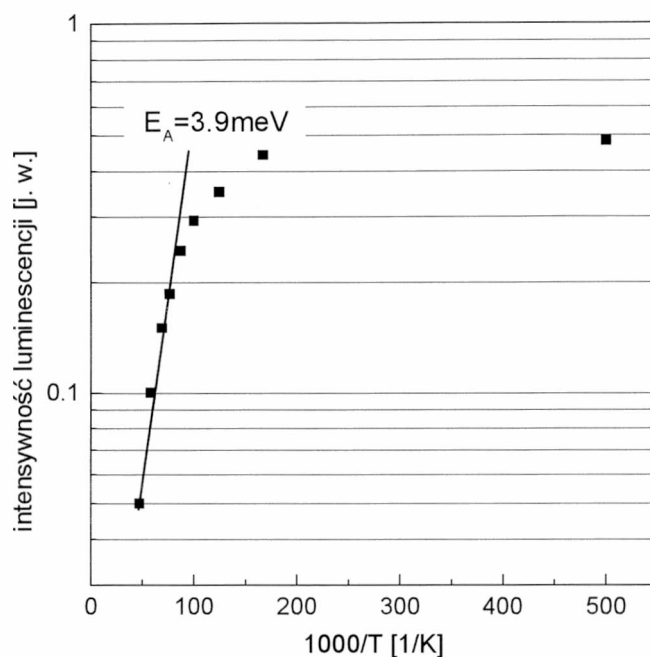
Inną cechą pasma H, którą można zaobserwować na rys. 5.14 jest jego przesunięcie się w stronę niższych energii, gdy energia pobudzania staje się różna od energii ekscytynu swobodnego. Pochodzenie tego efektu jest identyczne, jak przyczyna dużego przesunięcia energetycznego pasma H wraz ze wzrostem natężenia pobudzania, pokazanego na rysunku 5.3., i może być wyjaśnione w ramach prezentowanego modelu. Mianowicie, zarówno wzrost mocy wiązki pobudzającej luminescencję, jak i pobudzanie energią równą energii ekscytynu swobodnego, zwiększają ilość wzbudzanych par $e-h$. Wzrost koncentracji wzbudzonych nośników w pobliżu złącza (elektronów w paśmie przewodnictwa i dziur w paśmie walencyjnym) powoduje zmniejszenie zakrzywienia pasm przy złączu. W wyniku tego maleje przyłączone pole elektryczne, odpychające od złącza elektrony. Elektron rekombinujący promieniście z dziurą znajduje się wówczas bliżej złącza i pasmo H obserwowane jest przy większej energii.

Model opisujący pasmo H jako skośną, w przestrzeni rzeczywistej, rekombinację ekscytynu o wymiarowości 2.5 tworzonego przez dziurę 2D i elektron 3D może wyjaśnić również zależność temperaturową pasma H, obserwowaną na rys. 5.4. oraz rozbieżności między rezultatami pomiarów tej zależności przez różnych autorów. Można zauważyć na rys. 5.4., że pasmo H zanika w temperaturze ok. 20 K, podobnie jak pasmo H obserwowane przez *Yuana et al.* [66]. Z zależności spektralnie scałkowanego natężenia pasma H (I_H) od odwrotności temperatury wyznaczono, przy zastosowaniu relacji Arrheniusa

$$I_H \propto \exp(E_A / kT) \quad (5.11)$$

wartość energii aktywacji pasma H: $E_A = (3.9 \pm 0.5) \text{ meV}$ (rys. 5.15). Wyznaczona w podobny sposób przez Reynolds'a *et al.* [71] wartość aktywacji pasma H wynosiła

1.8 meV (obserwowane przez nich pasmo H zanika w temperaturze ok. 10 K). Autorzy pracy [71] przypisują ją energii wiązania ekscytynu rekombinującego, jako pasmo H. Jej mniejszą wartość, w porównaniu z wartością energii wiązania ekscytynu 3D w GaAs (4.1 meV), przypisują rozdzieleniu przestrzennemu elektronu i dziury tworzących ekscyton.



