

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Sandra
STANIONYTĖ

Optoelektronikos prietaisams skirtų
 $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių auginimas
molekulinių pluoštų epitaksijos būdu

DAKTARO DISERTACIJA

Technologijos mokslai,
Medžiagų inžinerija 08T

VILNIUS 2019

Disertacija rengta 2014–2018 metais Fizinių ir technologijos mokslų centre.
Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba:
Stipendija – DOK-15412, DOK-16088, DOK-17158, P-DAP-18156,
Parama išvykoms – DOC-16066, P-DOC-17-143,
Projektai – MIP-058/2014, P-MIP-17-25.

Mokslinis vadovas:

dr. Vaidas Pačebutas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

Gynimo taryba:

Pirmininkas – **prof. dr. Kęstutis Arlauskas** (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

Nariai:

doc. dr. Ramūnas Aleksiejūnas (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T),

dr. Jan Devenson (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P),

doc. dr. Asta Guobienė (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T),

prof. dr. Nerija Žurauskienė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2019 m. vasario mėn. 14 d. 14 val. Nacionalinio fizinių ir technologijos mokslų centro A101 auditorijoje.

Adresas: Saulėtekio al. 3, LT-10257, Vilnius, Lietuva.

Disertaciją galima peržiūrėti Fizinių ir technologijos mokslų centro, Vilniaus universiteto bibliotekose ir Vilniaus universiteto interneto svetainėje adresu:
<https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Sandra
STANIONYTĖ

Growth of $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers by molecular beam epitaxy for optoelectronic applications

DOCTORAL DISSERTATION

Technological sciences,
Materials Engineering 08T

VILNIUS 2019

This dissertation was written between 2014 and 2019 in Center for Physical Sciences and Technology.

The research was supported by Research Council of Lithuania.

Grants – DOK-15412, DOK-16088, DOK-17158, P-DAP-18156,

Mobility funding – DOC-16066, P-DOC-17-143,

Projects – MIP-058/2014, P-MIP-17-25.

Academic supervisor:

dr. Vaidas Pačebutas (Center for Physical Sciences and Technology, Technological Sciences, Materials Engineering – 08T).

Dissertation Defence Panel:

Chairman – **prof. dr. Kęstutis Arlauskas** (Vilnius University, Technological Sciences, Materials Engineering – 08T).

Members:

doc. dr. Ramūnas Aleksiejūnas (Vilnius University, Technological Sciences, Materials Engineering – 08T),

dr. Jan Devenson (Center for Physical Sciences and Technology, Physical sciences, Physics – 02P),

doc. dr. Asta Guobienė (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Materials Engineering – 08T),

prof. dr. Nerija Žurauskienė (Center for Physical Sciences and Technology, Technological Sciences, Materials Engineering – 08T).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 2 p. m. on 14th February, 2019 in auditorium A101 of the Center for Physical Sciences and Technology.

Address: Saulėtekio av. 3, LT-10257, Vilnius, Lithuania.

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

PADĖKA

Doktorantūros studijų metais ir rašant šią disertaciją įvairiomis aplinkybėmis teko susidurti su nemažai žmonių, kurie vienaip ar kitaip padėjo man siekti tikslo. Norėčiau jiems nuoširdžiai padėkoti.

Mamai, kad įskiepijo teisingas gyvenimo vertybes ir „sužvejojo“ pabėgusius kablelius bei raides disertacijoje. Martynui, kad kantriai palaikė visais studijų metais ir visą laiką optimistiškai vertino disertacijos rašymo progresą.

Renatai – už nuostabius patarimus moksliniais bei stilistikos klausimais, Arūnui – už visada vertingas pastabas ir atsakymus bei, žinoma, doktorantūros vadovui Vaidui už visokeriopą pagalbą visais doktorantūros studijų metais. Ievai ir Evelinai – už darbingą aplinką kabinete; Simonai ir Algirdui – už klausimus, verčiančius pamąstyti; Andriui, Ignui ir Ramūnui – už sudėtingų dalykų paprastus paaiškinimus; Andriui, Andrejui, Andžėjui, Broniui ir Virgiui – už matavimus, Janui – už įkvėpimą ir visiems kitiems nepaminėtiems Optoelektronikos skyriaus kolegoms – už tai, kad matavo, analizavo, kantriai aiškino, dalinosi idėjomis ir patarimais.

Remigijui – už dalinimąsi mokslinė patirtimi ir Violetai – už lietuvių kalbos patarimus, Algiui – už gražias nuotraukas ir Aušrai – už moralinę palaikymą, Vidui, Vitalijai, Raimondui, Taurui, Giedriui, Arnui ir Audriui – už motyvaciją bei visiems Medžiagų struktūrinės analizės skyriaus kolegoms už malonią darbo aplinką ir palaikymą.

Tadui ir jo kolegoms – už visas mokslines diskusijas struktūrinės analizės (ir ne tik) temomis, kurios privertė nemažai dalykų permąstyti iš naujo ir paskatino domėtis dar daugiau.

Draugams, kurie dalindamiesi savo patirtimi prie kavos/arbatos puodelio padėjo judėti tikslo link.

SUTRUMPINIMAI / ABBREVIATIONS

AFM	atominės jėgos mikroskopija, angl. <i>atomic force microscopy</i>
BEP(R)	pluošto ekvivalentinis slėgis (slėgių santykis), angl. <i>beam equivalent pressure (ratio)</i>
EDX	energinės dispersijos Rentgeno spindulių spektroskopija, angl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
E_g	draustinių energijų tarpas
HR-XRD	didelės skyros Rentgeno spindulių difraktometrija, angl. <i>high resolution X-Ray diffraction</i>
IR	infraraudonoji spinduliuotė arba infraraudonasis diapazonas
MBE	molekulinių pluoštų epitaksija, angl. <i>molecular beam epitaxy</i>
MIR	vidurinis IR, angl. <i>mid-infrared</i>
MOCVD	metaloorganinių junginių nusodinimas iš garų fazės, angl. <i>metal-organic chemical vapor deposition</i>
OPA	optinis parametrinis stiprintuvas, angl. <i>optical parametric amplifier</i>
PCA	fotolaidi antena, angl. <i>photo-conductive antenna</i>
PL	fotoluminescencija
QW	kvantinė duobė, angl. <i>quantum well</i>
PR	fotomoduliuotas atspindys
RHEED	didelės energijos atspindėtų elektronų difrakcija, angl. <i>reflective high-energy electron diffraction</i>
RBS	Rezerfordo atgalinės sklaidos spektrometrija, angl. <i>Rutherford backscattering spectrometry</i>
RMS	kvadratinis vidurkis, angl. <i>root mean square</i>
RSM	atvirkštinės gardelės žemėlapis, angl. <i>reciprocal space mapping</i>
RTA	spartus atkaitinimas, angl. <i>rapid thermal annealing</i>
SEM	skenuojantis elektroninis mikroskopas, angl. <i>scanning electron microscope</i>
SIMS	antrinių jonų masių spektrometrija, angl. <i>secondary ion mass spectrometry</i>
THz-TDS	laikinė THz spektroskopija, angl. <i>THz time-domain spectroscopy</i>
TEM	peršviečiantis elektroninis mikroskopas, angl. <i>transmission electron microscope</i>
THz	terahercinė spinduliuotė
VBAC	valentinės juostos antisankirta, angl. <i>valence band anti-crossing</i>
Yb:KGW	iterbiu legiruotas kalio gadolinio volframat

TURINYS

IVADAS.....	9
Darbo tikslas.....	11
Darbo uždaviniai.....	12
Darbo naujumas.....	12
Ginamieji teiginiai.....	13
Autorės indėlis.....	13
Publikacijų sąrašas.....	14
Darbai, nepatekę į disertaciją.....	15
Konferencijų pranešimai.....	16
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	18
1.1. $A^{III}B^V$ grupės puslaidininkiai.....	18
1.1.1. Savybės.....	20
1.1.2. Struktūra.....	22
1.1.3. <i>In-situ</i> struktūriniai tyrimai.....	26
1.1.4. <i>Ex-situ</i> struktūriniai tyrimai.....	28
1.2. Bismidų auginimas.....	30
1.2.1. Auginimo metodai.....	30
1.2.2. Molekulinių pluoštų epitaksijos auginimo sąlygos.....	31
1.2.3. <i>Ex-situ</i> atkaitinimas po auginimo.....	36
1.3. Bismidinių sluoksnių taikymas.....	38
1.3.1. $GaAs_{1-x}Bi_x$ prietaisai.....	38
1.3.2. $Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x$ prietaisai.....	39
1.3.3. $Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x$ sluoksnių optinės ir elektrinės savybės.....	39
1.4. Apibendrinimas.....	41
2. EKSPERIMENTINĖ ĮRANGA IR METODIKOS.....	42
2.1. Molekulinių pluoštų epitaksijos auginimas.....	42
2.1.1. Padėklų paruošimas ir auginimo sąlygos.....	43
2.1.2. Didelės energijos atspindėtų elektronų difrakcija.....	45
2.1.3. Pluošto ekvivalentinis slėgis.....	47
2.2. Struktūrinis charakterizavimas.....	48
2.2.1. Rentgeno spindulių difraktometrija.....	48
2.2.2. Atvirkštinė erdvė ir jos žemėlapiai.....	50
2.2.3. Atominės jėgos mikroskopija.....	52
2.2.4. Skenuojanti elektroninė mikroskopija.....	53
2.3. Optinis charakterizavimas.....	54

2.3.1. Fotoluminescencija	54
2.3.2. Optinis pralaidumas	55
2.3.3. Fotomoduliuotas atspindys	56
2.4. Laikinės THz spektroskopijos sistemos	57
2.5. Spartus atkaitinimas	58
3. REZULTATAI IR APTARIMAS	59
3.1. $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniai	59
3.1.1. Molekulinių pluoštų epitaksijos auginimas	61
3.1.2. Struktūriniai tyrimai	67
3.1.3. Optoelektroninės charakteristikos	77
3.2. Prietaisai iš $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ sluoksnių	86
3.2.1. Fotolaidžių antenų formavimas	86
3.2.2. THz detektoriai	86
3.2.3. Laikinės THz spektroskopijos sistema	88
3.3. Spartus $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InP}$ sluoksnių atkaitinimas	91
3.3.1. Atkaitinimo įtaka $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių, užaugintų ant skirtingų buferinių sluoksnių, savybėms	91
3.3.2. Atkaitinimo temperatūros parinkimas	93
3.3.3. Atkaitintų sluoksnių struktūriniai pokyčiai	95
IŠVADOS	97
SANTRAUKA / SUMMARY	99
INTRODUCTION	99
1. Literature review	104
2. Experimental	105
3. Results and discussion	106
Conclusions	125
LITERATŪROS SĄRAŠAS / REFERENCES	127
PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS IR JŲ KOPIJOS	134

IVADAS

Šiandien, praėjus 70 metų nuo tranzistoriaus išradimo 1948 metais, sunku įsivaizduoti gyvenimą be puslaidininkių. Ne visi kasdien apie juos galvojame, bet nė vienas optoelektronikos prietaisas be jų neapsieina. Puslaidininkiniai prietaisai iš $A^{III}B^V$ grupės junginių gaminami jau seniai, tačiau sunkiausias V grupės elementas bismutas ilgą laiką buvo nuošalyje. O visai be reikalo: 1998 m. buvo pademonstruota, kad nedidelio bismuto kiekio įvedimas į $A^{III}B^V$ grupės junginius žymiai sumažina draustinių energijų tarpą (E_g), padidina sukinio orbitinį suskilimą bei tokių junginių E_g tampa mažiau jautrus temperatūrai ^[1].

Bismidiniai sluoksniai yra patrauklūs dėl galimybės pasitarnauti kaip spinduliuotės šaltiniai ir/ar detektoriai prietaisuose, veikiančiuose artimojo ir viduriniojo infraraudonųjų spindulių ruože, saulės elementuose, dvipoliuose tranzistoriuose bei spintroninių ir terahercų (THz) dažnių sistemų komponentuose. Šiuo metu gan plačiai tyrinėjamos laikinės THz spektroskopijos sistemos (THz-TDS), aktyvuojamos femtosekundiniais Ti:safyro lazeriais ($\lambda = 800$ nm), kurių fotonų energija nedaug skiriasi nuo GaAs draustinių energijų tarpo. Žemoje temperatūroje molekulinį pluoštų epitaksijos (MBE) būdu užaugintuose GaAs sluoksniuose yra nemažas defektų, veikiančių kaip elektronų gaudyklės ir fiksuojančių Fermi lygmens padėtį draustinių energijų tarpe, tankis. Šių defektų (pakaitinių As atomų As_{Ga}) dėka GaAs sluoksniai pasižymi tokiomis savybėmis kaip didelė tamsinė varža, trumpos krūvininkų gyvavimo trukmės bei palyginti dideli elektronų judriai, todėl žematemperatūrio GaAs sluoksniai puikiai tinka fotolaidžių antenų (PCA), skirtų THz impulsų emitieriams ir detektoriams, gamybai. Laikinės THz spektroskopijos sistemos, naudojančios žematemperatūrio GaAs komponentus ir femtosekundinius Ti:safyro lazerius, šiuo metu yra labiausiai paplitusios. Tačiau, nors ir plačiai naudojamos, jos yra brangios ir didelių matmenų.

Šią problemą galima išspręsti naudojant kompaktiškesnius ir potencialiai pigesnius puslaidininkinius ar skaidulinius lazerius, emituojančius spinduliuotę $1\ \mu m$ ar $1,55\ \mu m$ bangos ilgių femtosekundinės trukmės impulsais artimojoje infraraudonojoje spektro srityje. Vienas iš svarbiausių šių sistemų trūkumų yra optoelektroninių komponentų, veikiančių šioje srityje, stoka. Rinkoje yra siūlomos infraraudonąja spinduliuote aktyvuojamos fotolaidžios antenos, pagamintos iš ant InP padėklų užaugintų žematemperatūrių GaInAs/AlInAs supergardelių ^[2]. Pakankamai didelė optinė sugertis jose yra pasiekama tik naudojant 100 ir

daugiau supergardenės periodų, o tai ženkliai padidina antenų gamybos kaštus ir galutinę kainą.

Pigesnė alternatyva šioms antenoms yra THz komponentai, gaminami iš GaAsBi sluoksnių, auginamų žemoje temperatūroje ant GaAs padėklų. Juos pirmieji 2006 m. pademonstravo mūsų grupės mokslininkai iš tuometinio Puslaidininkių fizikos instituto [3]. Vėlesniuose šios grupės darbuose buvo parodyta, kad GaAs_{0,95}Bi_{0,05} fotolaidžios antenos puikiai tinka 1 μm bangos ilgio femtosekundiniais impulsais aktyvuojamų THz spinduliuotės emiterių ir detektorių gamybai [4]; tokių komponentų pagrindu galiausiai buvo sukurta visa laikinės THz spektroskopijos sistema, aktyvuojama Yb legiruoto skaidulinio femtosekundinio lazerio impulsais [5]. Minėtieji komponentai ir skaidulinės sistemos šiuo metu jau yra komercializuotos ir platinamos atžalinės įmonės UAB *Teravil* [6].

GaAs_{0,95}Bi_{0,05} junginys sėkmingai naudojamas THz detekcijos sistemose su 1 μm lazeriu, tačiau norint šį junginį padaryti jautrų 1,55 μm srityje, reikia įvesti ~10% Bi, o tai yra technologiškai sudėtinga dėl bismuto lašų susidarymo [7]. Be to, didinant Bi kiekį, dalis jo atomų sudaro akceptorines priemaišas, todėl sluoksnių laidumas tampa skyliniu, o jo dydis smarkiai išauga [8]. Šios spektro srities optoelektroniniuose prietaisuose dažniausiai naudojami su InP padėklo gardele suderinti Ga_{0,47}In_{0,53}As sluoksniai irgi netinka THz komponentų gamybai. Auginant žematemperatūrį Ga_{0,47}In_{0,53}As susidaranti As_{Ga} defektų juosta yra per arti laidumo juostos krašto, todėl šis junginys pasižymi mažomis tamsinėmis varžomis, o tai sumenkina galimybes gaminti jo pagrindu fotolaidžias antenas [9].

Šios problemos sprendimas buvo vienas pagrindinių darbui keliamų uždavinių. Jo sprendimui mes pasitelkėme keturnarį Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x junginį. Kadangi į GaAs gardelę įvedant In keičiasi laidumo, o Bi – valentinės juostos krašto energinė padėtis, tai, parenkant tinkamas In ir Bi koncentracijas, Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x draustinių energijų tarpą galima keisti taip, kad šis tarpas mažėtų, o defektų juosta liktų draustinių energijų tarpo viduryje, taip išvengiant didėjančio sluoksnio laidumo bei technologinių apribojimų. Taigi, GaAs_{0,95}Bi_{0,05} sluoksnius THz sistemose pakeitus Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x sluoksniais, o 1 μm lazerį – 1,55 μm ilgio lazeriu, būtų galima sukonstruoti kompaktišką ir pigią sistemą. Bismido sluoksnių tokiai sistemai auginimo parametrų optimizavimas bei prietaiso formavimas ir pademonstruotas šiame darbe.

Kita potenciali epitaksinių bismidų sluoksnių taikymo sritis, į kurią buvo orientuojamasi atliekant šį disertacinį darbą, buvo vidurinio

infraraudonojo diapazono (MIR) spinduliuotės detektorių kūrimas. Šis diapazonas apima bangos ilgį nuo 2 iki 20 μm . Tiesą sakant, oficialiai dėl MIR diapazono ribų susitarta dar nėra, visus skirtingus jų apibrėžimus vienija bendras bruožas – šis diapazonas turi apimti du atmosferos skaidrumo langus: 3–5 μm ir 8–13 μm . Dėl šios aplinkybės MIR diapazonas yra labai svarbus taikymams spektroskopijoje, medžiagų apdorojime, cheminių ir biologinių medžiagų jutikliuose, saugos ir pramonės sistemose ^[10].

A^{III}B^V grupės puslaidininkiai, turintys savyje bismuto, turi geras panaudojimo MIR diapazono prietaisuose perspektyvas. Ypač perspektyvūs būtų bismidiniai MIR optoelektronikos prietaisai, kurių dariniai būtų užauginti naudojant plačiai paplitusią InP technologinę platformą. Yra žinoma, kad auginant suderintų su InP gardelių Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x sluoksnius yra įmanoma pasiekti junginius, kuriuose optinės sugerties kraštas pasislinktų net iki 6 μm (lyginant su 1,7 μm gaunamus suderintame su padėklu Ga_{0,47}In_{0,53}As). Tiesa, šiuo atveju tektų įvesti į kristalinę gardelę nerealiai didelį Bi kiekį – net 34%. ^[11]

Pradedant šį darbą Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x sluoksnių, augintų ant InP padėklų, technologijos ir fizikinių savybių tyrimus vykdė tik kelios grupės, įskaitant ir FTMC grupę. Rezultatų, ypač kalbant apie duomenis, apibūdinančius sluoksnių struktūrines savybes ar terminio atkaitinimo įtaką medžiagos charakteristikoms, beveik nebuvo. Į tai buvo atsižvelgta formuluojant darbo tikslą ir pagrindinius numatomus darbe spręsti uždavinius.