Rys. 5.15 Zależność scałkowanej spektralnie intensywności pasma H od odwrotności temperatury. Na rysunku podano wyznaczoną z zależności Arrheniusa (5.11) wartość energii aktywacji pasma H.

Wartość E_A otrzymana w wyniku badań opisanych w tej pracy jest co prawda większa niż podana w pracy [71] i, w granicach błędu, równa energii wiązania ekscytynu 3D, jednak nie zaprzecza to prezentowanemu modelowi. Wiadomo, że energia wiązania ekscytynu 2D jest większa, niż energia wiązania ekscytynu 3D^a. Z powodu wymiarowości 2.5 ekscytynu rekombinującego jako pasmo H, jego energia wiązania powinna być większa niż w przypadku ekscytynu 3D, jednak mniejsza niż w przypadku ekscytynu 2D. Rozseparowanie przestrzenne elektronu i dziury tworzących ekscyton, wskutek działania pola elektrycznego, powoduje jednak obniżenie energii wiązania ekscytynu. Bastard *et. al.* w pracy [84] podają, że w przypadku układu studni

^a *Ibidem*, Rozdz. 2., str. 34

GaAs-GaSb (heterostruktura typu II^b) rozdzielanie przestrzenne elektronów i dziur tworzących ekscyton powoduje obniżenie energii wiązania ekscytonu cztery razy. Przeciwnie działanie obu efektów, tzn. zwiększenie energii wiązania ekscytonu o wymiarowości 2.5 w stosunku do ekscytonu 3D oraz obniżenie energii wiązania ekscytonu w wyniku rozdzielania przestrzennego elektronu i dziury, prowadzi do uzyskiwania różnych wartości energii aktywacji E_A . Spowodowane jest to tym, iż badane struktury mogą różnić się grubością warstw, koncentracją nośników w złączu a co za tym idzie wielkością przyłączowego pola elektrycznego, w wyniku czego różny może być całkowity wpływ opisanych wyżej efektów na energię wiązania ekscytonu.

Jak można zauważyć na rys. 5.5, w widmie PLE obserwuje się również słabą linię przy energii odpowiadającej położeniu energetycznemu pasma H w widmie PL, o której do tej pory nic nie powiedziano. Linię tę można zinterpretować jako odpowiadającą przejściu elektronu z poziomu HH_2 do pasma przewodnictwa GaAs. Ponieważ funkcja falowa związana z poziomem HH_2 wnika dość głęboko w barierę tworzoną przez zakrzywione pasmo walencyjne warstwy aktywnej GaAs (rys. 5. 12), możliwe jest przejście elektronu z tego poziomu do pasma przewodnictwa GaAs w wyniku absorpcji fotonu o podanej na rys.5.5 energii.

Podsumowując, można stwierdzić, że pasmo H obserwowane w niskotemperaturowym widmie PL złącza $Al_{0.5}Ga_{0.5}As/GaAs$ jest wynikiem rekombinacji ekscytonu o wymiarowości 2.5 tworzonym przez dziurę z poziomu HH_1 przyłączowej studni potencjału oraz elektron 3D z pasma przewodnictwa GaAs. Rekombinujący ekscyton powstaje w wyniku wzbudzenia swobodnego ekscytonu GaAs w obszarze płaskich pasm. Ekscyton ten pod dyktando w kierunku złącza, gdzie pod wpływem pola elektrycznego ewoluuje w kierunku ekscytonu o wymiarowości 2.5. Ekscyton ten rekombinuje promieniście, zanim zostanie rozerwany przez przyłączowe pole elektryczne. W celu dokładniejszej interpretacji ewolucji ekscytonu 3D w ekscyton o wymiarowości 2.5 należałoby przeprowadzić pomiar rozdzielonych w czasie widm PL. Dotychczas opublikowane rezultaty takich badań [70], pokazują, że w miarę upływu czasu od momentu pobudzenia, emisja przesuwana jest w kierunku niskich energii: kilka nanosekund od momentu pobudzenia emisja obserwowana jest

^b *Ibidem*, Rozdz. 1, str. 20

przy energii zbliżonej do energii rekombinacji swobodnego ekscytynu, natomiast w ciągu mikrosekundy przesuwa się o ok. 15 meV w dół zakresu energetycznego [74]. Wydaje się to potwierdzać opisany powyżej model.

5.4 Wnioski końcowe

Przeprowadzone badania wykazały, że za pomocą spektroskopii luminescencyjnej można obserwować dwa ekscytonowe efekty związane ze pojedynczym heterozłączeniem półprzewodnikowym $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$. Pierwszy efekt związany jest z obecnością pasma H w niskotemperaturowym widmie PL, natomiast drugi dotyczy ekscytonów powierzchniowych obserwowanych w widmie PLE, przy detekcji na linii fotoluminescencyjnej związanej z akceptorem węglowym. Oba efekty związane są z właściwościami dwuwymiarowego gazu dziur 2DHG zlokalizowanego w przyłączowej, kwazi-trójkątnej studni potencjału. Natura ekscytonów odpowiedzialnych za każdy z obserwowanych efektów jest jednak inna. Ekscyton, którego rekombinacja jest obserwowana w widmie PL, jako pasmo H, jest ekscytonem o wymiarowości 2.5 powstałym ze swobodnego, trójwymiarowego ekscytynu GaAs, który wzbudzony zostaje daleko od złącza. Staje się on ekscytonem o wymiarowości 2.5 gdy dziura zostaje zlokalizowana w przyłączowej studni potencjału. Ekscytony obserwowane w widmie PLE powstają w samym złączu, w obszarze silnego pola elektrycznego. Wzbudzone zostają jako ekscytony o wymiarowości 2.5, w których elektron jest lokalizowany przez dziurę znajdującą się na jednym z poziomów energetycznych przyłączowej studni potencjału. Ekscyton ten zostaje rozerwany przez pole, zanim zdąży zrekombinować, i dlatego nie jest obserwowany w widmie fotoluminescencji.

PODSUMOWANIE

W niniejszej rozprawie przedstawiono wyniki badań fotoluminescencji (PL) warstw epitaksjalnych GaAs otrzymanych różnymi metodami oraz badań fotoluminescencji i spektroskopii pobudzania luminescencji (PLE) struktury $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ przeprowadzonych na układzie pomiarowym uruchomionym w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej.

W *Rozdziale 1* przedstawiono podstawowe właściwości materiałów półprzewodnikowych III–V, ze szczególnym uwzględnieniem ich struktury pasmowej. Opisano podstawowe typy układów kwantowych powstałych w oparciu o materiały III–V, oraz krótko omówiono ich zastosowanie we współczesnej technologii. Główny nacisk położono na własności GaAs, związku trójskładnikowego $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, oraz układów $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, jako podstawowych materiałów, na których przeprowadzone zostały badania opisane w niniejszej pracy.

W *Rozdziale 2* omówiono metody pomiarowe stosowane w przeprowadzonych badaniach, tj. fotoluminescencję oraz spektroskopię pobudzania luminescencji, wykonywane również przy poddawaniu próbki działaniu zewnętrznego pola magnetycznego. Przedstawiono podstawowe typy przejść promienistych obserwowanych w widmach luminescencyjnych materiałów III–V oraz struktur kwantowych otrzymywanych z tych związków. Szczegółowo opisano układ pomiarowy, na którym przeprowadzono wszystkie badania.

Część eksperymentalną można podzielić na dwie tematyczne części. Pierwsza z nich, obejmująca *Rozdział 3* i *Rozdział 4*, dotyczy fotoluminescencji pojedynczych warstw epitaksjalnych GaAs/GaAs otrzymywanych różnymi metodami. W *Rozdziale 3* przedstawiono wyniki pomiarów fotoluminescencji warstw GaAs otrzymanych metodą MOVPE. Przedyskutowano pojawienie się dwóch interesujących linii w niskotemperaturowym w widmie fotoluminescencyjnym. Na podstawie przeprowadzonych badań zmodyfikowano prezentowaną w literaturze interpretację linii obserwowanej przy energii $E=1.408$ eV, oraz opisano linię występującą przy energii $E=1.514$ eV, jako niezidentyfikowaną, nie obserwowaną dotąd linię. Badania wykazały, że linia widoczna przy energii $E=1.408$ eV jest związana nie tylko z