Darbo tikslas

Ant skirtingų padėklų ir buferinių sluoksnių užauginti Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x sluoksnius, juos charakterizuoti struktūriniais, optiniais ir elektroniniais metodais bei ištirti Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x sluoksnių pritaikymo terahercinės ir vidurinio infraraudonųjų bangų ruožo (>2 μm) optoelektronikos prietaisuose galimybes.

Darbo uždaviniai

- ✓ Užauginti $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnius ant GaAs ir InP padėklų MBE metodu. Pasitelkiant išsamius $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių struktūrinių, elektrinių ir optinių savybių matavimus parinkti optimalias auginimo sąlygas.
- ✓ $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių, užaugintų ant GaAs padėklų, pagrindu sukurti fotolaidžius THz spinduliuotės emiterius ir detektorius. Išbandyti 1,55 μm bangos ilgio lazerio impulsais aktyvuojamą laikinės THz spektroskopijos sistemą, naudojančią šiuos komponentus.
- ✓ Iširti atkaitinimo įtaką $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių, užaugintų ant InP padėklų, struktūrinėms ir optinėms savybėms bei įvertinti atkaitintų sluoksnių galimą pritaikymą infraraudonųjų bangų ruože veikiančiuose prietaisuose.

Darbo naujumas

- ✓ Ant GaAs padėklų MBE būdu pirmą kartą užauginti $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniai, turintys iki 19,5% In ir iki 10,5% Bi. Derinant In ir Bi procentines dalis lydinyje pasiekta, kad jo elektrinės charakteristikos būtų optimalios fotolaidžių antenų, skirtų THz diapazono komponentams, aktyvuojamiems skaidulinio 1,55 μm bangos ilgio lazerio impulsais, gamybai.
- ✓ Sukonstruota kompaktiška THz-TDS sistema, pagrįsta technologiškai svarbaus 1,55 μm bangų ruožo femtosekundiniu skaidulinio lazeriu ir naudojanti komponentus, pagamintus iš $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių.
- ✓ Ant InP padėklų užauginti epitaksiniai $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniai su daugiau nei 5% bismuto ir storiais, siekiančiais 300 nm. Naudojant technologinę InP platformą pirmą kartą gauti $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ junginiai, kurių draustinių energijų tarpas siekia 0,53 eV (optinės sugerties kraštas didesnis nei 2,3 μm).
- ✓ Atlikti atkaitinimo įtakos $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių, užaugintų ant InP padėklų, optinėms savybėms tyrimai parodė, kad atkaitinimas sąlygoja fotoluminescencijos smailių intensyvumo padidėjimą bei krūvininkų gyvavimo trukmių pailgėjimą.

Ginamieji teiginiai

- ✓ Įterpiant į GaAs kristalinę gardelę In ir Bi atomus gaunamame $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ junginyje, auginamame ant GaAs padėklų, pakaitinių arseno atomų sukuriamą defektų juosta lieka draustinių energijų tarpo viduryje, jei In ir Bi molinis santykis sluoksnyje yra $\sim 1,2$.
- ✓ $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniai ant InP padėklų auga įtempti iki 300 nm storio su x vertėmis, siekiančiomis beveik 5%.
- ✓ Ant GaAs padėklų užaugintų $\text{Ga}_{0,88}\text{In}_{0,12}\text{As}_{0,90}\text{Bi}_{0,10}$ epitaksinių sluoksnių draustinių energijų tarpas sumažėja iki $\sim 0,6$ eV, jų specifinė varža yra didesnė nei $500 \Omega \cdot \text{cm}$, o krūvininkų gyvavimo trukmė mažesnė nei 1 ps, todėl šie sluoksniai tinka fotolaidžių THz spinduliuotės emiterių bei detektorių, aktyvuojamų femtosekundiniais $1,55 \mu\text{m}$ bangos ilgio lazerių impulsais, gamybai.
- ✓ Ant InP užaugintų $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių spartus atkaitinimas didesnėse nei 500°C temperatūrose pagerina jų struktūros kokybę ir sumažina nespindulinės krūvininkų rekombinacijos spartą juose.

Autorės indėlis

- ✓ Visus MBE auginimus (storų bei plonų $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$, $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ ir $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių, $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ kvantinių duobių, Brego veidrodžio), padėklų paruošimą auginimui ir bandinių paruošimą matavimams po auginimo atliko autorė.
- ✓ Rentgeno spindulių difraktometrijos matavimus (ω , ω -2 θ difraktogramas ir atvirkštinės gardelės žemėlapius), svyravimo kreivių modeliavimą, sudėties ir relaksacijos iš atvirkštinės gardelės žemėlapių skaičiavimus bei analizę atliko autorė. Autorė didžiąja dalimi prisidėjo prie atominės jėgos mikroskopijos matavimų ir rezultatų apdorojimo.
- ✓ Autorė didžiąja dalimi prisidėjo prie optinių (pralaidumo, fotoluminescencijos ir fotomoduliuoto atspindžio matavimai) ir elektrinių (Holo matavimai) eksperimentinių rezultatų analizės bei jų paruošimo publikacijoms.
- ✓ Visų augintų sluoksnių įvairios trukmės atkaitinimus skirtingose temperatūrose atliko autorė. Ir, žinoma, visą disertaciją parašė autorė.

Publikacijų sąrašas

- [P1] V. Pačebutas, A. Urbanowicz, P. Cicėnas, **S. Stanionytė**, A. Bičiūnas, I. Nevinskas, A. Krotkus. Growth and characterization of quaternary (GaIn)(AsBi) layers for optoelectronic terahertz detector applications. *Semicond. Sci. Technol.* **30** 094012 (2015).
- [P2] A. Urbanowicz, V. Pačebutas, A. Geižutis, **S. Stanionytė**, A. Krotkus. Terahertz time-domain-spectroscopy system based on 1.55 μm fiber laser and photoconductive antennas from dilute bismides. *AIP Adv.* **6** 025218 (2016).
- [P3] V. Pačebutas, R. Butkutė, B. Čechavičius, **S. Stanionytė**, E. Pozingytė, M. Skapas, A. Selskis, A. Geižutis, A. Krotkus. Bismides: 2D structures and quantum dots. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **50** 364002 (2017).
- [P4] **S. Stanionytė**, V. Pačebutas, B. Čechavičius, A. Bičiūnas, A. Geižutis, V. Bukauskas, R. Butkutė, A. Krotkus. Impact of thermal treatments on epitaxial $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers luminescent properties. *J. Mater. Sci.* **53** 8339 (2018).
- [P5] **S. Stanionytė**, A. Vailionis, V. Bukauskas, S. Tumėnas, A. Bičiūnas, A. Arlauskas, R. Butkutė, A. Krotkus. Thick epitaxial GaAsBi layers for terahertz components: the role of growth conditions. *Lith. J. Phys.* **58** 126 (2018).
- [P6] V. Pačebutas, **S. Stanionytė**, A. Arlauskas, R. Norkus, R. Butkutė, A. Geižutis, B. Čechavičius, A. Krotkus. Terahertz excitation spectra of GaAsBi alloys. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **51** 474001 (2018).

- [N1] A. Arnatkevičiūtė, I. Reklaitis, A. Kadys, T. Malinauskas, **S. Stanionytė**, G. Juška, M. V. Rzheutski, R. Tomašiūnas. Relationships between strain and recombination in intermediate growth stages of GaN. *J. Electron. Mater.* **43** 2667 (2014).
- [N2] A. Kadys, T. Malinauskas, T. Grinys, M. Dmukauskas, J. Mickevičius, J. Aleknavičius, R. Tomašiūnas, A. Selskis, R. Kondrotas, **S. Stanionytė**, H. Lugauer, M. Strassburg. Growth of InN and In-Rich InGaN Layers on GaN Templates by Pulsed Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *J. Electron. Mater.* **44** 188 (2015).
- [N3] A. Bartašytė, V. Plaušinitienė, A. Abrutis, **S. Stanionytė**, S. Margueron, V. Kubilius, P. Boulet, S. Huband, P. A. Thomas. Thickness dependent stresses and thermal expansion of epitaxial LiNbO₃ thin films on C-sapphire. *Mater. Chem. Phys.* **149** 622 (2015).
- [N4] T. Malinauskas, A. Kadys, **S. Stanionytė**, K. Badokas, J. Mickevičius, J. Jurkevičius, D. Dobrovolskas, G. Tamulaitis. Growth of B GaN epitaxial layers using close-coupled showerhead MOCVD. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **252** 1138 (2015).
- [N5] T. Grinys, R. Dargis, A. Kalpakovaitė, **S. Stanionytė**, A. Clark, F. E. Arkun, I. Reklaitis, R. Tomašiūnas. GaN growth on Si with rare-earth oxide distributed Bragg reflector structures. *J. Cryst. Growth.* **424** 28 (2015).
- [N6] A. Kadys, J. Mickevičius, T. Malinauskas, J. Jurkevičius, M. Kolenda, **S. Stanionytė**, D. Dobrovolskas, G. Tamulaitis. Optical and structural properties of B GaN layers grown on different substrates. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **48** 465307 (2015).
- [N7] I. Nevinskas, **S. Stanionytė**, V. Pačebutas, A. Krotkus. Terahertz emission from GaInAs p-i-n diodes photoexcited by femtosecond laser pulses. *Lith. J. Phys.* **55** 274 (2015).
- [N8] I. Nevinskas, R. Butkutė, **S. Stanionytė**, A. Bičiūnas, A. Gežutis, A. Krotkus. THz pulse emission from InAs-based epitaxial structures grown on InP substrates. *Semicond. Sci. Technol.* **31** 115021 (2016).

- [N9] T. Grinys, R. Dargis, M. Frentrup, A. Kalpakovaitė Jucevičienė, K. Badokas, **S. Stanionytė**, A. Clark, T. Malinauskas. Facet analysis of truncated pyramid semi-polar GaN grown on Si(100) with rare-earth oxide interlayer. *J. Appl. Phys.* **120** 105301 (2016).
- [N10] M. Dmukauskas, A. Kadys, T. Malinauskas, T. Grinys, I. Reklaitis, K. Badokas, M. Skapas, R. Tomašiūnas, D. Dobrovolskas, **S. Stanionytė**, I. Pietzonka, M. Strassburg, H. Lugauer. Influence of metalorganic precursors flow interruption timing on green InGaN multiple quantum wells. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 505101 (2016).
- [N11] R. Butkutė, M. Skapas, A. Selskis, V. Bukauskas, **S. Stanionytė**, G. Niaura. AlAs as a Bi blocking barrier in GaAsBi multi-quantum wells: Structural analysis. *Lith. J. Phys.* **57** 29 (2017).
- [N12] J. Višniakov, A. Janulevičius, A. Maneikis, I. Matulaitienė, A. Selskis, **S. Stanionytė**, A. Suchodolskis. Antireflection TiO₂ coatings on textured surface grown by HiPIMS. *Thin Solid Films.* **628** 190 (2017).
- [N13] A. Belosludtsev, K. Juskevičius, L. Ceizaris, R. Samuilovas, **S. Stanionytė**, V. Jasulaitienė, S. Kičas. Correlation between stoichiometry and properties of scandium oxide films prepared by reactive magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.* **427** 312 (2018).
- [N14] M. Skapas, **S. Stanionytė**, T. Paulauskas, R. Butkutė. HRTEM Study of Size-controlled Bi Quantum Dots in Annealed GaAsBi/AlAs Multiple Quantum Well Structure. *Phys. Status Solidi B* **2018** 1800365 (2018).

Konferencijų pranešimai

- [K1] **S. Stanionytė**, V. Pačebutas. Growth and characterization of quaternary (GaIn)(AsBi) layers on GaAs. Open readings 2015, Vilnius, Lietuva, 2015 m. kovo 24–27 d.
- [K2] **S. Stanionytė**, V. Pačebutas, A. Urbanovič, M. Karevičius, A. Bičiūnas, A. Krotkus. Growth of quaternary (GaIn)(AsBi) layers by MBE method and their characterisation. 41-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius, Lietuva, 2015 m. birželio 17–19 d.

- [K3] **S. Stanionytė**, V. Pačebutas, B. Čechavičius, A. Krotkus. Optical And Structural Properties Of GaInAsBi/GaAs MQWs. "Jaszowiec" International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Szczyrk, Lenkija, 2016 m. birželio 18–24 d.
- [K4] **S. Stanionytė**, V. Pačebutas, B. Čechavičius, A. Krotkus. GaInAsBi/GaAs daugybinių kvantinių duobių optinės ir struktūrinės savybės. FTMC 6-oji doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija, Vilnius, Lietuva, 2016 m. spalio 26–27 d.
- [K5] **S. Stanionytė**. GaInAsBi sluoksniai vidurinės infraraudonosios spinduliuotės optoelektronikos prietaisams. 7-oji jaunųjų mokslininkų konferencija „Fizinių ir technologijos mokslų tarpdalykiniai tyrimai“, Vilnius, Lietuva, 2017 m. vasario 9 d.
- [K6] **S. Stanionytė**, V. Pačebutas. Growth of GaInAsBi layers on InP for mid-infrared optical devices. Open readings 2017, Vilnius, Lietuva, 2017 m. kovo 14–17 d.
- [K7] **S. Stanionytė**, V. Pačebutas, B. Čechavičius, V. Bukauskas, A. Geižutis, A. Krotkus. GaInAsBi layers on InP for mid-infrared photodetectors. 8th International Workshop on Bismuth-Containing Semiconductors, Marburgas, Vokietija, 2017 m. liepos 23–26 d.
- [K8] **S. Stanionytė**, V. Pačebutas, B. Čechavičius, V. Bukauskas, A. Geižutis, A. Krotkus. GaInAsBi Layers: Growth, Characterization and Applications. „Advanced Materials and Technologies 2017“, Palanga, Lietuva, 2017 rugpjūčio 27–31 d.
- [K9] **S. Stanionytė**, V. Pačebutas, B. Čechavičius, V. Bukauskas, A. Geižutis, A. Krotkus. Investigation and applications of GaInAsBi layers grown on InP substrates. 42-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius, Lietuva, 2017 m. spalio 4–6 d.
- [K10] **S. Stanionytė**, V. Pačebutas, B. Čechavičius, V. Bukauskas, A. Krotkus. Storų GaInAsBi sluoksnių tyrimai ir taikymai. FTMC 7-oji doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija, Vilnius, Lietuva, 2017 m. spalio 24–25 d.
- [K11] **S. Stanionytė**, V. Pačebutas, B. Čechavičius, A. Bičiūnas. Rapid thermal annealing of epitaxial layer grown by MBE. APROPOS-16: Advanced Properties and Processes in Optoelectronic Materials and Systems, Vilnius, Lietuva, 2018 m. spalio 10–12 d.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

Dauguma elektronikos prietaisų yra gaminami silicio pagrindu, nes ši technologija yra pigi ir lengvai prieinama. Silicio kristalai pasižymi mažu priemaišų ir defektų tankiu, ilgomis krūvininkų gyvavimo trukmėmis; kristalo paviršiui pasyvuoti egzistuoja tinkami technologiškai suderinami silicio dioksido ir silicio nitrido sluoksniai. Tačiau šviesos sugerties ir jos generavimo efektyvumai silicyje yra maži dėl netiesioginio šios medžiagos draustinių energijų tarpo, todėl daugeliui optoelektronikos prietaisų buvo pradėta ieškoti kitų medžiagų. Būtent $A^{III}B^V$ grupės puslaidininkiai atitiko šiems prietaisams keliamus reikalavimus ^[12].

1.1. $A^{III}B^V$ grupės puslaidininkiai

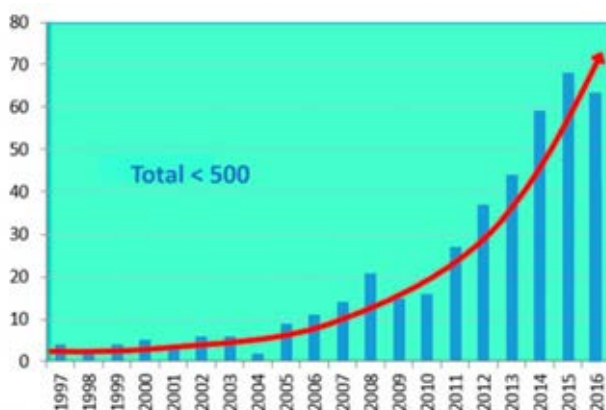
Daugumos $A^{III}B^V$ grupės puslaidininkių didelis privalumas yra tiesiatarpiškumas, kuris leidžia efektyviai vyksti tiesioginei skylių ir elektronų rekombinacijai sužadinimo momentu. Be to, jų junginiuose galima keisti draustinių energijų tarpą plačiame intervale (0–6 eV), t. y. generuojamos ar detektuojamos spinduliuotės ilgį galima keisti nuo kelių šimtų nanometrų iki kelių mikrometrų. Dėl šių priežasčių $A^{III}B^V$ grupės puslaidininkiai labai populiariūs optoelektronikos prietaisų gamyboje, o lazerių gamyboje nukonkuruoja silicį 100% ^[13].

Bismutas yra sunkiausias V grupės neradioaktyvus (jo pusėjimo trukmė yra didesnė nei Žemės amžius) elementas, jo elektroneigiamumas mažiausias, o atomo spindulys didžiausias. Jis gali veikti kaip surfaktantas (paviršinio aktyvumo medžiaga, sumažinanti paviršiaus įtempimus) epitaksinio auginimo metu ir taip pagerinti sluoksnio augimą. Bismuto įvedimas į $A^{III}B^V$ grupės puslaidininkius yra patrauklus dar ir dėl spartaus E_g mažėjimo įvedant net ir nedidelį kiekį bismuto, silpnos E_g priklausomybės nuo temperatūros bei didelio valentinės juostos suskilimo. Šios savybės leidžia lazerių ar fotodetektorių panaudojamumo sritį plėsti link didesnių bangos ilgių ^[14].

Susidomėjimas bismutu prasidėjo 1969 metais, kai ilgabangius fotodetektorius mėginta pagaminti įterpiant bismuto atomus į InSb struktūrą. InSbBi buvo patrauklus kaip medžiaga, galinti turėti mažiausią iš $A^{III}B^V$ grupės medžiagų draustinių energijų tarpą. *Czochralski* metodu pavyko pasiekti 2,4% Bi InSbBi kristaluose ^{[15][16]}. Vėliau InSbBi sluoksniai buvo užauginti ir MBE metodu parodant, kad InSbBi sluoksniai gali epitaksiškai augti ant InSb padėklų ^[17].