kompleksem defektów punktowych $\text{Si}_{\text{As}}-\text{V}_{\text{As}}$ lecz również z kompleksem defektów $\text{C}_{\text{As}}-\text{V}_{\text{As}}$. Nie udało się w pełni zinterpretować linii obserwowanej przy energii $E=1.514$ eV. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań wykluczono jednak jej interpretację jako repliki fononowej linii związanej z przejściem donor–akceptor węglowy.

Rozdział 4 zawiera wyniki niskotemperaturowych pomiarów luminescencji serii warstw GaAs otrzymanych metodą LPE z roztworu zawierającego Ga i Bi. Warstwy różniły się między sobą tylko jednym parametrem technologicznym, którym była procentowa zawartość bizmutu w wyjściowym roztworze. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono duży wpływ tego parametru na wbudowywanie się zanieczyszczeń w powstały materiał, przy czym o stopniu tego wpływu decyduje rodzaj niepożądanego domieszki (jaki pierwiastek jest domieszką) oraz rodzaj defektu punktowego jaki tworzy domieszka w sieci krystalicznej. Wnioski wyciągnięto analizując widma luminescencyjne badanych próbek, a ściślej mówiąc, badając wpływ zmienianego parametru technologicznego przede wszystkim na intensywność linii PL odpowiadającej rekombinacji ekscytonów związanych oraz linii związanej z kompleksem defektów punktowych w GaAs.

Druga część eksperymentalna dotyczyła fotoluminescencji heterostruktury z pojedynczym złączem $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ domieszkowanym atomami berylu na typ *p*.. Przeprowadzone badania (zależność temperaturowa luminescencji, pomiary magnetoluminescencji w konfiguracji Voigta i Faradaya, oraz pomiary PLE) wykazały, że:

- obserwowane w luminescencji pasmo H odpowiada rekombinacji promienistej dziur związanych na pierwszym poziomie przyłączonej studni kwantowej z elektronami z pasma przewodnictwa GaAs;
- rekombinujące nośniki związane są ze sobą oddziaływaniem kulombowskim, przy czym tworzonemu przez nie ekscytonowi można przypisać wymiarowość 2.5.

Poza efektem ekscytonowym związanym z obecnością pasma H w niskotemperaturowym widmie PL, za pomocą spektroskopii luminescencyjnej zaobserwowano drugi efekt związany z ekscytonami o wymiarowości 2.5 w złączu $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$. Przejawia się on występowaniem dwóch linii w widmie

pobudzania fotoluminescencji otrzymanym w wyniku detekcji dla energii odpowiadającej linii PL związanej z akceptorem węglowym. W dostępnej literaturze nie znaleziono informacji o obserwacji podobnych linii przez innych badaczy. Zaobserwowane linie powiązano z rekombinacją ekscytonów zwanych w niniejszej pracy powierzchniowymi, związanymi z dwoma wyższymi energetycznie poziomami przyłączonej studni potencjału.

Należy podkreślić, że natura ekscytonów odpowiedzialnych za omówione wyżej efekty jest jednak różna:

- ekscytony, których rekombinacja obserwowana jest jako pasmo H w widmach PL, są ekscytonami powstałymi ze swobodnego ekscytonu GaAs o charakterze trójwymiarowym wzbudzonego daleko od złącza; wymiarowość 2.5 zyskuje on dopiero wówczas, gdy dziura zostanie zlokalizowana w przyłączonej studni potencjału;
- ekscytony powierzchniowe wzbudzone zostają w samym złączu, w obszarze silnego przyłączonego pola elektrycznego; zostają one wzbudzone jako ekscytony o wymiarowości 2.5, w których elektron jest lokalizowany przez dziurę znajdującą się na jednym z poziomów energetycznych przyłączonej studni potencjału; ekscyton ten zostaje rozerwany przez pole zanim zdąży zrekombinować i dlatego nie jest obserwowany w widmie PL.