Apie GaAsBi sluoksnius, augintus metaloorganinių junginių nusodinimo iš garų fazės (MOCVD) metodu, pirmą kartą buvo pranešta 1998 metais. Šiuos sluoksnius buvo norėta pritaikyti lazerių, kurių bangos ilgis nepriklauso nuo temperatūros, gamyboje ^[1]. Po penkerių metų GaAsBi buvo užauginti ir MBE būdu bei aprašytos sąlygos, reikalingos Bi įsiterpimui į GaAs gardelę ^[18]. O 2005 metais pasirodė ir pirmasis straipsnis apie keturnarį GaInAsBi junginį, užaugintą MBE metodu ant InP padėklų, kuriame daugiausia dėmesio skirta struktūrinei naujos medžiagos analizei ^[19]. Vėliau ta pati profesoriaus *K. Oe* grupė, prieš GaInAsBi junginiais susidomint kitoms grupėms, publikavo du mokslinius straipsnius, kuriuose giliau aprašė šios medžiagos struktūrinius ypatumus ^{[20][21]}.

2017 metais *L. Wang* ir kt. parašė apžvalgą apie bismidus, pateikdami teorines fizikinių parametrų ekstrapoliacijas, aptarė epitaksinių plonų sluoksnių ir nanostruktūrų auginimo, paviršiaus, struktūrinės, elektrinės, optinės bismidų savybes ir pritaikymą prietaisų gamyboje. Autoriai įvertino, kad nuo maždaug 2000 metų susidomėjimas bismidais ėmė labai staigiai augti (1.1 pav.) ^[14]. Nuo 2010 metų vyksta kasmetinis tarptautinis seminaras skirtas Bi junginiams, o 2013 metais buvo išleista pirma knyga skirta bismidams ^[22].



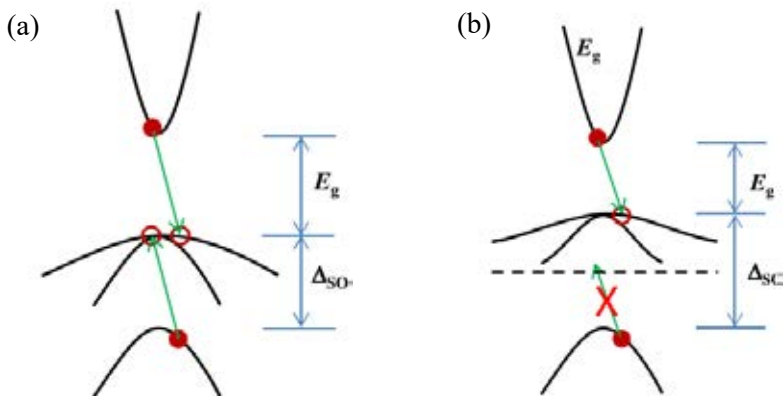
1.1 pav. Publikacijų apie Bi junginius kiekio kitimas (1997–2016 metais) ^[14].

Staigus publikacijų kiekio apie bismidus, ypač apie keturnarius jų junginius, augimas rodo, kad šios medžiagos dėl savo savybių yra perspektyvios ir artimiausiu metu susidomėjimas jomis neturėtų išblėsti. Juolab, kad publikacijų apie keturnarius bismidinius junginius dar yra sąlyginai nedaug ir jie dar neištyrinėti taip plačiai, kaip trinariai, todėl plėstis yra kur.

Šiame skyriuje apžvelgtos bismidinių junginių savybės, struktūra bei dažniausiai atliekami struktūriniai tyrimai. Didžiausias dėmesys yra skiriamas GaInAsBi junginiams, tačiau nemažai analizuojami ir GaAsBi junginiai, apie kuriuos žinios yra gilesnės, bet pagrindinės abiejų junginių savybės yra panašios.

1.1.1. Savybės

Staigus ir netiesinis E_g mažėjimas didinant bismuto kiekį $A^{III}B^V$ sluoksniuose labai patrauklus dėl galimybės bismidinius sluoksnius pritaikyti vidurinių (3–8 μm) ar tolimųjų (8–15 μm) infraraudonųjų bangų (IR) ruože. Pirmasis tokių E_g netiesiškumą laidumo juostai praskiestuose nitriduose stebėjo ir paaiškino *Shan ir kt.* [23]. Kadangi azoto atomas yra mažesnis už As, GaInNAs junginiuose netiesiškumą autorius aiškina As ir N atominių spindulių skirtumu. *Alberi ir kt.* šį modelį pritaikė GaAsBi, nes As ir Bi atominiai spinduliai taip pat smarkiai skiriasi, bet Bi šiuo atveju yra didesnis už As. Šis modelis vadinamas valentinės juostos antisankirtos modeliu (VBAC, angl. *valence band anti-crossing*). Jis galioja tik mažoms bismuto koncentracijoms, kol Bi laikomas izoelektrine priemaiša [24].

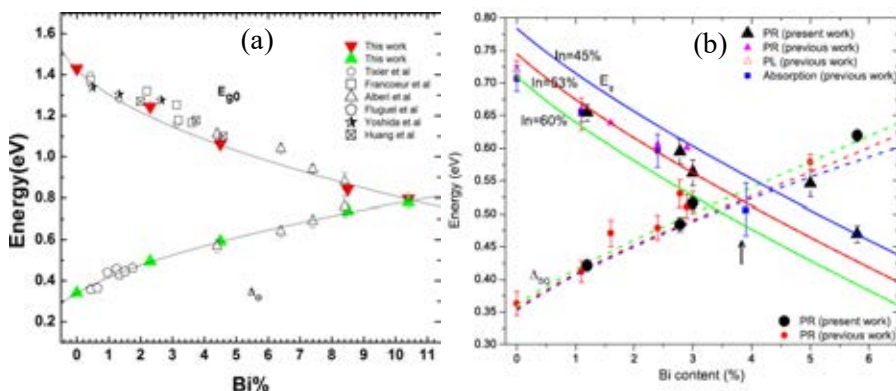


1.2 pav. Ožė rekombinacija, kai $\Delta_o (\Delta_{SO}) < E_g$ (a) ir kai $\Delta_o (\Delta_{SO}) > E_g$ (b) [25].

Įterpiant Bi į GaAs gardelę, bismuto lokalizuoti lygmenys susikuria labai arti GaAs valentinės juostos krašto, kadangi Bi elektroneigiamumas yra mažesnis nei As. Šių lygmenų hibridizacijos metu vyksta skilimas į skirtingų energijų lengvų ir sunkių skylių lygmenis, dėl kurių ir stebimas E_g mažėjimas esant mažoms Bi koncentracijoms. Lengvų ir sunkių skylių lygmenys taip pat suformuoja spin-orbitiškai atskilusią juostą (atstumas iki jos žymimas Δ_o). Kol Δ_o yra mažesnis už E_g , gali vykti nespindulinė Ožė

(angl. *Auger*) rekombinacija (1.2 pav. a), tačiau Δ_0 tampa didesnis nei E_g , Ožė rekombinacijos tikimybė tampa nulinė (1.2 pav. b) ir galima išvengti nespindulinių šuolių. Taigi tokios medžiagos leidžia sukonstruoti kokybiškesnius ir mažiau nuostolingus optoelektronikos prietaisus, pavyzdžiui, termiškai stabilesnius diodus su geresnėmis charakteristikomis aukštesiose temperatūrose^[24].

Bismuto įterpimas į sluoksnį draustinių energijų tarpą sumažina daug labiau nei Sb ar In, esant tokiam pačiam gardelės parametro padidėjimui. Šis pokytis yra ~ 12 meV/% In (GaInAs)^[26] ir ~ 21 meV/% Sb (GaAsSb)^[11], o bismidams jis yra net kelis kartus didesnis – ~ 60 – 90 meV/% Bi^{[24][27][28][29]} ir ~ 50 – 60 meV/% Bi^{[11][30][31]}, atitinkamai GaAsBi ir GaInAsBi. 1.3 pav. a ir b matomos netiesinės E_g mažėjimo priklausomybės GaAsBi ir GaInAsBi junginiuose didėjant Bi kiekiui ir spin-orbitinio suskilimo Δ_0 didėjimas. 1.3 pav. b dar pateikti ir duomenys apie In įtaką minėtiems parametrams keturnariuose junginiuose – didėjant In koncentracijai E_g papildomai mažėja.

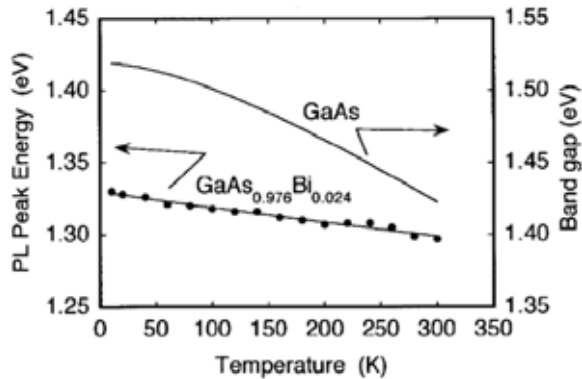


1.3 pav. GaAsBi su iki $\sim 10\%$ Bi^[32] (a) ir GaInAsBi su iki $\sim 6\%$ Bi^[33] (b) sluoksnių E_g ir Δ_0 priklausomybės nuo Bi kiekio sluoksnyje.

Bismutas turi didelį sukinio orbitinį suskilimą. Tai aktualu spintroniniams prietaisams. Sukinio orbitinis suskilimas didėja, didėjant Bi kiekiui^[34]. 1.3 pav. a ir b viršuje pateiktos eksperimentinės Δ_0 vertės ir jų teorinės priklausomybės. 1.3 pav. b rodykle pažymėta vieta, kur Δ_0 tampa didesnė už E_g . Tai yra vienas iš keturnarių bismidų privalumų prieš trinarius, nes viršijus šią Bi koncentraciją nuostoliai dėl Ožė rekombinacijos procesų ženkliai sumažėja. Trinariuose bismiduose tai pasiekama viršijus 10,5% Bi ribą, o keturnariuose užtenka vos ~ 3 – 4% . Pavyzdžiui, į GaInAs junginį, kurio gardelės parametras suderintas su InP padėklo gardelės parametru ($\sim 53\%$ In), reikia įterpti 3,8% Bi norint tenkinti sąlygą $\Delta_0 > E_g$ ^[33].

Bi įvedimas į GaAs ar GaInAs pakoreguoja krūvininkų judrio vertes. Didėjant bismuto kiekiui labiau kinta valentinės juostos padėtis, priešingai nei GaNAs ar GaInAs, kuriuose draustinių energijų tarpas kinta dėl laidumo juostos pokyčio. Dėl šios priežasties įterpiant Bi į GaAs ir valentinei juostai kylant link defektų juostos, mažėja skylių judris. O elektronų judris ne tik kad nemažėja, bet dar ir padidėja, nes Bi, būdamas surfaktantas, sumažina žemoje temperatūroje užauginto sluoksnio defektų skaičių. Yra publikacijų, kurių autoriams pavyko įvesti net iki 10% Bi į GaAsBi sluoksnius kartu išgaunant ir paviršių be Bi lašų ^[35]. Kita vertus, *Zhou ir kt.* teigia, kad GaInAsBi sluoksniuose Bi koncentracijoms viršijus 6%, pasireiškia Bi kaip anti-surfaktanto savybės, o tai veda prie su Bi susijusių defektų, tokių kaip sluoksnio sudėties netolygumas, Bi segregacija ar Bi_{III} pakaitiniai defektai (Bi atomai III grupės elementų gardelės mazguose) ^[36].

Bismidų draustinių energijų tarpo vertė turėtų labai silpnai priklausyti nuo temperatūros. Tai labai aktualu emiterių gamyboje. Iki šiol eksperimentinių tyrimų atlikta nedaug. Vieno iš jų rezultatai pateikiami 1.4 pav., kur matoma nežymi (0,1 meV/K) E_g priklausomybė nuo temperatūros. Literatūroje pateikiamos ir kitokios eksperimentinės, bet, lyginant su GaAs ir GaInAs (atitinkamai 0,45 meV/K ^[37] ir 1,29 nm/K ^[38]), pakankamai nedidelės E_g kitimo nuo temperatūros vertės: GaAsBi sluoksniams su <3% Bi – nuo 0,1 meV/K iki 0,15 meV/K ^{[1][37]}, GaInAsBi sluoksniams su <3% Bi – 0,34 meV/K ^[39], 0,96 nm/K ^[38].



1.4 pav. GaAsBi ir GaAs draustinių energijų tarpo priklausomybių nuo temperatūros palyginimas ^[1].

1.1.2. Struktūra

$A^{III}B^V$ grupės puslaidininkiai gali turėti heksagoninę viurcito (angl. *wurtzite*) tipo arba kubinę cinko blizgučio (angl. *zinc blende*) tipo struktūrą. Nors teoriškai beveik visi $A^{III}B^V$ grupės junginiai gali turėti abi

struktūras, III grupės nitridų ir jų junginių sluoksniams energetiškai palankesnė viurcito tipo struktūra, o arsenidų ir jų junginių – kubinė gardelė. Viurcito tipo arsenidų struktūra sutinkama nanovielelėse, tačiau arsenidų sluoksniai atkartoja kubinę padėklų gardelę (GaAs, InP, GaSb, ...), todėl toliau bus nagrinėjama tik cinko blizgučio struktūra.

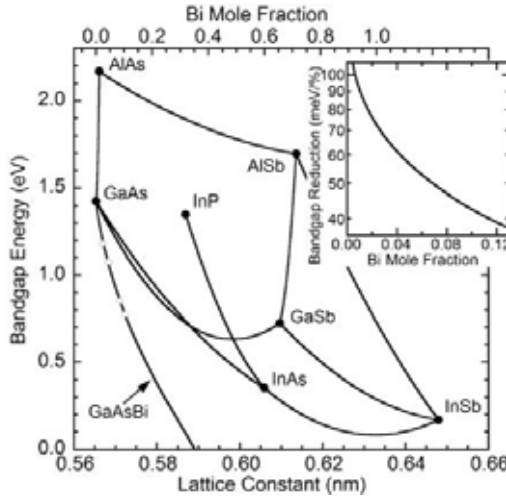
Kubinės cinko blizgučio struktūros gardelės parametras nepriklauso nuo krypties, todėl literatūroje dvinarių $A^{III}B^V$ grupės junginių gardelę aprašoma vienu gardelės parametru a . Nei apie GaBi, nei apie InBi sintezę informacijos literatūroje nėra, jų gardelės parametrai ir E_g nėra tiksliai žinomi, todėl skirtinguose šaltiniuose pateikiamos teorinės vertės, kurios šiek tiek skiriasi (1 lentelė).

1 lentelė. Dvinarių $A^{III}B^V$ grupės junginių gardelės parametrai ir E_g vertės.

	a , Å	E_g , eV
GaAs	5,653 ^{[26][19]}	1,42 ^{[26][19]}
InAs	6,058 ^{[26][19]}	0,36 ^{[26][19]}
GaBi	6,234 ^[19] , 6,324 ^[26]	-0,224 ^[19] , -1,45 ^[26]
InBi	6,639 ^[19] , 6,686 ^[26] 7,02 ^[40]	-1,62 ^[19] , -1,63 ^[26]

Kaip jau buvo minėta, dvinariai $A^{III}B^V$ grupės puslaidininkiai skiriasi savo gardelės parametrais ir draustinių energijų tarpo vertėmis. Šios vertės 1.5 pav. pažymėtos taškais. Auginant trinarius (pvz.: GaAsBi, GaInAs, GaAsSb) ar keturnarius (pvz.: GaNAsBi, BGaInAs, GaInAsBi) junginius priklausomai nuo sudėties galima varijuoti gardelės parametrus ir gauti skirtingas E_g vertes. Jos 1.5 pav. pažymėtos linijomis, pasižyminčiomis netiesiškumu. Intarpe matoma, kad didėjant Bi koncentracijai šis netiesiškumas mažėja. Tai paaiškina VBAC teorija, aprašyta 1.1.1 skyriaus pradžioje, detalesni skaičiavimai pateikiami toliau šiame skyriuje.

Auginant trinarius bismidus ir kitus junginius galima suderinti sluoksnio gardelės parametą su padėklo gardelės parametru – praktikoje naudojami suderintų gardelių GaInAs/InP sistemų pagrindu iki $\sim 1,7 \mu\text{m}$ bangų ruože veikiantys detektoriai. Jų veikimo ruožą galima praplėsti iki $\sim 2,5 \mu\text{m}$ t. y. pasiekti mažesnę draustinių energijų tarpą, bet tokiu atveju padėklo ir sluoksnio gardelės nebėra suderintos. Keturnariai bismidiniai junginiai šioje vietoje turi privalumą prieš trinarius – GaInAsBi sluoksnius auginant ant InP padėklų galima ir suderinti gardelės parametą, ir gauti norimą E_g vertę. Teoriškai ją galima sumažinti net iki 0,24 eV ($\sim 6 \mu\text{m}$) išlaikant InP padėklo ir GaInAsBi suderintus gardelės parametrus, tačiau į kristalinę gardelę tektų įvesti net 34% Bi ^[11].



1.5 pav. A^{III}B^V grupės junginių E_g priklausomybė nuo gardelės parametro (intarpe – GaAsBi junginio E_g mažėjimo priklausomybė nuo Bi koncentracijos) [41].

Nustatyta, kad junginių, sudarytų iš A^{III}B^V grupės dvinarių puslaidininkių, gardelės parametrai paklūsta Vegardo dėsnui. Jis teigia, kad trinarių junginių gardelės parametras gali būti apskaičiuojamas tiesinės interpoliacijos būdu iš dvinarių junginių gardelės parametru. Matematiškai jis išreiškiamas:

$$a_{GaAs_{1-x}Bi_x} = xa_{GaBi} + (1-x)a_{GaAs}, \quad (1.1)$$

kur $a_{GaAs_{1-x}Bi_x}$, a_{GaBi} , a_{GaAs} atitinkamai yra GaAsBi, GaBi ir GaAs gardelės parametrai, x parodo, kokia dalis arseno pakeista bismutu.

Ketunariams junginiams formulės tampa sudėtingesnės. Šie junginiai gali būti kelių tipų. Junginį gali sudaryti vienas III (arba V) grupės elementas ir trys V (arba III) grupės (pvz.: GaNAsBi arba BGaInAs) arba, kaip yra GaInAsBi junginyje – du III grupės elementai ir du V grupės elementai. Pastaruoju atveju Vegardo dėsnio išraiška gardelės parametrai apskaičiuoti yra tokia [19]:

$$a_{Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x} = (1-y)(1-x)a_{InAs} + (1-y)xa_{InBi} + \\ + y(1-x)a_{GaAs} + yxa_{GaBi}, \quad (1.2)$$

kur $a_{Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x}$, a_{InAs} , a_{InBi} , a_{GaBi} , a_{GaAs} atitinkamai yra GaInAsBi, InAs, InBi, GaBi ir GaAs gardelės parametrai, x parodo, kokia dalis arseno pakeista bismutu, o y – kokia dalis galio nėra pakeista indžiu.