LITERATURA

1. J. Bardeen, W. H. Brattain, *Phys. Rev.* **74**, 230 (1948)
2. Np. H. Morkoc, H. Unlu, *Applications of Multiquantum Wells, Selective Doping, and Superlattices*, w serii *Semiconductors and Semimetals*, ed. R. K. Willardson i A. C. Beer, vol. **24**, Academic, London, 1987
3. S. Nakamura, G. Fasol, *The blue laser diodes. GaN based Light Emitters and Lasers*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1997
4. R. Dingle, W. Wiegman, C. H. Henry, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 827 (1974)
5. R. C. Miller, D. A. Kleinman, W. A. Nordland, A. C. Gossard, *Phys. Rev. B* **22**, 863 (1980)
6. C. Weisbuch, R. C. Miller, R. Dingle, A. C. Gossard, W. Wiegmann, *Solid State Comm.* **37**, 219 (1981)
7. M. Ciorga, J. Misiewicz, M. Tłaczała, M. Panek, E. Veje, *J. of Lumin* **72-74**, 650 (1997)
8. M. Ciorga, L. Bryja, J. Misiewicz, R. Paszkiewicz, M. Panek, B. Paszkiewicz, M. Tłaczała, *Adv. Mat. for Opt. and El.* **8**, 9 (1998)
9. M. Ciorga, L. Bryja, J. Misiewicz, O. P. Hansen, *Vacuum* **50**, 195 (1998)
10. M. Ciorga, L. Bryja, J. Misiewicz, O. P. Hansen, przyjęte do druku w *Thin Solid Films*
11. Np. N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Fizyka Ciała Stałego*, PWN, Warszawa 1986
12. E. O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids* **1**, 249 (1957)
13. J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* **102**, 1030 (1956)
14. G. Dresselhaus, A. F. Kip, C. Kittel, *Phys. Rev.* **98**, 368 (1955)
15. L. Pavesi, M. Guzzi, *J. Appl. Phys.* **75**, 4779 (1994)
16. Np. I. M. Tsidilkowskii, *Elektrony i dziury w półprzewodnikach*, PWN, Warszawa 1976
17. A. Petrou, B. D. McCombe, *Magnetospectroscopy of Confined Semiconductor Systems*, w *Landau Level Spectroscopy*, ed. G. Landwehr i E. I Rashba, Elsevier Science Publisher, 1991
18. S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **58**, R1 (1985)

19. G. Bastard, *Wave Mechanics Aplied to Semiconductors Heterostructures*, Les Editions de Physique, Paris, 1992
20. D. J. Ben-Daniel, C. B. Duke, *Phys. Rev.* **152**, 683 (1966)
21. T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 1519 (1985)
22. M. Altarelli, U. Ekenberg, A. Fasolino, *Phys. Rev. B* **32**, 5138, (1985)
23. D. A. Broido, L. J. Sham, *Phys. Rev. B*, **31** (1984)
24. E. Bangert, G. Landwehr, *Superlattices and Microstructures* **1**, 363 (1985)
25. G. D. Sanders, Y. C. Chang, *Phys. Rev. B* **31**, 6892 (1985)
26. H. L. Störmer, R. Dingle, A. C. Gossard, W. Wiegmann, M. D. Sturge, *Sol. State Commun.* **29**, 705, (1979)
27. I. V. Kukushkin, K. v. Klitzing, K. Ploog, *Phys. Rev. B* **40**, 7788 (1989)
28. O. V. Volkov, V. E. Zhitomirskii, I. V. Kukushkin, W. Dietsche, K. v. Klitzing, A. Fisher, K. Eberl, *Phys. Rev. B* **56**, 7541 (1997)
29. F. Stern, S. Das Sarma, *Phys. Rev. B* **30**, 840 (1984)
30. T. Ando, *J. Phys. Soc. Japan* **51**, 3893 (1982)
31. J. M. Worlock, A. C. Maciel, A. Petrou, C. H. Perry, R. L. Aggarwal, M. Smith, A. C. Gossard, W. Wiegmann, *Surf. Sci.* **142**, 323 (1984)
32. M. Kemerink, P. M. M. Thomassen, P. M. Koenraad, P. A. Bobbert, J. C. Henning, J. H. Wolter, *Phys. Rev. B*, **58**, 1424, (1997)
33. K. P. Martin, R. J. Higgins, J. J. L. Rascol, H. M. Yoo, J. R. Arthur, *Surf. Sci.* **196**, 323 (1988)
34. Peter Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors. Physics and Materials Properties*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1996
35. J. Pankove, *Zjawiska optyczne w półprzewodnikach*, Wyd. Nauk.-Tech., Warszawa 1974
36. F. Askary, P. Y. Yu, *Sol. St. Commun.* **47**, 241 (1983)
37. N. Peyghambarian, S. W. Koch, A. Mysyrowicz, *Introduction To Semiconductor Optics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1993
38. D. C. Rogers, J. Singleton, R. J. Nicholas, C. T. Foxon, K. Woodbridge, *Phys. Rev. B* **34**, 4002 (1986)

39. D. Bimberg, J. Christen, A. Steckenborn, G. Weimann, W. Schlapp,
J. of Lumin. **30**, 562 (1985)
40. P. Dawson, G. Duggan, H. L. Ralph, K. Woodbridge, *Phys. Rev. B* **28**, 7381 (1983)
41. P. Voisin, C. Delalande, L. L. Chang, A. Segmuller, C. A. Chang, L. Esaki,
Phys. Rev. B **30**, 2276 (1984)
42. J. Y. Marzin, M. N. Charase, B. Sermage, *Phys. Rev. B* **31** 8298 (1985)
43. R. C. Miller, A. C. Gossard, W. T. Tsang, O. Munteanu,
Phys. Rev. B **25**, 3871 (1982)
44. R. P. Seisyan, B. P. Zakharchena, *Interband Magneto-optics of Semiconductors as
Diamagnetic Exciton Spectroscopy*, w *Landau Level Spectroscopy*,
ed. G. Landwehr i E. I. Rashba , Elsevier Science Publisher, 1991
45. U. Ekenberg, M. Altarelli, *Phys. Rev. B* **32**, 3712 (1985)
46. T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 1528 (1985)
47. H. L. Störmer, A. M. Chang, Z. Schlesinger, D. C. Tsui, A. C. Gossard,
W. Wiegmann, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 126 (1983)
48. W. Ossau, E. Bangert, G. Weimann, *Sol. St. Commun.* **64**, 711 (1987)
49. E. Veje, w *Proc. of 14th Nordic Semiconductor Meeting*, str. 29, ed. O. Hansen
Århus University Press, Århus 1990
50. J. I. Uchanov, *Opticzeskije swojstwa poluprovodnikov*,
Izdatelstwo Nauka, Moskwa 1977
51. Z. Gumieny, J. Misiewicz, *Optica Applicata* **XII**, 37 (1982)
52. K. C. Shin, M. H. Kwark, M. H. Choi, M. H. Oh, Y. U. Tak,
J. Appl. Phys. **65**, 736 (1989)
53. N. V. Ganina, V. V. Ufimtsev, V. I. Fistul, *Pis. Zh. Tekh. Fiz.* **8**, 620 (1982)
54. Yu. F. Biryulin, Z. V. Vorobeva, V. G. Golubev, L. V. Golubev, V. I. Ivanov-
Omskii, S. V. Novikov, A. V. Osutin, I. G. Savelev, V. V. Chaldyshev,
Y. V. Schmartsev, O. V. Yaroshevich, *Fiz. Tekh. Poluprov.* **21**, 2201 (1987)
55. N. A. Yakusheva, K. S. Zhuravlev, S. I. Chikichev, O. A. Shegaj,
Cryst. Res. Technol. **24**, 235 (1988)
56. Z. Helak, R. Korbutowicz, M. Panek, R. Paszkiewicz, M. Tłaczała,
J. Cryst. Growth **115**, 294 (1991)