Draustinių energijų tarpo vertės kitimas yra sudėtingesnis nei Vegardo dėsnis, nes medžiagų, kurių komponentų elektroneigiamumų skirtumas yra didelis (pvz., GaAsBi), draustinių energijų tarpo vertė priklauso nuo komponentų santykio. Lygtis pakoreguojama remiantis VBAC teorija ir įvedant lankiškumo (angl. *bowing*) parametą b :

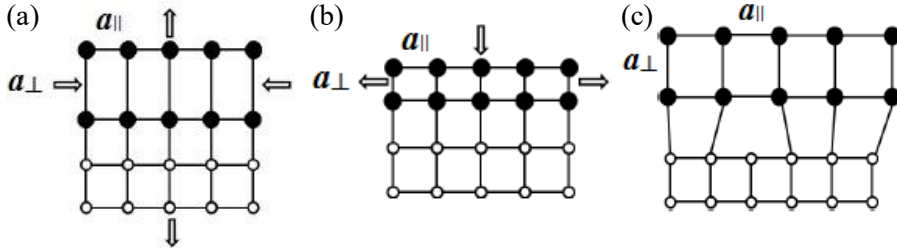
$$E_{GaAs_{1-x}Bi_x} = xE_{GaBi} + (1-x)E_{GaAs} + x(1-x)b, \quad (1.3)$$

kur $E_{GaAs_{1-x}Bi_x}$, E_{GaBi} , E_{GaAs} atitinkamai yra GaAsBi, GaBi ir GaAs draustinių energijų tarpai.

Ketunariams junginiams formulė sudėtingesnė, bet skaičiavimai analogiški^[42]:

$$E_{Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x} = \left(E_{GaAs} + \frac{dE_{GaAs_{1-x}Bi_x}}{dx} x \right) y + \left(E_{InAs} + \frac{dE_{InAs_{1-x}Bi_x}}{dx} x \right) (1-y), \quad (1.4)$$

kur $E_{Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x}$, E_{GaBi} , E_{GaAs} , $E_{InAs_{1-x}Bi_x}$ atitinkamai yra GaInAsBi, GaBi, GaAs, InAsBi draustinių energijų tarpai.



1.6 pav. Suspausta ($a_{\perp} > a_{\parallel}$, a), ištempta ($a_{\perp} < a_{\parallel}$, b) ir relaksavusi ($a_{\perp} = a_{\parallel}$, c) kubinė kristalinė gardelė.

Visos anksčiau aprašytos savybės galioja relaksavusioms gardelėms, tačiau auginant sluoksnius, turinčius didesnę (mažesnę) gardelės parametą, ant padėklų su mažesniu (didesniu) gardelės parametru (pvz., GaInAsBi ant GaAs) iki tam tikro kritinio storio sluoksniai auga įtempti: suspausti (angl. *compressive strain*, 1.6 pav. a) arba ištempti (angl. *tensile strain*, 1.6 pav. b). Tai reiškia, kad sluoksnio gardelės parametras, lygiagretus paviršiui ($a_{\parallel}$), sutampa su padėklo gardelės parametru, o statmenas ($a_{\perp}$) yra atitinkamai didesnis arba mažesnis. Pasiekus tam tikrą sluoksnio storį susiformuoja dislokacijos, kurios padeda relaksuoti – t. y. gardelė pradeda

įgauti tarpinę būseną tarp įtemptos ir relaksavusios, o įvykus visiškai relaksacijai – gardelė įgauna savąjį tūrinio junginio parametą nepriklausomai nuo padėklo gardelės parametro (1.6 pav. c).

Sluoksnio storis, ties kuriuo įvyksta relaksacija, vadinamas kritiniu storiu. Jis priklauso nuo medžiagos ir jos sudėties. Pavyzdžiui, $\text{Ga}_{0,886}\text{In}_{0,114}\text{As}/\text{GaAs}$ sluoksniai asimetriškai relaksuoja $[-110]$ ir $[110]$ kryptimis, ir net $2\text{ }\mu\text{m}$ storio jie dar nėra visiškai relaksavę. Relaksacija vyksta netolygiai, jos pradžia ir relaksacijos laipsnis stipriai priklauso nuo auginimo sąlygų^[43]. $\text{GaAs}_{0,94}\text{Bi}_{0,06}$ sluoksniai pasižymi simetrine relaksacija (t. y. relaksuoja vienodai $[-110]$ ir $[110]$ kryptimis), o dėl siauro kokybiškiems sluoksniams tinkamo auginimų lango auginimo sąlygos nedaro didelės įtakos relaksacijai^[44].

Apie GaInAsBi sluoksnių relaksacijos priklausomybę nuo storio ir/ar auginimo sąlygų publikacijų vis dar nėra atspausdinta.

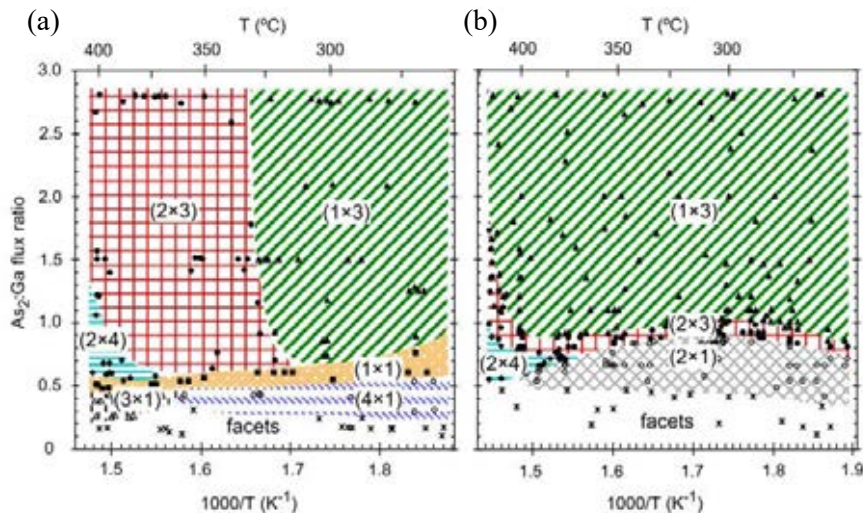
1.1.3. *In-situ* struktūriniai tyrimai

Mokslininkus bismuto įterpimas į sluoksnius labiausiai traukia dėl $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ grupės puslaidininkių juostinės struktūros pokyčio, tačiau norint šias savybes pritaikyti prietaisų gamyboje, labai aktuali yra sluoksnių kokybė ir rezultatų atkartojamumas. Taigi, svarbu žinoti sluoksnių sudėtį, kas keturnariams bismidams ne visada yra labai paprasta.

Didelės energijos atspindėtų elektronų difrakcijos (RHEED) metodika yra skirta *in-situ* stebėti paviršiaus atomų rekonstrukcijas MBE auginimo metu. Jei auginimo metu auga lygus sluoksnis – stebimos rekonstrukcijos, jei formuojasi salos (3D) – rekonstrukcijų nesimato, stebimas atspindžio taškavimasis. Bismidų auginime ši charakterizavimo metodika yra svarbiausia, nes stebint rekonstrukcijas galima įvertinti, ar sluoksnis auga pakankamai lygus.

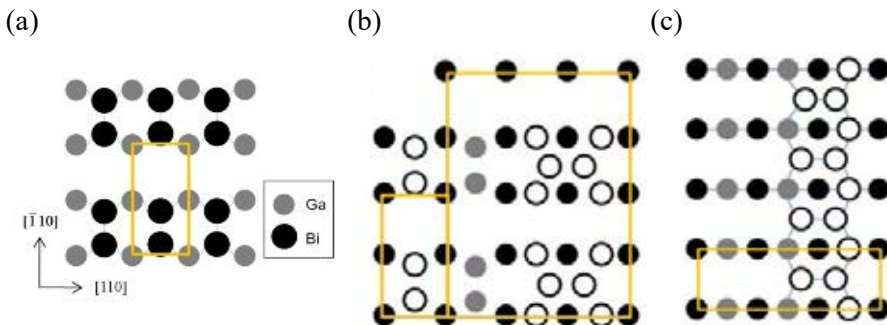
Masnadi-Shirazi ir kt. aprašė, kokias rekonstrukcijas GaAs auginimo metu galima stebėti priklausomai nuo auginimo sąlygų: As ir Ga santykio bei auginimo temperatūros (1.7 pav. a). Esant As pertekliui galima stebėti (1×3) , (2×3) , (2×4) rekonstrukcijas, Ga pertekliaus atveju – (3×1) , (4×1) , o esant stechiometriniam As_2/Ga (1:1) santykiui – (1×1) . Kadangi As_2/Ga srautų santykis yra labai svarbus GaAsBi sluoksnių auginimui, būtent pastaroji sritis ir naudojama As_2 srauto kalibracijai. Jei auginant GaAs papildomai leidžiamas Bi srautas, atsiranda ir kitokių rekonstrukcijų, pavyzdžiui, (2×1) . Šios rekonstrukcijos stebimos, kai As_2/Ga santykis yra artimas stechiometriniam (1.7 pav. b), o auginimo temperatūros žemiau $400\text{ }^\circ\text{C}$, t. y. kai yra optimalios sąlygos GaAsBi auginimui. Kitokios

rekonstrukcijos byloja apie As perteklių ar trūkumą, iš jų galima spręsti, kokį parametą reikia koreguoti ^{[45][46]}.



1.7 pav. RHEED rekonstrukcijos auginant GaAs (a) ir GaAsBi (b) prie skirtingų As_2/Ga srautų santykių (0–3) ir temperatūrų (250–425 $^{\circ}C$) ^[45].

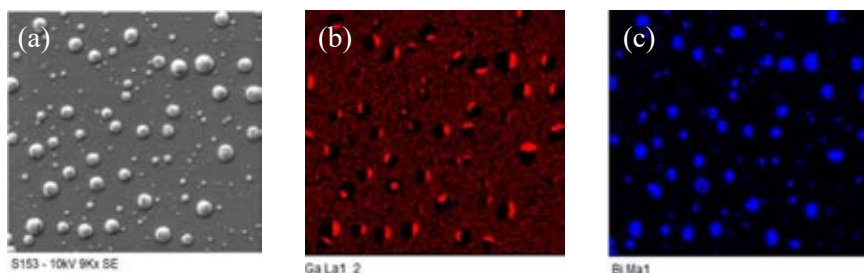
Bastiman ir kt. RHEED matavimus sugretino su skenuojančio tunelinio mikroskopo matavimų rezultatais ir pateikė atomų išsidėstymo modelius, kurie sukuria konkrečias rekonstrukcijas. Autoriai pritaria, kad (2×1) rekonstrukcijos stebimos GaAsBi auginimo metu, kai sluoksnis auga be lašų paviršiuje. 1.8 pav. a pateikta atomų išsidėstymo schema, sudaryta iš GaBi monosluoksnio. Geltonai pažymėta sritis sukuria (2×1) rekonstrukcijas. Autoriai teigia, kad Bi įsiterpimą į GaAs sluoksnį apsprendžia ne Bi prikibimo koeficientas, o Bi klasterių segregacija, vykstanti per (2×1) rekonstrukcijų transformaciją į (4×3) rekonstrukcijas (1.8 pav. b). Kritinis sluoksnio kokybės faktorius yra būtent segregacijos koeficiento mažėjimas mažėjant temperatūrai, kuris ir leidžia užauginti geros kokybės sluoksnius. Tuo tarpu Bi srauto įvedimas esant (2×1) rekonstrukcijoms ir (1×3) rekonstrukcijos (1.8 pav. c) veda link lašų susidarymo dėl paviršinių Bi-Bi atomų sąveikos ^{[47][48]}. Taip pat užauginti GaAsBi sluoksniai gali demonstruoti įvairias $(n \times 3)$ rekonstrukcijas priklausomai nuo auginimo temperatūros. Pavyzdžiui, auginant sluoksnius aukštesnėje nei 350 $^{\circ}C$ temperatūroje, (2×1) rekonstrukcijos virsta (4×3) per tarpines (1×3) , todėl pagal rekonstrukcijas galima kontroliuoti auginimo temperatūrą ^[49].



1.8 pav. (2x1) (a) ^[47], (2x1) pereinančias į (4x3) (b) ir (1x3) (c) ^[49] rekonstrukcijas sukuriantis Ga, As ir Bi atomų išsidėstymas $[-110]$ ir $[110]$ kryptimis.

1.1.4. *Ex-situ* struktūriniai tyrimai

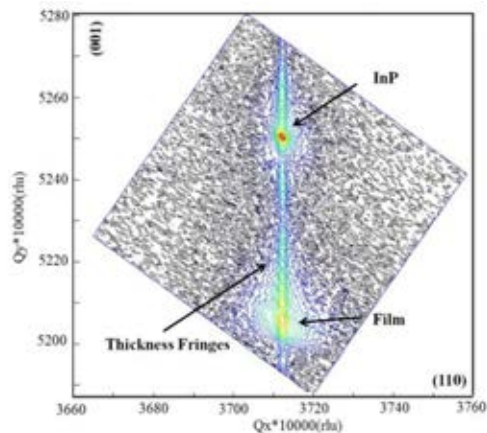
Paviršiaus morfologijai *ex-situ* aprašyti dažnai naudojama atominės jėgos mikroskopija (AFM). Išmatuotas sluoksnio šiurkštumas yra svarbus parametras sluoksnio kokybei įvertinti, nes norint sluoksnius pritaikyti prietaisų gamyboje paviršiai turi būti pakankamai lygūs (įmanoma užauginti bismidinius sluoksnius, kurių šiurkštumas (*RMS*) neviršija 1 nm). Deja, dažniausiai didinant Bi kiekį sluoksniuose ir nekeičiant kitų parametrų, sluoksnių šiurkštumas didėja ^[50]. AFM nuotraukose gali būti stebimi ir duobės ar lašai sluoksnio paviršiuje, rodantys technologinių sąlygų neatitikimus, pavyzdžiui, nesuderintą Bi/As srautų santykį, As trūkumą ir t. t. Šiuo metodu galima identifikuoti lašų pasikartojamumą, dydį, formą. Tuos pačius parametrus galima įvertinti ir skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM), tačiau pastarasis metodas naudojamas rečiau, nes pasirošimas yra ilgesnis, kadangi matavimai vyksta vakuume. Tačiau SEM privalumas prieš AFM yra tas, kad energinės dispersijos Rentgeno spindulių spektrometro (EDX) pagalba galima išsiaiškinti lašų elementinę sudėtį. 1.9 pav. matomos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu padarytos paviršiaus nuotraukos ir EDX žemėlapiai, rodantys Ga ir Bi lašus ^{[14][51]}.



1.9 pav. GaSbBi sluoksnio paviršius su nehomogeniškais Ga ir Bi lašais (a) ir EDX žemėlapis, rodantis Ga (b) ir Bi (c) lašus ^[14].

Gilesnių defektų analizei dažnai naudojami peršviečiančio elektroninio mikroskopo (TEM) tyrimų rezultatai. Naudojant šį metodą galima įvertinti sluoksnio storį, dislokacijų tankį, bismuto segregaciją sluoksnyje (ne paviršiuje), sluoksnių sąlyčio ribų kokybę, atomų difuziją tarp sluoksnių ir t. t. *Balades ir kt.* augino 130 nm storio GaAsBi struktūrą ir nustatė, kad Bi perteklius atkaitinimo metu išsiskiria į tolygiai bandinyje pasiskirsčiusius Bi praturtintus klasterius, kurių skersmuo yra 12 nm, o klasteriai sudaryti iš rh-Bi fazės. Klasterių susidarymas sumažina įtempimus GaAsBi/GaAs sistemoje [52].

Kita labai svarbi metodika, leidžianti aprašyti kristalinių gardelių struktūrą – didelės skyros Rentgeno spindulių difraktometrija (HR-XRD). Straipsniuose dažniausiai pateikiamos (004) plokštumos svyravimo kreivės (angl. *rocking curves*, ω - 2θ scan), iš kurių pagal sluoksnio smailės 2θ padėtį, remiantis Brego dėsniu (001) plokštumai (2.5), galima nustatyti gardelės parametą $a_{\perp}$. Žinant šį parametą, visiškai relaksavusioms arba visiškai įtemptoms medžiagoms galima apskaičiuoti ir sluoksnio sudėtį. Dalinai relaksavusioms medžiagoms reikalingas papildomas atvirkštinės gardelės žemėlapis (RSM) matavimas. Matuojant 115 ar 224 reflekso žemėlapi galima apskaičiuoti gardelės parametrus dviem kryptimis, iš šių matavimų galima paskaičiuoti ir gardelės įtempimus [53]. Vieno tokio žemėlapio atvirkštinėse koordinatėse pavyzdys įtemptam $\text{Ga}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As}_{0,964}\text{Bi}_{0,036}$ sluoksniui ant InP padėklo matomas 1.10 pav.



1.10 pav. Įtempto $\text{Ga}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As}_{0,964}\text{Bi}_{0,036}$ sluoksnio, užauginto ant InP padėklo, (224) plokštumos atvirkštinės gardelės žemėlapis [53].

Rezerfordo atgalinės sklaidos (RBS) metodika skirta medžiagų elementinei sudėčiai per sluoksnio profilį bei elementų pasiskirstymui gardelėje nustatyti. GaAsBi sluoksniams RBS metodiką derinant su

HR-XRD matavimų rezultatais, ekstrapoliacijos būdu buvo įvertinta bismuto koncentracija sluoksnyje bei apskaičiuotas GaBi gardelės parametras ^[28]. Gauta GaBi vertė $6,33 \pm 0,06$ Å dera su teoriškai apskaičiuota ir dažnai naudojama $6,324$ Å ^[26]. Antrinių jonų masių spektroskopija (SIMS) yra dar vienas medžiagų analizės metodas, skirtas nustatyti plonų dangų sudėtį. Bismidų tyrimams šis metodas gali būti naudojamas tiriant legirantų kiekio pasiskirstymą sluoksnyje, tačiau gylio profilio matavimas yra destruktivus ^[54]. Šis metodas kartais naudojamas kartu su RBS. Jie papildo vienas kitą, kadangi RBS gali tirti medžiagas, sudarytas tik iš kelių elementų, o SIMS spektrus analizuoti yra sudėtingiau ^[50]. RBS ir SIMS matavimų rezultatai neretai sutinkami bismidų publikacijose, tačiau plačiau nagrinėjami nebus, nes šiame darbe tokie matavimai atlikti nebuvo.

1.2. Bismidų auginimas

Auginant bismidus sudaromos nestandartinės lyginant su kitais $A^{III}B^V$ grupės elementais technologinės sąlygos. Bismidų sluoksniams auginti naudojami du pagrindiniai metodai: MOCVD ir MBE. Nesvarbu, kurį metodą pasirinksim, optimalių auginimo sąlygų sritis yra pakankamai siaura, todėl reikia optimizuoti pagrindinius technologinius parametrus: šaltinių ir padėklo temperatūras, sluoksnių auginimo greičius, In, Ga, As, Bi srautus. Šiame skyriuje bus aptariami bismidų auginimo metodai, auginimo sąlygų parinkimas ir atkaitinimo po auginimo įtaka sluoksnių savybėms.

1.2.1. Auginimo metodai

Prieš 20 metų GaAsBi sluoksniai buvo sėkmingai užauginti MOCVD metodu iš metaloorganinių pirmtakų. Stori 500 nm sluoksniai buvo auginti 365 °C temperatūroje, į juos buvo įvesta apie 2% Bi ^[1]. Vėliau tie patys autoriai į GaAsBi sluoksnius įterpė iki 2,6% Bi. Tame pačiame straipsnyje jie taip pat aptarė tai, kad į GaAsBi sluoksnį norint įvesti indį MOCVD metodu, padėklo temperatūrą reikia pakelti mažiausiai iki 420 °C. Tokios temperatūros reikia Ga pirmtako skilimui, kai jis auginimo kameroje yra kartu su In pirmtaku. Taigi nors MOCVD metodika tinkama trinarių bismidų auginimui, GaInAsBi sluoksnių užauginti šiuo metodu nepavyko iki šiol, todėl tęsiama naujų pirmtakų paieška, kuriuos naudojant auginimo temperatūrą būtų galima sumažinti iki 420 °C ^[55].

GaAsBi ir GaInAsBi sluoksniai yra auginami MBE metodu iš kietos fazės ir dujų. Šaltiniai abiem atvejais yra metalai, tik pirmu atveju As gaunamas iš As_4 arba As_2 molekulių ^{[20][56]}, antru – iš arsino (AsH_3) ^{[36][57]}.

Pirmą kartą GaAsBi sluoksniai MBE būdu buvo užauginti 2003 metais ant GaAs padėklų 350–410 °C temperatūroje iš kietos fazės (su As₄), į sluoksnius buvo įterpta iki 4,5% Bi ^[18].

Vos po dvejų metų ta pati grupė paskelbė apie GaInAsBi sluoksnius, užaugintus tuo pačiu būdu ant InP padėklų. Jiems pavyko į sluoksnius įterpti ~2,5% Bi ^[19]. Iki šiol publikacijose didžiausias Bi kiekis, įterptas į GaInAsBi sluoksnius ant InP, yra ~7% ^{[42][53]}, o ant GaAs publikacijų nebuvo.

1.2.2. Molekulinių pluoštų epitaksijos auginimo sąlygos

Daug svarbiau yra ne pasirinkti auginimo metodą, o sukurti netipiškas bismidų auginimo sąlygas. Lyginant su arsenidais ar stibidais, bismidų sluoksnių auginimui labai svarbūs yra III/V grupės srautų santykiai artimi vienetui bei žemos padėklo temperatūros, nes pasirinkus standartines GaAs auginimo sąlygas bismutas linkęs segreguoti ir suformuoti lašus sluoksnio paviršiuje. Būtent MBE auginimo metodika yra tinkamesnė auginimui žemose temperatūrose ir šiuo metu vienintelė, kurią naudojant pavyko užauginti GaInAsBi sluoksnius.

Standartinės GaAs auginimo sąlygos yra ~510–540 °C padėklo temperatūra ir As/Ga srautų santykis ~7–10. Šiomis sąlygomis bismuto įsiterpimą į sluoksnį apsunkina jo dydis ir polinkis segreguoti. Žinoma, tokioje temperatūroje Bi puikiai gali būti naudojamas kaip surfaktantas auginant InAs kvantinius taškus ant GaAs; jis gali padėti kontroliuoti kvantinių taškų dydį, tankį bei pagerinti jų optines savybes ^{[58][59]}. Deja, norint auginti bismidinčius sluoksnius auginimo temperatūrą tenka žeminti, o As/Ga srautų santykį mažinti, kad bismuto atomai pasiekę paviršių įsiterptų į sluoksnį, o ne nugaruotų atgal į auginimo kamerą.

Pirmieji straipsniai apie GaAsBi sluoksnių auginimą MBE būdu supažindino su Bi įterpimo į epitaksinius sluoksnius auginimo sąlygomis. *Tixier ir kt.* teigė, kad be žemos auginimo temperatūros labai svarbu, kad GaAsBi auginimo metu As₂/Ga srautų santykis būtų artimas stehiometriniam (~1:1). Taip yra todėl, kad Bi ir As atomams varžantis dėl vietos gardelėje, Bi atomai turėtų galimybę įsiterpti į As vietą. Jiems pavyko įterpti iki 3,1% Bi 380 °C auginimo temperatūroje ir kombinuojant XRD ir RBS rezultatus ekstrapoliacijos būdu apskaičiuoti GaBi gardelės parametą 6,33±0,06 Å ^[28].

Yoshimoto ir kt. įterpė iki 4,5% Bi 350–410 °C auginimo temperatūrų intervale ir teigia, kad As srautų „langas“ yra labai mažas Bi įsiterpimui į sluoksnį, o didinant Bi srautą, Bi įsiterpimas į sluoksnį didėja iki tam tikro

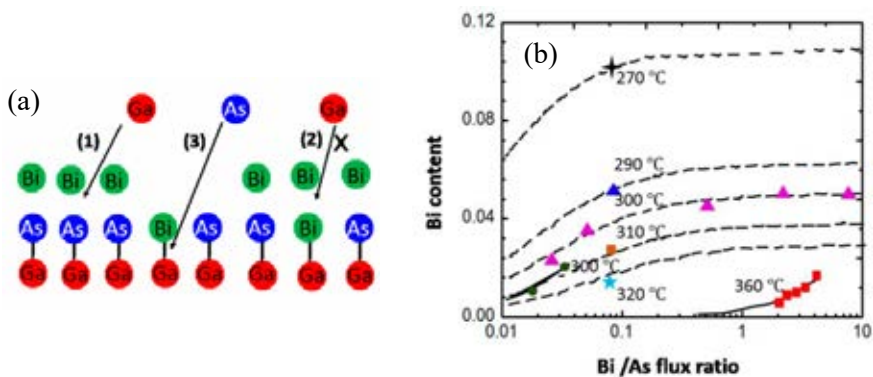
taško, kurį apibrėžia auginimo temperatūra. Toliau didinant Bi srautą, perteklinis jo kiekis formuoja drėkinamąjį sluoksnį ant paviršiaus ^[18].

Vėliau buvo publikuoti du straipsniai, aprašantys skirtingus GaAsBi sluoksnių augimo modelius. Pirmiausia *Lu ir kt.* aprašė teorinį modelį, paaiškinantį, kaip fizikiniu požiūriu Bi kiekis priklauso nuo auginimo sąlygų. 1.11 pav. a pateikti trys besivaržantys procesai:

a) Bi atomo įsiterpimas tarp As atomo, priklausančio sluoksniui, ir Bi drėkinančio sluoksnio, arba Bi-Ga-As ryšio formavimasis,

b) Ga atomo įsiterpimas tarp dviejų Bi atomų, arba Bi-Ga-Bi ryšio formavimasis,

c) As atomo įsiterpimas tarp Ga ir Bi atomų, arba tiksliau Bi garavimas, kai Bi atomas pakeičiamas As atomu.



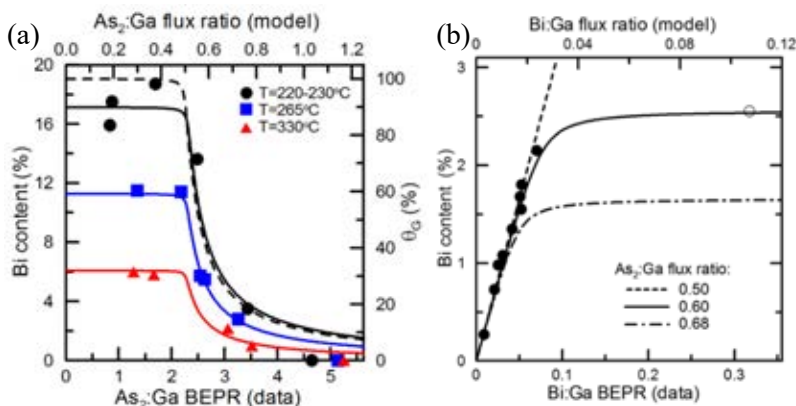
1.11 pav. Trijų besivaržančių procesų schema GaAsBi sluoksnio auginimo metu (a) ir Bi kiekio priklausomybė nuo Bi/As santykio (b) ^[14].

Visi šie procesai yra apibendrinami formule, kuri paaiškina Bi kiekio didėjimą mažinant As_2 srautą, kai Bi srautas ir augimo temperatūra išlieka pastovūs. Taip yra todėl, kad Bi ir As nuolatos varžosi su Ga dėl vietų gardelėje (1 ir 3 procesai, 2 proceso tikimybė kitų procesų atžvilgiu yra labai maža dėl galimų didelių įtempimų, todėl jis į modelį nėra įtraukiamas). Dėl tos pačios priežasties didelis As kiekis sumažina Bi koncentraciją. 1.11 pav. b matome, kad nekeičiant kitų parametrų Bi koncentracija didėja didėjant Bi srautui, kol pasiekia įsisotinimą, arba mažėjant auginimo temperatūrai. Taigi *Lu ir kt.* modelis gerai paaiškina Bi kiekio priklausomybę nuo Bi ir As srautų santykio bei auginimo temperatūros. Anot autorių, būtent As_2 srautas yra kritinis parametras, tačiau modelis nebegalioja, kai $As_2/Ga \sim 1$ (t. y. kai Bi kiekis yra didelis), nes tuomet paviršiuje nebėra As atomų pertekliaus ^[35].

Kiek vėliau ta pati grupė aprašė naują modelį, kuris įvertina ir Bi įsiterpimą į sluoksnį, kai As_2/Ga santykis yra artimas vienetui. Į modelį įtraukiami trys tarpusavyje konkuruojantys procesai:

- a) Bi atomo prisijungimas prie laisvo Ga atomo,
- b) Ga atomo „ataka“ į jau prisikabinusį prie paviršiaus Bi atomą (šis procesas ankstesniame darbe buvo atmestas kaip mažai tikėtinas),
- c) Bi atomo nugaravimas iš sluoksnio.

Toks modelis paaiškina Bi priklausomybę nuo As_2/Ga ir Bi/Ga santykių. Esant mažiems As_2/Ga santykiams (iki $\sim 0,5$) arseno kiekis nedaro įtakos Bi įsiskverbimui į gardelę, tačiau šį santykį didinant iki ~ 5 , Bi įsiterpimas palaipsniui mažėja iki 0, nes mažėja Ga atomų paviršiuje, o paviršiaus padengimas Ga atomais yra svarbus parametras šiame modelyje (1.12 pav. a).

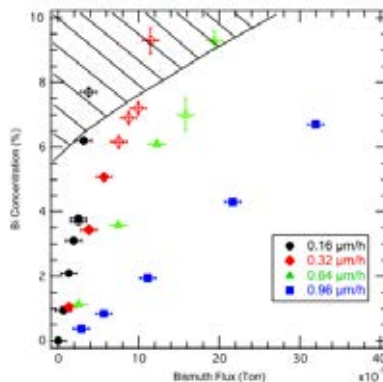


1.12 pav. Bi kiekio GaAsBi sluoksnyje priklausomybė nuo As_2/Ga (a) ir Bi/Ga (b) srautų ir ekvivalentinių slėgių santykių^[60].

Tuo tarpu Bi kiekio priklausomybė nuo Bi/Ga santykio iš pradžių yra tiesinė, tačiau viršijus tam tikrą ribą, ties kuria sluoksnio paviršius prisisotina Bi atomų, Bi kiekis vėl priklauso nuo As_2/Ga santykio ir padėklo temperatūros (1.12 pav. b). Bi įsiterpimo priklausomybė nuo padėklo temperatūros buvo tirta $220\text{--}330^\circ\text{C}$ temperatūrų intervale, kuriame Bi kiekis GaAsBi sluoksnyje didėja nuo 2 iki 22%^[60].

Ptak ir kt. pateikia alternatyvų kinetiškai apriboto augimo modelį, teigiantį, kad dideli augimo greičiai stabdo bismuto segregaciją į paviršių, todėl galima pasiekti platesnį auginimo sąlygų intervalą sluoksniams be paviršinių Bi lašų paviršiuje. Autoriai papildė *Lu ir kt.* modelį su didesnėmis Bi koncentracijomis ir mažesniais Bi/As srautų santykiais padidindami augimo greitį. 1.13 pav. lašai formuojasi tik užbrūkšniuotoje srityje, tai

reiškia, kad nemažas auginimo sąlygų intervalas leidžia gauti sluoksnius be lašų, kas ir yra svarbiausia GaAsBi sluoksnių auginime ^[56].



1.13 pav. Bi koncentracijos priklausomybė nuo Bi srauto esant skirtingiems augimo greičiams ^[56].

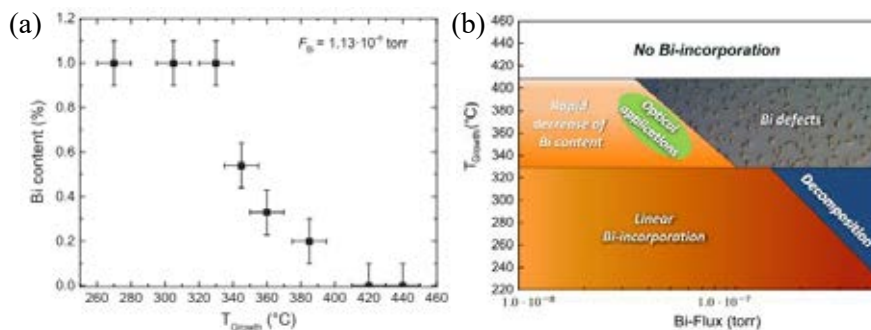
Nors pirmieji straipsniai apie MBE būdu užaugintus GaAsBi ir GaInAsBi sluoksnius pasirodė vos kelių metų tarpu, publikacijų apie keturnarius GaInAsBi junginius yra gerokai mažiau, o ypač detaliai aprašančių auginimo parametrų įtaką Bi įterpimui į sluoksnį yra vos keli. Taip greičiausiai yra todėl, kad pagrindinės auginimo sąlygų tendencijos yra panašios kaip ir GaAsBi. Be to, ir grupių, auginančių keturnarius junginius, yra gerokai mažiau.

Pirmuose straipsniuose apie GaInAsBi taip pat teigiama, kad As srautas daro didelę įtaką Bi įsiterpimui į sluoksnį: per didelis As srautas neleidžia įsiterpti bismuto atomams, o per mažas – prastina sluoksnio kokybę ir didina šiurkštumą. Autoriams pavyko įterpti iki 2,5% Bi 250–350 °C temperatūrų intervale ^[19]. *Petropolous ir kt.* teigia, kad Bi koncentracija GaInAsBi sluoksniuose priklauso nuo trijų parametrų: auginimo temperatūros, As/Bi srauto ir auginimo greičio. Mažesni auginimo greičiai ir As/Bi srautų santykiai leido padidinti Bi koncentraciją, tačiau autoriai sutinka su kitais, kad svarbiausias parametras visgi yra padėklo temperatūra. Autoriams pavyko įterpti iki 3,6% Bi, kai auginimo temperatūra buvo 260–350 °C intervale.

Platesnį auginimo sąlygų tyrimą atliko *Bennarndt ir kt.* grupė. Autoriai ištyrinėjo Bi kiekio sluoksnyje priklausomybę nuo temperatūros bei Bi srauto. 1.14 pav. a matomas Bi kiekio sluoksnyje mažėjimas, tačiau tik pasiekus 330 °C temperatūrą, o ne visame auginimo temperatūrų intervale, kaip teigia *Feng ir kt.* ^[21]. Abiejų darbų autoriai teigia, kad lyginti auginimo

temperatūros yra sudėtinga, nes dėl skirtingų temperatūrų matavimo būdų gali atsirasti paklaidos tarp išmatuotų ir realių temperatūrų ^[61].

Bi įsiterpimo į sluoksnį mažėjimą buvo bandoma kompensuoti didinant Bi srautą, bet taip sluoksniai pasidarė defektingesni. Taip galėjo būti todėl, kad keliant padėklo temperatūrą atomų migracijos ilgis didėja, tuo pačiu padidėja dviejų bismuto atomų susidūrimo tikimybė, besibaigianti klasterio ar lašo susiformavimu (1.14 pav. b). Didinant Bi srautą esant mažoms auginimo temperatūroms viskas baigiasi skilimu, kurį apibrėžia termodinaminiai konkrečios medžiagos parametrai.



1.14 pav. Bi koncentracijos priklausomybė nuo augimo temperatūros (a) ir paviršiaus kokybės priklausomybė nuo augimo temperatūros ir Bi srauto (b) ^[61].

Zhou ir kt. aprašo GaInAsBi MBE su dujiniu arseno šaltiniu auginimus. Jie tyrė Bi srauto ir In/Ga santykio įtaką Bi įsiterpimui į GaInAsBi sluoksnius ir jų elektrinėms savybėms. Autoriai nustatė, kad naudojant mažą In/Ga santykį Bi kiekis sluoksnyje didėja tiesiškai lyginant su jo srautu iki įsisotinimo ribos. Bi įsiterpdamas į GaInAs gardelę elgiasi kaip p-tipo priemaiša, kuri išlaiko didelį elektronų judrį iki 6,2% Bi. Ta pati grupė kitame darbe tyrinėja Bi srauto ir AsH_3 slėgio įtaką Bi įsiterpimui į sluoksnį bei sluoksnių savybėms ^[62]. Analogiškai kaip ir kieto As šaltinio MBE atveju, didinant Bi srautą ir mažinant AsH_3 slėgį, Bi įsiterpimas į sluoksnį gerėja ir kinta tiesiškai iki įsisotinimo vertės, kita vertus labai maži AsH_3 slėgiai prastina GaInAsBi optines savybes. Maksimalus įterpto Bi kiekis – 1,13% ^[36]. Vėliau ta pati grupė bandė legiruoti GaInAsBi sluoksnius, taip pagerindami jų kokybę. Sluoksnių elektronų koncentracijos padidėjo didinant legiranto C kiekį (CBr_4 šaltinio slėgi), tačiau Bi kiekis sluoksnyje nepakito ^[54].

1.2.3. *Ex-situ* atkaitinimas po auginimo

Puslaidininkinių sluoksnių, užaugintų žemose temperatūrose, atkaitinimas yra svarbus technologinis procesas, leidžiantis pagerinti sluoksnių charakteristikas. Straipsniuose aprašomas žematemperatūrių GaAs sluoksnių atkaitinimas 600 °C temperatūroje (auginimo temperatūra ~200 °C) kelias minutes. Krūvininkų gyvavimo trukmės padidėja nuo dešimčių iki kelių šimtų pikosekundžių, tačiau dėl As pakaitinių defektų kiekio sumažėjimo taip pat keliomis eilėmis padidėja ir varža ^[63]. Panašūs eksperimentai buvo atlikti ir su žematemperatūriais GaAsBi sluoksniais, tačiau efektas buvo priešingas – krūvininkų gyvavimo trukmės ženkliai sutrumpėjo. GaAsBi sluoksniai buvo atkaitinami 700 °C temperatūroje, sluoksnių su 6% Bi gyvavimo trukmės po atkaitinimo sutrumpėjo beveik dviem eilėmis ^[64].