57. Z. H. Lu, M. C. Hanna, D. M. Szmyd, E. G. Oh, A. Majerfeld,
Appl. Phys. Lett. **56**, 177 (1990)
58. M. Panek, R. Paszkiewicz, M. Tłaczała, B. Paszkiewicz, J. Kozłowski,
S. V. Novikov, V. V. Tschaldyshev *Proc. SPIE* **2397**, 661 (1995)
59. P. Gladkov, E. Monova, J. Weber, *J. Appl. Phys.* **74**, 5020 (1993)
60. H. L. Störmer, W. T. Tsang, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 685 (1980)
61. H. L. Störmer, A. C. Gossard, W. Wiegmann, R. Blondel, K. Baldwin,
Appl. Phys. Lett. **44**, 139 (1984)
62. J. P. Eisenstein, H. L. Störmer, V. Narayanamurti, A. C. Gossard, W. Wiegmann,
Phys. Rev. Lett. **53**, 2579 (1984)
63. H. L. Störmer, K. Baldwin, A. C. Gossard, W. Wiegmann,
Appl. Phys. Lett. **44**, 1062 (1984)
64. I. V. Kukushkin, K. V. Klitzing, K. Ploog, *Phys. Rev. B*, **37**, 8509 (1988)
65. Y. R. Yuan, K. Mohammed, M. A. A. Pudensi, J. L. Merz,
Appl. Phys. Lett. **45**, 739 (1984)
66. Y. R. Yuan, M. A. A. Pudensi, G. A. Vawter, J. L. Merz,
J. Appl. Phys. **58**, 397 (1985)
67. P. S. Kopev, V. P. Kochereshko, I. N. Uraltsev, A. L. Efros, D. R. Yakovlev
J. of Lumin. **40-41**, 747 (1988)
68. Q. X. Zhao, J. P. Bergman, P. O. Holtz, B. Monemar, C. Hallin, M. Sundaram,
J. L. Merz, A. C. Gossard, *Sem. Sc. Technol.* **5**, 884 (1990)
69. Q. X. Zhao, Y. Fu, P. O. Holtz, B. Monemar, J. P. Bergman, K. A. Chao,
M. Sundaram, J. L. Merz, A. C. Gossard, *Phys. Rev. B* **43**, 5035 (1991)
70. J. P. Bergman, Q. X. Zhao, P. O. Holtz, B. Monemar, M. Sundaram, J. L. Merz,
A. C. Gossard, *Sem. Phys. Rev. B.* **43**, 4771 (1991)
71. D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, P. W. Yu, K. Evans, C. E. Stutz,
L. Radomsky, *Phys. Rev. B* **50**, 7461 (1994)
72. D. Y. Kim, T. W. Kang, T. W. Kim, *Thin Solid Films* **261**, 168 (1995)
73. G. D. Gilliland, D. J. Wolford, G. A. Northop, T. F. Kuech, J. A. Bradley
Phys. Rev. B **43**, 14251 (1991)

- 74. G. D. Gilliland, D. J. Welford, T. F. Kuech, J. A. Bradley,
Phys. Rev. B **49**, 8113 (1994)
- 75. M. Ciorga, M. Kubisa, L. Bryja, J. Misiewicz, O. P. Hansen, praca w
przygotowaniu
- 76. O. P. Hansen, J. S. Olsen, W. Kraak, B. Saffian, N. Ya. Minina, A. M. Savin
Phys. Rev. B **54**, 1533 (1996)
- 77. F. Ancilotto, A. Fasolino, J. C. Maan, *Phys. Rev. B* **38**, 1788 (1988)
- 78. I. Galbraith, *Phys. Rev. B* **45**, 6950 (1992)
- 79. H. Shen, F. H. Pollak, R. Tsu, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 13 (1990)
- 80. E. P. Wigner, *Phys. Rev.* **98**, 145 (1955)
- 81. D. A. Kleinman, *Phys. Rev. B* **32**, 3766 (1985)
- 82. L. C. Andreani, A. Pasquarello, *Phys. Rev. B*, **42**, 8928, (1990)
- 83. M. D. Struge, *Phys. Rev.* **127**, 768 (1962)
- 84. G. Bastard, E. E. Mendez, L. L. Chang, L. Esaki, *Phys. Rev. B* **26**, 1974 (1982)