Yoshimoto ir kt. atkaitino GaAsBi sluoksnius su 2,2% Bi iki 700 °C ir teigė, kad fotoluminescencijos (PL) smailės maksimumo intensyvumas nekito, o atkaitinus 800 °C temperatūroje intensyvumas sumažėjo dėl Bi atomų persitvarkymo ^[65].

Moussa ir kt. GaAsBi sluoksnius su 3,7% Bi 15 min kaitino auginimo kameroje 400–700 °C temperatūrų intervale ir stebėjo ženklų fotoluminescencijos smailės intensyvumo padidėjimą (bei pusplėčio sumažėjimą) didėjant atkaitinimo temperatūrai, o pakėlus temperatūrą iki 750 °C – nežymų sumažėjimą. Atkaitinant iki 700 °C sluoksniai pasižymėjo ne tik geresnėmis optinėmis savybėmis (fotoluminescencijos intensyvumas išaugo viena eile), bet ir išliko geros kristalinės kokybės ^[66]. Vėliau ta pati grupė GaAsBi sluoksnius su 3,5% Bi atkaitino 550–700 °C temperatūrų ruože tomis pačiomis sąlygomis. Struktūrinių pakitimų autoriai nestebėjo. Fotoluminescencijos maksimumo intensyvumas didėjo temperatūrą didinant iki 600 °C, dar daugiau didinant – mažėjo, tačiau PL smailės padėtis išliko nepakitusi. Tiriant fotoatspindį, paaiškėjo, kad fotomoduliuoto atspindžio (PR) smailės padėtis kinta priklausomai nuo atkaitinimo temperatūros, kas rodytų, jog kinta draustinių energijų tarpo vertė, arba, kitaip tariant. Bi kiekis GaAs gardelėje. Dažniausiai fotoluminescencijos ir fotoatspindžio smailių tendencijos yra panašios, todėl autoriai PL matavimus atliko bandiniams su skirtingais bismuto kiekiais. Kadangi smailės padėtis nekito, o kito tik jos intensyvumas, autoriai padarė išvadą, kad fotoluminescencijos smailės prigimtis yra iš Bi klasterių arba kompleksinių defektų GaAsBi paviršiuje ar sandūroje su GaAs. Lygindami šiuos rezultatus su pastaruoju darbu, jame stebimą nežymų PL smailės sumažėjimą virš 700 °C autoriai aiškina galimu terminio paviršiaus irimo arba sandūros defektų pasekme ^[67]. *Donmez ir kt.*

GaAsBi sluoksnius su 2–3% Bi atkaitino 700 °C temperatūroje. Autoriai stebėjo fotoluminescencijos smailės poslinkį į ilgesnes bangas po atkaitinimo. Iš Ramano spektroskopijos ir AFM tyrimų rezultatų jie daro išvadą, kad atkaitinant sluoksnius dalis Bi atomų nuo paviršiaus įsiterpia į GaAsBi sluoksnį ^[68].

Mohmad ir kt. tyrė atkaitinimo įtaką GaAsBi sluoksniams su 4% Bi ir 4,8% Bi (atkaitinimo temperatūrų intervalas 600–800 °C, trukmė – 30 s). Užaugintose struktūrose buvo stebimi *Pendellösung* interferencijos bangavimai (angl. *fringes*), bylojantys apie kokybišką struktūrą. Atkaitinimas 600 °C temperatūroje struktūros kokybei įtakos nedaro, 700 °C temperatūroje sumažėja bangavimų ryškumas, o 800 °C temperatūroje jie visai išnyksta. Sluoksniai pasižymėjo fotoluminescencija kambario temperatūroje, abiejų sudėčių sluoksniams buvo stebimas fotoluminescencijos smailės intensyvumo padidėjimas tris kartus nekintant smailės padėčiai. Kadangi PL smailės intensyvumo kitimas nepriklauso nuo Bi kiekio, fotoluminescencijos intensyvėjimą autoriai aiškino ne Bi nehomogeniškumo mažėjimu, o būtent su Bi nesusijusių defektų kiekio mažėjimu ^[69].

Oe ir kt. atliko ne spartų ir trumpą atkaitinimą, kaip kiti autoriai, o atkaitino sluoksnius 30 min 560 °C temperatūroje As atmosferoje ir stebėjo fotoluminescencijos smailės intensyvumo trigubą padidėjimą ^[55]. *Rodrigo ir kt.* GaAsBi sluoksnius, užaugintus ant GaAs (311)B padėklų, kaitino dar ilgiau – 3 h, tačiau žemesnėje, 200 °C temperatūroje. Toks atkaitinimas pagerino struktūrinės ir optinės sluoksnių savybes: juose sumažėjo defektų, išnyko mozaikinė struktūra, o fotoluminescencijos signalas išaugo dviem eilėmis ^[70].

Visi aprašyti atkaitinimai yra atlikti kaitinant GaAsBi sluoksnius, dauguma stebėjo fotoluminescencijos smailės poslinkį, intensyvumo padidėjimą ar sumažėjimą. Yra keletas darbų, tyrinėjusių GaAsBi sluoksnių gyvavimo trukmes ir stebėjusių jų sutrumpėjimą po atkaitinimo ^[64]. Publikacijų apie keturnarių atkaitinimą iki šio darbo nebuvo.

1.3. Bismidinių sluoksnių taikymas

Bismidiniai junginiai gali būti panaudojami įvairiose taikymo srityse, įskaitant saulės elementus, lazerius, tranzistorius ar spintroninius prietaisus^{[34][71]}. Kiekvienam taikymui reikia optimizuoti sluoksnių savybes. Daugiausia bismidinių prietaisų yra pagaminta GaAsBi sluoksnių pagrindu, ir nors yra pavykę įterpti ir daugiau Bi į šiuos sluoksnius, tačiau prietaisų gamyboje yra naudojami sluoksniai su mažais Bi kiekiais. Apie GaInAsBi sluoksnių pagrindinius prietaisus straipsnių yra nedaug, nes labai mažas dalis grupių, dirbančių su bismidiniais junginiais, tyrinėja keturnarius.

Šiame skyriuje bus aptariami GaAsBi ir GaInAsBi sluoksnių pagrindu veikiantys prietaisai bei GaInAsBi sluoksnių pagrindinės charakteristikos, kurias iki šiol yra pavykę ištobulinti.

1.3.1. $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ prietaisai

GaAsBi junginių dažniausias pritaikymas yra šviesą emituojančių diodų gamyboje. *Lewis ir kt.* pademonstravo veikiantį GaAsBi šviesą emituojantį diodą, kurio elektroliuminescencijos emisija buvo stebima ties 987 nm ir buvo stabili 100–300 K temperatūrų intervale. Autoriai tai paaikšino dviem konkuruojančiais procesais: E_g didėjimu mažėjant temperatūrai ir tendencija mažėjant temperatūrai dominuoti emisijai iš žemesnių energetinių būsenų. Tiek elektroliuminescencijos, tiek fotoluminescencijos spektrai buvo platūs, o tai rodo defektinių būsenų susikūrimą dėl Bi įterpimo^[72]. *Hossain ir kt.* tyrinėjo tuo pačiu būdu pagamintų diodų emituojamo bangos ilgio priklausomybę nuo temperatūros ir pateikė $0,19 \pm 0,01$ nm/K temperatūrinio koeficiento vertę^[73].

Tominaga ir kt. pirmą kartą pademonstravo 390 nm storio aktyvios GaAsBi (2,5% Bi) srities pagrindu veikiantį šviesą kaupinamą lazerį. Lazerio emisijos smailė buvo stebėta ties 982 nm, o charakteristinė temperatūra β buvo 83 K (160–240 K), temperatūrinis koeficientas siekė tik 0,18 meV/K^[74]. *Fuyuki ir kt.* pademonstravo ilgabangės emisijos šviesą kaupinamą 300 nm storio aktyvios GaAsBi (5,9% Bi) srities pagrindu veikiantį lazerį. Lazerio emisijos smailė buvo ties 1204 nm, lazerio charakteristinė temperatūra β – 100 K (20–80 °C), o temperatūrinis koeficientas taip pat $\sim 0,18$ nm/K^[75].

Po metų ta pati grupė pirmą kartą pademonstravo elektriškai kaupinamą lazerį 100 nm storio aktyvios GaAsBi (3% Bi) srities pagrindu. Lazerio bangos ilgis buvo 1045 nm, lazerio charakteristinė temperatūra β –

125 K (15–40 °C), temperatūrinis koeficientas – net mažesnis nei buvo – 0,17 nm/K^[76].

Tai pat yra publikacijų apie lazerinius diodus, veikiančius GaAsBi duobių pagrindu. *Ludewig ir kt.* 2013 m. pademonstravo elektriškai kaupinamą 6,4 nm vienos QW GaAsBi (2,2% Bi) lazerį (947 nm)^[77]. Po metų *R. Butkutė ir kt.* pademonstravo 3QW GaAsBi (6% Bi) lazerį (1060 nm)^[78].

Iš GaAsBi sluoksnių su 5% Bi taip pat buvo sukonstruotos THz laikinės spektroskopijos sistemos, kuriose GaAsBi sluoksnis buvo naudojamas kaip detektorius, žadinamas 1 μm bangos ilgio lazeriu. Buvo pasiektas THz spektrinis plotis, viršijantis 2 THz (signalo-triukšmo santykis ~60 dB)^{[3][4]} ir 4 THz (signalo-triukšmo santykis ~60 dB)^[7]. Ta pati grupė iš GaAsBi sluoksnių su 8% Bi sukonstravo ir THz-TDS sistemą, kurioje ir emiterio, ir detektoriaus vaidmenį atlieka GaAsBi. Buvo pasiektas THz spektrinis plotis, viršijantis 3 THz (signalo-triukšmo santykis ~50 dB)^[5].

1.3.2. Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x prietaisai

Apie prietaisus, veikiančius GaInAsBi pagrindu, straipsnių nedaug. Jų taikymas sukasi apie detektorius arba emiterius.

Gu ir kt. pademonstravo GaInAsBi detektorių ant InP padėklo su 3,2% Bi ir 50,2% In sugeriančiame sluoksnyje. Maksimalus 50% ribinis (angl. *cutoff*) bangos ilgis buvo 2,1 μm kambario temperatūroje^[79]. *Du ir kt.* pademonstravo GaInAsBi detektorių ant InP su 2,7% Bi ir 76% In sugeriančiame sluoksnyje. Maksimalus 50% ribinis bangos ilgis buvo didesnis – 2,63 μm kambario temperatūroje. Lyginant su standartiniu GaInAs detektoriumi (86% In), turinčiu panašų ribinį bangos ilgį, GaInAsBi detektoriaus bangos ilgis mažiau priklauso nuo temperatūros (0,96 nm/K) ir pasižymėjo geresnėmis tamsinės varžos charakteristikomis^[38].

1.3.3. Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x sluoksnių optinės ir elektrinės savybės

Bi kiekis GaInAsBi sluoksniuose. Maksimalus iki šiol publikuotas Bi kiekis GaInAsBi junginiuose yra ~7,5% Bi su ~40% In^[36], ~7% Bi su ~53% In^{[42][53]} ant InP padėklų. Publikacijų apie keturnarius ant kitokių padėklų iki šios disertacijos pradžios nebuvo.

E_g mažėjimas. Spektrofotometriškai nustatytas GaInAsBi draustinių energijų tarpo vertės mažėjimas ~54 meV/%Bi^[11].

Temperatūrinė E_g priklausomybė. *Devenson ir kt.* rašė apie mažesnę dE_g/dT vertę GaInAsBi junginiuose nei GaInAs (~0,3 meV/K), tačiau

kiekybinių verčių nepateikė ^[42]. *Marko ir kt.* pranešė apie GaInAsBi dE_g/dT vertę 0,34 meV/K junginiams su Bi $\leq 3,9\%$ (150–300 K), bet neneigė, kad dydis gali dar sumažėti didinant Bi koncentraciją ^[39]. *Kudrawiec ir kt.* neakcentavo dE_g/dT verčių, bet jų duomenys rodė nedidelį sumažėjimą Bi koncentracijai didėjant iki 4,4% (~100 K) ^[31]. *Chai ir kt.* nestebėjo dE_g/dT sumažėjimo didėjant Bi kiekiui ir publikavo 0,22–0,44 meV/K vertes, tačiau nepaneigė fakto, kad paklaidos siekia matavimo vertes ^[33].

Laidumas. GaInAsBi sluoksniams, augintiems ant InP:Fe padėklų, buvo nustatytas n-tipo laidumas su elektronų koncentracija 10^{16} – 10^{17} cm⁻³ ^{[11][50]}. Skirtumus tarp savito laidumo tipo galima paaiškinti remiantis anksčiau aprašyta VBAC teorija – į GaAs sluoksnius įvedant In stebimas n-tipo laidumas, o Bi – p-tipo, todėl sluoksniai auginami ant InP, kuriuose dažniausiai būna >50% In, pasižymi n-tipo laidumu, o ant GaAs – p-tipo (~10–12% Bi).

Legiravimas. Dauguma GaInAsBi straipsnių aprašo nelegiruotų keturnarių junginių tyrimą. *Dongmo ir kt.* aprašo n-tipo Si:GaInAsBi elektrines ir termoelektrines savybes. Jiems pavyko pirmiems pasiekti $6,4 \cdot 10^{19}$ cm⁻³ krūvininkų koncentraciją įvedus 1,6% Bi ^[80]. *Zhou ir kt.* šią koncentraciją pakelia iki 10^{21} cm⁻³ naudodami CBr₄. Koncentracija kinta tiesiškai nuo tiekiamo legiranto slėgio auginimo metu ^[54]. Apie p-tipo legiruotus GaInAsBi sluoksnius publikacijų nėra.

Elektronų judris. Maksimalus pasiektas elektronų judris GaInAsBi yra 5600 cm²V⁻¹s⁻¹ su 6,2% Bi, tai yra didžiausia vertė GaInAsBi junginiuose su >5,0% Bi ^[36]. Su 3,1% Bi kiekiu pasiekta ir 5700 cm²V⁻¹s⁻¹ vertė ^[50]. Su dar mažesnėmis bismuto koncentracijomis iki 1,5% yra išmatuotos ir 7400 cm²V⁻¹s⁻¹ elektronų judrio vertės ^[11].

Fotoluminescencija. Matuojant fotoluminescenciją GaInAsBi sluoksniams kambario temperatūroje publikuotas mažiausias smailės poslinkis į mažesnes energijas yra iki 0,48 eV ^[38], matavimus atliekant žemesnėse nei 90 K temperatūrose iki ~0,4 eV ^{[42][57][81]}.

1.4. Apibendrinimas

Bismutas ir bismidų junginiai pasižymi unikaliomis savybėmis, tačiau be privalumų turi ir nemažai trūkumų. Bismidų sluoksnius auginti sunku, optimalių auginimo sąlygų intervalas yra siauras. Todėl auginimo technologijos ištyrimas yra pakankamai ilgas procesas. Deja, be jo apsieiti neįmanoma, nes norint bismidus pritaikyti praktikoje ir praplėsti jų panaudojamumo ribas iki MIR ruožo, į sluoksnius būtina įvesti vis didesnius kiekius bismuto.

GaAsBi sistemos jau pakankamai plačiai ištyrinėtos, yra nemažai publikacijų, aprašančių skirtingus GaAsBi auginimo būdus bei modelius, auginimo parametrų priklausomybes, struktūrinių bei optinių savybių tyrimus, prietaisus. GaInAsBi tyrimai dar tik pradedami plėtoti. Tą rodo ir straipsnių kiekis: apie GaInAsBi tyrimus galima rasti vos kiek daugiau nei 20 straipsnių, nors pirmasis buvo parašytas dar 2005 metais, o GaAsBi tematikoje spausdinama bent penkis kartus daugiau publikacijų. Be to, iki šiol GaInAsBi junginių dar nepavyko užauginti MOCVD metodu, todėl vis dar vykdomos pirmtakų, galinčių skilti žemesnėse temperatūrose, paieškos. Visi eksperimentiniai straipsniai pateikia MBE būdu augintų sluoksnių rezultatus.

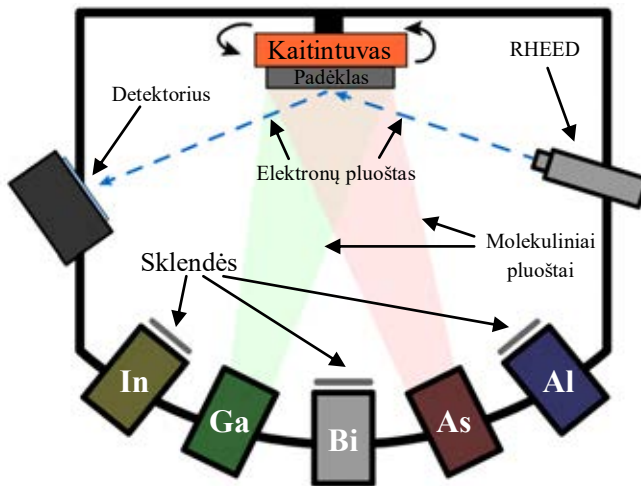
GaInAsBi junginių tematika yra labai aktuali ir perspektyvi, eksperimentinėje šio darbo dalyje yra aprašomas indėlis į šios tematikos postūmį.

2. EKSPERIMENTINĖ ĮRANGA IR METODIKOS

Šiame skyriuje bus aptariama visa darbo metu naudota įranga, jos galimybės, privalumai, trūkumai bei praktinio panaudojimo būdai. Pirmiausia aprašoma MBE auginimo metodika, vėliau struktūrinės ir optinės analizės įranga, sistemos, sukonstruotos iš užaugintų sluoksnių, spartaus atkaitinimo technika ir sąlygos.

2.1. Molekuliųjų pluoštų epitaksijos auginimas

Visi šiame darbe tirti sluoksniai buvo auginami naudojant SVT-A (JAV) MBE įrenginį, sudarytą iš įkrovimo bei auginimo kamerų, skysto azoto bei vandens aušinimo ir vakuuminės sistemų. Auginimo kameros principinė schema pateikta 2.1 pav. Auginimo metu susidaro molekuliniai pluoštai, kai ypač aukšto grynumo elementai garuoja kaitinami virš lydymosi temperatūros arba sublimuojasi (As). Naudojami Al, In, Ga, Bi Knudseno tipo šaltiniai ir As₂ skaldiklis. Skirtingų šaltinių srautų kombinacijos konkrečiu laiko momentu yra reguliuojamos sklendėmis, srautų dydis – keičiant celės temperatūrą ir tik As skaldiklis turi reguliuojamą sklendę srautui keisti.



2.1 pav. MBE aparatūros schema: kaitinami šaltiniai su sklendėmis ir iš jų kylantys molekuliniai pluoštai bei padėklas su kaitintuvu.

Kaip jau minėta šio darbo literatūros apžvalgoje, padėklo temperatūra yra ypač svarbus augimo parametras, todėl ji buvo stebima matuojant

termopora. Padėklas viso auginimo metu yra sukamas, kad būtų pasiektas temperatūros ir slauksnio storio tolygumas ant viso padėklo.

Augimas vyksta III ir V grupių atomams migruojant padėklo paviršiuje, kol jie suranda laisvą gardelės mazgą ir nusėda sudarydami tarpusavio jungtis. Pagal kinetinę dujų teoriją GaAs MBE augimo metu prisijungusių atomų kiekis N_i , tiesiogiai susijęs su augimo greičiu, per ploto vienetą laiko vienetui yra:

$$N_i = p_i \sqrt{\left(\frac{N_A}{2\pi M_i k_B T}\right)}, \quad (2.1)$$

kur p_i – dalinis slėgis, N_A – Avogadro konstanta, M_i – molekulinė masė, k_B – Bolcmano konstanta, T – augimo temperatūra.

Vienas iš pagrindinių parametrų, patvirtinančių molekulinį režimą, yra laisvasis lėkis. Laisvasis lėkis λ irgi yra nusakomas pagal kinetinę dujų teoriją:

$$= \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi p_i D^2}}, \quad (2.2)$$

kur D yra atomo arba molekulės skersmuo. Jei slėgis yra mažesnis už 10^{-6} Torr, tai šis kelias jau matuojamas metrais (MOCVD atveju šis dydis yra keliasdešimties mikrometrų eilės) ^[82].

MBE kristalinių struktūrų auginimas yra vykdomas itin aukštame vakuume ant kaitinamo ir sukamo kristalinio padėklo ($\sim 10^{-10}$ Torr nekaitinant celių, $\sim 10^{-7}$ – 10^{-8} Torr auginimo metu). Vakuumas yra labai svarbus, nes augimo metu esant žemam vakuumui epitaksiniam augime dalyvauja ne tik iš šaltinių išlekiančios molekulės/atimai, bet ir priemaišos. Dėl šios priežasties vakuumas aparaturoje yra palaikomas keleto siurblių sistema. SVT-A aparaturoje naudojamas rotacinis siurblys aparatūrai išvakuuoti, turbomolekulinis siurblys – papildomai išvakuuoti pakrovimo kamerą ir joninis siurblys – bendram sistemos vakuumo lygiui palaikyti. Prie to prisideda ir aparatūros aušinimas skystu azotu. Jis padeda auginimo kameroje likusioms priemaišoms nusėsti ant reaktoriaus sienų.

2.1.1. Padėklų paruošimas ir auginimo sąlygos

Visi sluoksniai buvo auginti ant $\frac{1}{4}$ 2“ dydžio pusiau izoliuojančių GaAs (100) arba InP:Fe (100) padėklų, kurie prieš auginimą būdavo specialiai paruošiami.

GaAs padėklų paruošimas. Nuo GaAs padėklų iš pradžių būdavo pašalinami natūraliai susidarantys Ga_2O_3 ir As_2O_3 . Kaitinant GaAs padėklą As_2 sraute $>580^\circ\text{C}$ temperatūroje vyksta visiška oksidų desorbcija: As_2O_3 nugaruoja $>400^\circ\text{C}$, Ga_2O_3 susidarantis reaguojant Ga_2O_3 ir GaAs, – $400\text{--}500^\circ\text{C}$, o likęs Ga_2O_3 – $>500^\circ\text{C}$ temperatūroje ^[83]. Padėklas buvo kaitinamas auginimo kameroje arseno sraute $\sim 5\text{--}10$ min $580\text{--}600^\circ\text{C}$ temperatūroje, po to $600\text{--}610^\circ\text{C}$ temperatūroje buvo auginamas buferinis sluoksnis, kurio storis kito nuo 200 nm iki 600 nm siekiant išlyginti padėklo paviršių. Kai kuriuose sluoksniuose ant buferinio sluoksnio buvo auginama 7 periodų AlAs/GaAs Brego veidrodžio struktūra. Jos paskirtis yra nepraleisti optinio signalo iki padėklo, kad matavimuose nebūtų stebimi papildomi atspindžiai (plačiau aprašoma eksperimentinėje dalyje).

InP padėklų paruošimas. Nuo InP padėklų $480\text{--}500^\circ\text{C}$ temperatūroje būdavo pašalinami natūraliai susidarantys In_2O_3 ir P_2O_5 (In_2O_3 nugaruoja 453°C , P_2O_5 – 458°C temperatūroje ^[84]). Padėklas buvo kaitinamas auginimo kameroje arseno sraute $\sim 2\text{--}5$ min 480°C temperatūroje (kad nespėtų susidaryti InAs sluoksnis), po to $480\text{--}510^\circ\text{C}$ temperatūroje auginamas buferinis 100–645 nm storio $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ sluoksnis siekiant išlyginti padėklo paviršių.

$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniai ant skirtingų padėklų buvo auginami $240\text{--}300^\circ\text{C}$ temperatūroje. Auginimo metu buvo keičiami III/III, III/V ir V/V grupių elementų pluošto ekvivalentinio slėgio (BEP) santykiai. Srautai keičiami reguliuojant celės temperatūrą. Celių temperatūros auginimams ant skirtingų padėklų buvo parenkamos tokios, kad sluoksnių gardelės parametrai būtų artimi GaAs ar InP padėklų gardelėms. Šių temperatūrų intervalai abiem auginimams ant skirtingų padėklų yra nurodyti 2 lentelėje.

2 lentelė. Celių temperatūros auginimo metu.

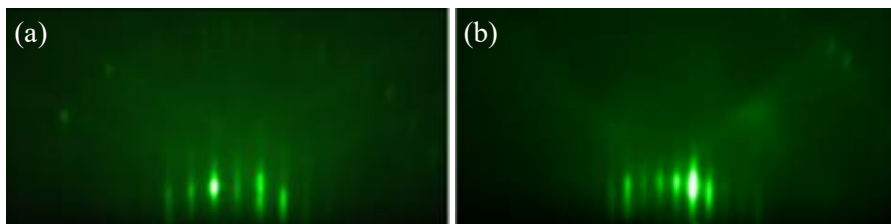
Celė	Celės temperatūra auginimams ant GaAs, $^\circ\text{C}$	Celės temperatūra auginimams ant InP, $^\circ\text{C}$
Galis	1022–1049	943–946
Indis	808–846	807–820
Bismutas	538–562	473–495
Arsenas	440	440
	(su vožtuvu srautui keisti)	(su vožtuvu srautui keisti)
Arseno skaldiklis	1000	1000
Aliuminis	1160–1161	–

Sluoksnių storiai, priklausomai nuo poreikio, buvo nuo 30 nm iki 1,5 μm . Auginimo greitis siekė 500–700 nm/h.

2.1.2. Didelės energijos atspindėtų elektronų difrakcija

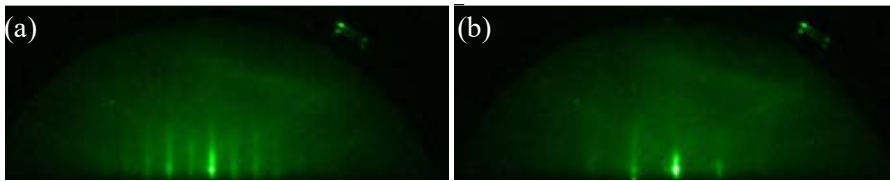
Didelės energijos atspindėtų elektronų difrakcija yra naudojama *in situ* stebėti sluoksnių struktūrą viso MBE proceso metu. Atliekant MBE auginimus ir RHEED matavimus buvo naudojama 10 kV elektronų patranka, iš kurios mažu kampu ($<3^\circ$) išeinantis elektronų pluoštas „šliaužia“ bandinio paviršiumi. Atspindėjusio pluošto vaizdas yra projektuojamas fosforiniame ekrane ir įrašomas kamera, sujungta su kompiuteriu.

RHEED jautrumas siekia 2–3 monosluoksnius, t. y. tiek, kiek mažu kampu į bandinį krentantys elektronai įsiskverbia į auginamą struktūrą. Taigi RHEED suteikia informacijos apie dvidimensę augančio sluoksnių struktūrą. Difraguojusių elektronų vaizdas atitinka atvirkštinę kristalo paviršiaus gardelę. Epitaksiškai augančio sluoksnių atspindžiai tampa panašūs į ilgas ištįsusias linijas. Jos vadinamos rekonstrukcijomis. Paviršiaus rekonstrukcijos yra stebimos, kai elektronų pluoštas būna lygiagretus $[110]$ ir $[-110]$ kryptims. Standartinės GaAs buferinio sluoksnių auginimo metu stebimos rekonstrukcijos yra (2×4) , jos pademonstruotos 2.2 pav. (a – $x2$ $[110]$ kryptimi ir b – $x4$ $[-110]$ kryptimi). (2×4) rekonstrukcijos reiškia As_2 srauto perteklių, reikalingą kokybiško sluoksnių augimui. Esant Ga pertekliui (kitais atvejais As_2 trūkumui), rekonstrukcijos apsiverčia į (4×2) , t. y. $x2$ $[-110]$ kryptimi ir $x4$ $[110]$ kryptimi.



2.2 pav. GaAs RHEED vaizdas (2×4) : $x2$ $[110]$ (a) ir $x4$ $[-110]$ kryptimi (b) ^[85].

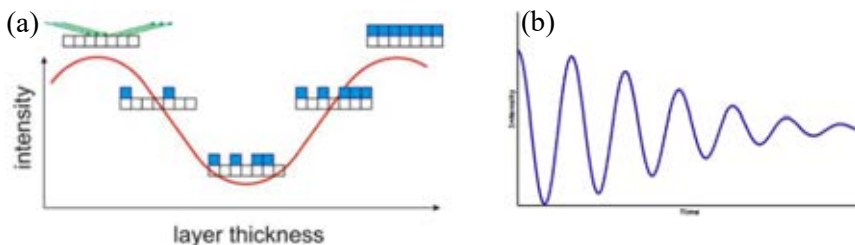
$\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ auginime vyraujančios paviršiaus rekonstrukcijos yra (2×1) , kaip ir rašoma literatūroje, jos parodytos 2.3 pav. (a – $x2$ $[-110]$ kryptimi ir b – $x1$ $[110]$ kryptimi). $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių auginimo metu aiškiai buvo stebimos tik $[-110]$ krypties $x2$ rekonstrukcijos. Kitos krypties rekonstrukcijos buvo neaiškios ir sunkiai interpretuojamos. Apie keturnarių junginių rekonstrukcijas publikacijose plačiai nerašoma.



2.3 pav. $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ auginimo metu stebimos paviršiaus rekonstrukcijos: $x2 [-110]$ kryptimi (a) ir $x1 [110]$ kryptimi (b).

Šio darbo metu RHEED daugiausia buvo naudojamas paviršiaus rekonstrukcijų stebėjimui oksido pašalinimo nuo padėklo ir sluoksnio auginimo metu bei augimo greičio matavimui. Padėklo kaitinimo metu, kai šalinami amorfiniai oksidai, esantys ant padėklo, jų difrakcinis vaizdas turi taškinius atspindžius. Taip yra todėl, kad oksidų paviršius yra atomiškai šiurkštus ir vietoj atvirkštinės gardelės ištįsusių atspindžių matomi taškiniai. Auginant GaAs ($\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$) buferinį sluoksnį, padėklo paviršius yra išlyginamas ir RHEED taškiniai atspindžiai išilgėja iki ištisų linijų. Kai paruošiamas lygus nuoksidintas paviršius augimo metu, RHEED signalo intensyvumo osciliacija leidžia išmatuoti monosluoksnio užauginimo trukmę ir taip nustatyti auginimo greitį.

Iš šio parametro galima apskaičiuoti ir sluoksnio augimo greitį. Tai atliekama programinės įrangos pagalba. 2.4 pav. a matome, kad maksimalus osciliacijų intensyvumas yra stebimas, kai atominis sluoksnis yra pilnai užpildytas. Augant naujam sluoksniui atomai prisijungia prie paviršiaus atomų suformuodami mažesnes saleles, kurios išsklaido atspindėtų elektronų pluoštą. RHEED signalo intensyvumas krenta iki minimumo tol, kol salelių padengimas yra $\sim 50\%$. Tuomet nauji atomai pradeda suformuoti pilną sluoksnį ir RHEED intensyvumas vėl didėja.



2.4 pav. RHEED osciliacijų priklausomybė nuo atominio padengimo (a) ^[86] ir osciliacijų gesimas dėl atsitiktinio atomų išsidėstymo sluoksniuose (b) ^[87].

Kadangi salelės išsidėsto atsitiktinai ir antras jų sluoksnis gali pradėti formuotis neužpildžius pirmojo, realybėje osciliacijų intensyvumas su laiku gęsta (2.4 pav. b).

2.1.3. Pluošto ekvivalentinis slėgis

MBE auginimo metu labai svarbu tiksliai žinoti auginimo parametrus, kad juos būtų galima atkartoti arba atitinkamai sumažinti/padidinti siekiant ištirti sluoksnio sudėties priklausomybes nuo medžiagų srautų. Literatūroje dažniausiai naudojami du terminai: srautų santykis ir pluošto ekvivalentinių slėgių (BEP) santykis. Srautas yra atomų kiekis, tenkantis vienam ploto vienetui per laiko vienetą, o jų santykis yra apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\frac{\varphi_x}{\varphi_y} = \frac{p_x}{p_y} \cdot \frac{\eta_x}{\eta_y} \cdot \sqrt{\left(\frac{T_x}{T_y} \cdot \frac{M_x}{M_y}\right)}, \quad (2.3)$$

kur p_i – i-ųjų dalelių slėgis, išmatuotas jonizaciniu matuokliu, η_i – i-ųjų dalelių jonizacijos aktyvumas azoto atžvilgiu, T_i – i-ųjų dalelių temperatūra, M_i – i-ųjų dalelių molekulinė (atominė) masė.

Vienintelis parametras iš srautų santykio formulės, kurį galima išmatuoti, yra slėgis, todėl kiekvieno auginimo metu į kameros padėklo zoną įvedamu jonizaciniu *Bayard-Alpert* matuokliu jis yra matuojamas. Siekiant patikrinti slėgio stabilumą matavimai yra atliekami prieš $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio auginimą ir kartais po auginimo. Buvo matuojami visų elementų slėgiai: In, Ga, Bi, As, Al (auginant AlAs/GaAs Brego veidrodį). Išmatavus elementų slėgius galima apskaičiuoti dažnai literatūroje sutinkamą parametą – pluošto ekvivalentinių slėgių santykį (BEPR):

$$\text{BEPR} = \frac{p_x}{p_y}, \quad (2.4)$$

BEPR buvo naudojamas visiems šio darbo skaičiavimams ir pateikiamas kaip bet kurio iš atomų slėgio santykis su Ga slėgiu, srautų santykis būdavo perskaičiuojamas auginant plonas struktūras, tačiau šiame darbe jos nenagrinėjamos.

Prieš auginant GaAs ir $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ buferinius sluoksnius būdavo matuojami III grupės elementų srautai, nes jie apsprendžia sluoksnio augimo greitį, o $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ buferiniam sluoksniui – ir jo gardelės parametro suderinamumą su padėklu. Kadangi šie buferiniai sluoksniai yra auginami stipriame As_2 pertekliuje (As_2/III srautų santykis $\sim 7\text{--}10$), As_2 srautas būdavo įvertinamas apytiksliai, kad nebūtų As_2 trūkumo. Esant per mažam As_2 srautui auginant III grupės arsenidus, auga struktūra su dideliu kiekiu defektų bei besiformuojančiais Ga (In) lašais ant paviršiaus.

2.2. Struktūrinis charakterizavimas

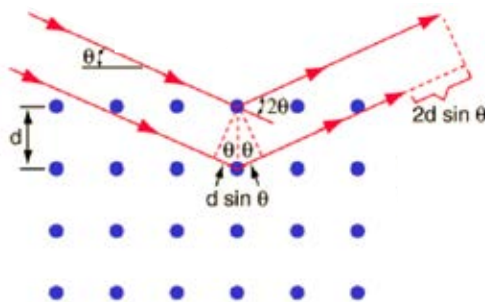
Pagrindiniai struktūrinės analizės metodai, naudoti šiame darbe, buvo aukštos skyros Rentgeno spindulių difraktometrija, atominės jėgos ir skenuojanti elektroninė mikroskopijos. Šiame skyriuje aprašomos išvardintų ir naudotų metodų galimybės ir naudota įranga.

2.2.1. Rentgeno spindulių difraktometrija

Aukštos skyros Rentgeno spindulių difraktometrijos metodas skirtas charakterizuoti epitaksinių dangų struktūrą. Jis leidžia nustatyti sluoksnio sudėtį, storį, įtempimus.

Matavimai buvo atliekami naudojant *SmartLab (Rigaku, Japonija)* HR-XRD difraktometrą, turintį 9 kW Rentgeno spindulių šaltinį su besisukančiu vario anodu. Rentgeno spindulių vamzdyje kaitinamas volframo katodas emituoja elektronus, kurie stipriame elektriniame lauke (sukurtame 45 kV įtampos) yra įgreitinami ir vakuume juda link besisukančio Cu anodo. Čia jie yra sustabdomi ir išspinduliuoja ištisinį Rentgeno spindulių spektrą. Jei greitinanti įtampa yra pakankama, kad jos pagreitininti elektronai išmuštų elektronus iš anodo atomų vidinių orbitalių, tai išspinduliuojamas ir charakteringasis vario Rentgeno spindulių spektras. Kad elektronais bombarduojamas anodas neišsilydytų, jis yra sukamas ir aušinamas vandeniu. Toliau Rentgeno spinduliuotė praeina pro Be langelį, patenka į dvigubą germanio monochromatorių (Ge(400)x2); iš jo išėjęs monochromatizuotas spindulys ($K_{\alpha 1} = 1,56054 \text{ \AA}$) patenka į bandinį. Signalas registruojamas taškiniu scintiliaciniu (SC-70, matuojant svyravimo kreives) arba linijiniu (D/tex Ultra, matuojant RSM) detektoriumi be analizatoriaus; plyšiai parenkami reikiamai skiriamajai gebai išgauti. Duomenų analizei buvo naudojama šiam difraktometrui skirta duomenų apdorojimo programa *GlobalFit*, su kuria modeliuojant išmatuotas kreives buvo apskaičiuota sluoksnių sudėtis ir, esant labai gerai kokybei, sluoksnio storis.

Charakteringųjų Rentgeno spindulių bangos ilgiai yra tos pačios eilės dydžiai kaip ir atstumai tarp atomų daugumoje kristalinių medžiagų. Atomai kristaluose išsidėstę periodiškai, sudaro kristalinę gardelę, kuri veikia kaip difrakcinė gardelė Rentgeno spinduliams. Rentgeno spinduliams patekus į gardelę yra sužadinami gardelės atomų elektronai, kurie tampa antriniais Rentgeno spindulių šaltiniais, skleidžiančiais to paties bangos ilgio sferines bangas. Dėl šių bangų interferencijos gaunamas difrakcinis vaizdas.



2.5 pav. Rentgeno spindulių interferencija, aiškinama supaprastintu Rentgeno spindulių atspindžio nuo kristalografinių plokštumų modeliu ^[88].