Spis publikacji autora rozprawy

1. *M. Ciorga, J. Misiewicz, M. Tłaczała, M. Panek, E. Veje 'New lines observed in photoluminescence from GaAs grown by MOCVD', *J. of Lumin.* **72-74**, 650 (1997)
2. J. Misiewicz, M. Ciorga, G. Sęk, L. Bryja, D. Radziejewicz, R. Korbutowicz, M. Panek, M. Tłaczała, 'Photoreflectance and photoluminescence of InGaAs/GaAs structures, *Proc. of SPIE*, **3179**, 125 (1997)
3. *M. Ciorga, J. Misiewicz, M. Tłaczała, M. Panek, E. Veje, 'Observation of new lines in photoluminescence from MOCVD grown GaAs', *Proc. of SPIE*, **3179**, 133 (1997)
4. L. Bryja, M. Ciorga, J. Misiewicz, P. Becla, 'Photoluminescence of $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Se}_{0,3}\text{Te}_{0,7}$ in magnetic field.' *Proc. of SPIE*, **3178**, 266 (1997)
5. *M. Ciorga, L. Bryja, J. Misiewicz, R. Paszkiewicz, M. Panek, B. Paszkiewicz, M. Tłaczała, 'Photoluminescence of GaAs grown by liquid phase epitaxy from Bi solution', *Adv. Mat. for Opt. and El.* **8**, 9 (1998)
6. *M. Ciorga, L. Bryja, J. Misiewicz, O. P. Hansen, 'Two dimensional hole gas in AlGaAs/GaAs structures in magnetic field', *Vacuum*, **50**, 195 (1998)
7. L. Bryja, K. Jezierski, A. Bohdziewicz, M. Ciorga, J. Misiewicz, 'Temperature dependance of energy gap of amorphous thin films of Zn_3P_2 ', *Vacuum*, **50**, 5 (1998)
8. L. Bryja, M. Ciorga, A. Bohdziewicz, K. Jezierski, J. Misiewicz, 'Polycrystallisation of amorphous thin films of Zn_3P_2 ', *Vacuum*, **50**, 97 (1998)
9. L. Bryja, M. Ciorga, A. Bohdziewicz, J. Misiewicz, P. Becla, 'Photoluminescence of Quaternary (CdTe):Mn Based Semimagnetic Semiconductors.', *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **152**, 477 (1998)
10. L. Bryja, M. Ciorga, J. Misiewicz, A. Stachow-Wójcik, P. Sawka, P. Becla 'Exchange Integrals of (CdTe):Mn Based Semimagnetic Semiconductors.', *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **152**, 869 (1998)

11. G. Sęk, M. Ciorga, J. Misiewicz, D. Radziejewicz, R. Korbutowicz, M. Panek, M. Tłaczała, 'Optical Investigations of Strained InGaAs Quantum Wells', *Adv. Mat. for Opt. and El.*, **7**, 307 (1998)
12. M. Ciorga, L. Bryja, J. Misiewicz, R. Paszkiewicz, R. Korbutowicz, M. Panek, B. Paszkiewicz, M. Tłaczała, 'The influence of MOCVD process scheme on the optical properties of GaN layers.', *Materials Sc. and Eng. B*, w druku
13. *M. Ciorga, L. Bryja, J. Misiewicz, O. P. Hansen, 'Magnetoluminescence measurements of two-dimensional hole gas.', *Thin Solid Films*, w druku
14. M. Ciorga, K. Jezierski, L. Bryja, J. Misiewicz, R. Paszkiewicz, R. Korbutowicz, M. Panek, B. Paszkiewicz, M. Tłaczała, 'Optical studies of GaN', *Proc. of SPIE*, w druku
15. L. Bryja, M. Ciorga, K. Jezierski, A. Bohdziewicz, J. Misiewicz, 'Optical studies of amorphous and polycrystalline Zn₃P₂', *Proc. of SPIE*, w druku

*Zaznaczono publikacje wchodzące w skład rozprawy.