2.5 pav. matomas supaprastintas Rentgeno spindulių atspindžio nuo kristalografinių plokštumų modelis. Rentgeno spinduliams krentant kampų θ į lygiagrečias plokštumas (hkl), nuo gretimų plokštumų tuo pačiu kampu atsispindėję Rentgeno spinduliai nueina skirtingus atstumus. Kai šis skirtumas lygus sveikam bangos ilgių skaičiui, stebima konstruktyvi interferencija. Ji aprašoma Brego dėsniu:

$$k\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.5)$$

kur k – sveikas skaičius, vadinamas atspindžio eile, λ – bangos ilgis, d – tarpplokštuminis atstumas, θ – spindulių kritimo kampas.

Panaudojant Brego dėsnį (2.5) galima lengvai apskaičiuoti kampą, kuriam esant gausime difragavusių spindulių maksimalų intensyvumą arba eksperimentiškai išmatavus kampą apskaičiuoti gardelės parametą.

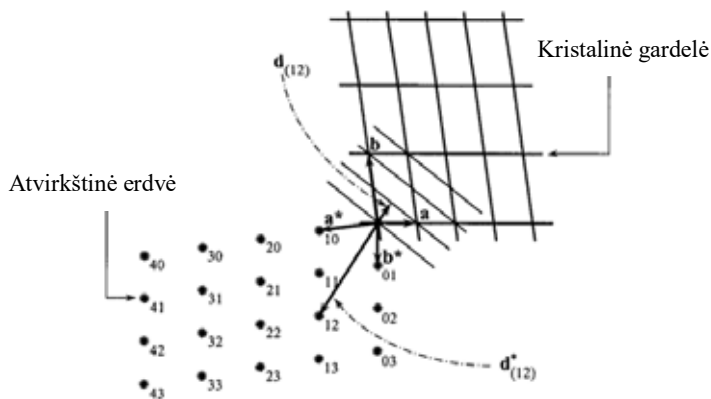
Geros kristalinės kokybės sluoksniuose stebimos interferencinės osciliacijos aplink sluoksnio smailę. Tai *Pendellösung* bangavimai, kurie atsiranda dėl interferencijos tarp spindulių, difragavusių nuo bandinio paviršiaus ir sluoksnio-padėklo ribos. Jie parodo, kad sluoksnių sąlyčio ribos (angl. *interface*) yra lygios, paviršiai lygiagretūs, sudėtis per visą storį tolygi. Sluoksnio storis gali būti apskaičiuotas iš osciliacijų periodo remiantis modifikuotu Brego (2.5) dėsniu.

Dažniausiai atliekami matavimai siekiant išmatuoti θ kampą. $A^{III}B^V$ grupės sluoksnių dažniausias matavimas yra (004) plokštumos atspindžio ω - 2θ arba svyravimo kreivių matavimas. Čia bandinys (visų bandinių padėklų orientacija darbe yra $\langle 100 \rangle$) yra įtvirtinamas laikiklyje ir suderinamas taip, kad (004) plokštuma būtų statmena Rentgeno spindulių kritimo plokštumai. Tiek GaAs, tiek InP turi jiems būdingas (004) plokštumos atspindžio 2θ maksimumo vertes, atitinkamai $66,055^\circ$ ir $63,334^\circ$, o ant jų užaugintų sluoksnių su mažesniu ar didesniu gardelės parametru

difraktogramoje stebimas antras maksimumas, iš kurio galima apskaičiuoti gardelės parametą, statmeną paviršiaus plokštumai $a_{\perp}$. Todėl pagal padėklui būdingą (004) plokštumos 2θ vertę parenkamas skenavimo intervalas (bandiniams ant GaAs 62–67°, ant InP – 60–64°). Keičiant difrakcijos kampą 2θ Rentgeno spindulių šaltinis ir detektorius juda vienas link kito vienodais greičiais, tokiu būdu gaunama difraktograma (intensyvumo priklausomybė nuo 2θ kampo vertės). Norint plačiau tyrinėti gardelės parametą $a_{\parallel}$, lygiagrečių paviršiaus plokštumai, naudojami atvirkštinės erdvės žemėlapiai.

2.2.2. Atvirkštinė erdvė ir jos žemėlapiai

Norint visapusiškai aprašyti gardelę, į pagalbą pasitelkiama atvirkštinė erdvė. Kadangi kristalas yra unikali periodinė atomų sistema, tai atvirkštinė kristalinė gardelė yra ne kas kita, kaip kristalinės gardelės Furjė transformacija, kur kiekvienas taškas atitinka kristalinių plokštumų šeimą (2.6 pav., pažymėta taškais). Rentgeno spindulių difrakcija leidžia tiesiogiai išmatuoti atvirkštinę erdvę. Nubrėžus sferą, kurios paviršius kerta nulinių tašką atvirkštinėje erdvėje, o spindulys lygus $1/\lambda$ (λ – Rentgeno spinduliuotės bangos ilgis), ir ją sukiojant aplink pradinį tašką gaunama erdvė, kurioje galima sudaryti sąlygas Rentgeno spindulių difrakcijai. Kai atvirkštinės gardelės tašką kerta sferos paviršius, stebimas signalas nuo konkrečios plokštumos. Matuojant atvirkštinės gardelės žemėlapi, aplink smailę išmatuojamas tam tikras plotas, taip patikslinant smailės padėtį, kad įvertintume gardelės parametrus visomis kryptimis ir relaksacijos laipsnį.



2.6 pav. Kristalinė gardelė ir jos Furjė transformacija (atvirkštinė erdvė) ^[89].

Atvirkštinės gardelės žemėlapis dažniausiai pateikiamas Q_x – Q_z atvirkštinėse koordinatėse, kurios apskaičiuojamos pagal formules:

$$Q_x = \frac{\cos \omega - \cos(\theta - \omega)}{\lambda}, \quad (2.6)$$

$$Q_z = \frac{\sin \omega + \sin(\theta - \omega)}{\lambda}, \quad (2.7)$$

Dažniausiai matuojami (224) arba (115) plokštumos RSM, tačiau juos išmatuoti galima bet kokiai (hkl) plokštumai. Iš RSM nustačius Q_x ir Q_z vertes galima apskaičiuoti gardelės parametrus $a_{||}$ ir $a_{\perp}$. Kubinei gardelei formulės užrašomos taip:

$$a_{||} = \frac{1}{Q_x} \cdot \frac{\lambda}{2} \cdot \sqrt{h^2 + k^2}, \quad (2.8)$$

$$a_{\perp} = \frac{1}{Q_z} \cdot \frac{\lambda}{2} \cdot \sqrt{l^2}, \quad (2.9)$$

Relaksacijos laipsnis R apskaičiuojamas pagal formulę:

$$R = \frac{a_{||} - a_{(p)}}{a_{\perp} - a_{(p)}}, \quad (2.10)$$

kur $a_{(p)}$ – padėklo gardelės parametras^[90].

Skaičiavimus galima pavaizduoti ir brėžinyje. Jei ant padėklo auginamas tik vienas sluoksnis su pastovia sudėtimi, stebimos dvi smailės – padėklo ir sluoksnio. Iš padėklo smailės išvedus statmenį į Q_x ašį, gaunama tiesė, kurioje išsidėsčiusios visos gardelės su sluoksnio gardelės parametru $a_{\perp}$, lygiu padėklo $a_{(p)}$, t. y. visos įtemptos gardelės. Tuo tarpu brėžiant iš padėklo smailės tiesę į nulinį tašką, gaunama tiesė, kuriai priklauso visos bet kokio dydžio relaksavusios gardelės (kubinės). Kiekvienai B_i (arba In ir Bi) koncentracijai pagal Vegardo dėsnį trinariams (1.1) ar keturnariams (1.2) junginiams galima apskaičiuoti relaksavusios gardelės parametą $a_{(s)}$ (sluoksnio gardelės parametras, kai $a_{||} = a_{\perp}$). Visiškai įtemptos gardelės parametras $a_{||}$ (kai $a_{\perp} = a_{(p)}$) apskaičiuojamas atsižvelgiant į Puasono koeficiento (ν) korekcijas. Dvinario junginio Puasono koeficiento vertė apskaičiuojama pagal formulę:

$$\nu = \frac{\Delta a_{\parallel}}{\Delta a_{\perp}} = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}}, \quad (2.11)$$

kur C_{11} ir C_{12} – elastinės konstantos.

Keturnario junginio elastinė konstanta taip pat kinta pagal Vegardo dėsnį (1.1) ir (1.2). Žinant įtemptos ir relaksavusios gardelės parametrus su konkrečia Bi koncentracija, ant linijų, atitinkančių relaksavusias ir nerelaksavusias gardeles, galima atidėti taškus. Kai linija kerta sluoksnio smailės atspindį, Bi koncentracijos sutampa, o sluoksnio smailės atkirsta linijos dalis atitinka relaksacijos laipsnį R ^[90].

2.2.3. Atominės jėgos mikroskopija

Siekiant įvertinti auginamų sluoksnių šiurkštumą ir lašų dydį bei kiekį buvo atliekami atominės jėgos mikroskopijos (AFM) matavimai (*D3100/Nanoscope IVa, Veeco, JAV*).

Pagrindinė AFM dalis yra maža adata ant liežuvelio (angl. *cantilever*), kuri naudojama paviršiaus stebėjimui. Galimi trys AFM veikimo metodai: kontaktinis, nekontaktinis ir virpančio zondo metodas (angl. *tapping mode*). Pastarasis buvo naudojamas sluoksnio paviršiaus šiurkštumo matavimams. Liežuvelis su adata yra virpinamas aukštyr žemyn dažniu, artimu jo rezonansiniam dažniui. Svyravimų amplitudė gali būti nuo kelių iki kelių šimtų nanometrų. Ją apsprendžia paviršiaus nelygumas, nes adata, keliaudama per skenuojamą paviršių, atkartoja jo topografiją.

Šio metodo privalumas yra erdvinio vaizdo stebėjimas. Kitais metodais, pavyzdžiui, skenuojančiu elektroniniu mikroskopu ne visada įmanoma atskirti duobę nuo lašo. O AFM metodu tą padaryti galima, nes adata turi tiesioginę sąlytį su bandinio paviršiumi ir jos padėtis kiekvienu momentu yra užregistruojama. Iš gauto vaizdo programa gali apskaičiuoti šiurkštumą (*RMS*) pagal formulę:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum(z_i)^2}{i}}, \quad (2.12)$$

kur z_i – paviršiaus taško aukštis, o i – taškų skaičius.

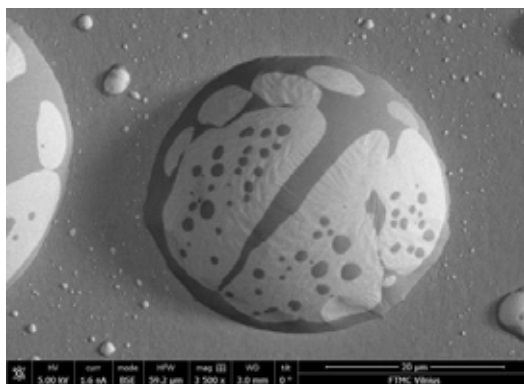
2.2.4. Skenuojanti elektroninė mikroskopija

Skenuojančio elektroninio mikroskopo matavimai buvo atliekami *Nanolab 650 (Helios, Nyderlandai)* prietaisu. Matavimų tikslas buvo identifikuoti lašų sudėtį bei apskaičiuoti AlAs/GaAs gardelės periodų storį.

Bandinys yra patalpinamas į vakuuminę kamerą ir bombarduojamas elektronais. Sąveikos metu iš bandinio išlekia skirtingos energijos elektronai, kurie sukuria paviršiaus vaizdą. Susidaro antriniai ir atspindėti elektronai. Antriniai elektronai – tai mažos energijos (<50 eV) elektronai, išmušami iš bandinio paviršiaus, kurių skaičius nepriklauso nuo atomo branduolio krūvio. Atspindėti elektronai – tai didelės energijos elektronai, kurie atsispindi nuo bandinio neišmušdami iš jo elektronų, o didėjant atomo branduolio krūviui, didėja šių elektronų susidarymo tikimybė.

Iš atomo išlėkus antriniam elektronui, orbitalėje lieka laisva vieta, todėl mažindamas atomo branduolio energiją elektronas iš aukštesnės energijos orbitalės peršoka į laisvą vietą ir išspinduliuoja Rentgeno kvantą (charakteringąją Rentgeno spinduliuotę). Ji leidžia atlikti elementinę analizę, nes kiekvienas atomas turi tik jam būdingą charakteringąją Rentgeno spinduliuotę. Elementinei analizei naudojamas Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometras, kuris registruoja į jį patenkančių skirtingos energijos Rentgeno kvantų intensyvumus ir iš jų išskaičiuoja atominę sluoksnio sudėtį.

SEM paviršiaus nuotraukos ir EDX analizė buvo atliekama visiems sluoksnių paviršiams, kartais jau ir iš SEM nuotraukos galima spręsti apie lašų nehomogeniškumą (2.7 pav.). AlAs/GaAs struktūrai analizuoti buvo stebimas bandinio skerspjūvis ir skaičiuojami sluoksnių storiai.



2.7 pav. Ga-Bi lašo SEM nuotrauka (Ga pažymėtas tamsiai pilka spalva, Bi – šviesiai pilka).

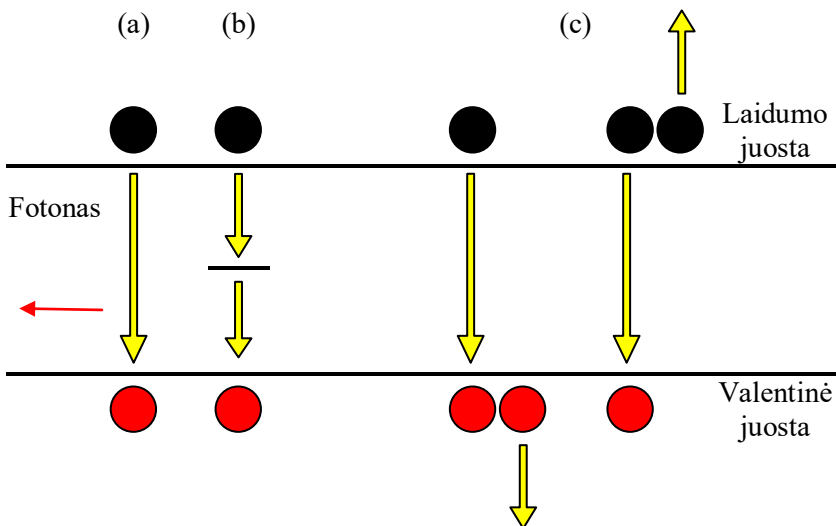
2.3. Optinis charakterizavimas

Pagrindiniai optinio tyrimo metodai naudoti šiame darbe buvo fotoluminescencijos, optinio pralaidumo bei fotomoduliuoto atspindžio matavimai. Skyriuje yra aprašomos šių metodų galimybės ir naudota įranga.

2.3.1. Fotoluminescencija

Fotoluminescencija yra viena iš plačiausiai naudojamų eksperimentinių technikų optinėms savybėms charakterizuoti. Ji labai jautri tiriant tarpjuostinius elektronų šuolius arba šuolius į defektines juostas. Metodika paprasta, nedestruktyvi ir nereikalauja specialaus bandinio paruošimo.

Sužadinant bandinį fokusuotu arba nefokusuotu lazerio spinduliu su didesne fotonų energija nei draustinių energijų tarpas yra sugeneruojami elektronai ir skylės. Relaksuodami į mažesnės energijos būsenas jie gali rekombinuoti išspinduliuodami fotoną (2.8 pav. a). Tiriant emisijos spektrus galima spręsti apie puslaidininkio vidinę elektroninę sandarą bei jame vykstančius procesus, pavyzdžiui, elektroninių šuolių prigimtį. Juosta-juosta šuoliai suteikia informacijos ir apie draustinio tarpo dydį.



2.8 pav. Lazериu sužadintų elektronų rekombinacija: emituojant fotoną (a), per defektines būsenas (b), papildomai sužadinant skylę arba elektroną (c).

Jei medžiagoje yra nemažai priemaišų ar augimo defektų, gali vykti nespindulinė rekombinacija per defektines būsenas (2.8 pav. b). Tuomet

atpalaiduota energija paverčiama gardelės virpesiais ir šiluma. Fotoluminescencijos spektre tai atsispindi susilpnėjusiu intensyvumu.

Dažniausiai dominuojantis rekombinacijos mechanizmas yra Ožė rekombinacija, dėl kurios susidaro spindulinės rekombinacijos nuostoliai ir nukenčia kvantinių struktūrų liuminescencija bei ribojamas jų taikymas spinduliniuose lazeriuose, šviestukuose ir t. t. Ožė rekombinacijos metu atpalaiduota energija yra atiduodama kitai skylei ar elektronui sužadinti. Tuomet didesnės energijos skylė arba elektronas bus perkeltas atitinkamai giliau į valentinę arba aukščiau į laidumo juostą (2.8 pav. c), kurioje tiesiog relaksuoja į pradinę būseną. Tokios rekombinacijos tikimybė išauga esant didesniai sužadintumui, kai sugeneruojama daugiau krūvininkų.

Šiame darbe fotoluminescencijos matavimams kaip žadinimo šaltinis buvo naudojamas diodu kaupinamas kietakūnis lazeris ($\lambda = 532$ nm). Energijoms, ne mažesnėms kaip 0,53 eV, signalas buvo registruojamas termoelektriškai arba azotu šaldomu ($<0,8$ eV) GaInAs fotodetektoriumi. Mažesnėms energijoms (iki $\sim 0,2$ eV) kartais buvo naudojamas šaldomas InSb detektorius, tačiau jo jautris yra trimis eilėmis mažesnis nei GaInAs detektoriaus, todėl bismidams, kurie pasižymi silpnesne liuminescencija, nėra pakankamai jautrus. Matavimai buvo atliekami 80 K ir 300 K temperatūroje. Žematemperatūriams matavimams buvo naudojamas atviro ciklo kriostatas, aušinamas skystu azotu.

2.3.2. Optinis pralaidumas

Svarbiausias puslaidininkinių medžiagų parametras yra jų draustinių energijų tarpo dydis. Jei junginys nepasižymi liuminescencinėmis savybėmis, E_g nustatymui atliekami optinio pralaidumo matavimai.

Iš *Beer-Lambert* dėsnio žinome, kad medžiagos pralaidumas T eksponentiškai priklauso nuo sluoksnio storio d ir sugerties koeficiento α :

$$T = e^{-\alpha d}. \quad (2.13)$$

Dėl juostų paraboliskumo laikoma, kad sugerties koeficiento kvadratas yra proporcingas E_g , tuomet sugerties koeficiento išraiškia yra:

$$\alpha(E) = -\frac{1}{d} \ln(T(E)), \quad (2.14)$$

taigi $\alpha(E)^2$ priklausomybę nuo fotono energijos ekstrapoliuodami į x ašį nustatome junginio sugerties kraštą. Medžiaga sugeria tik didesnės energijos

nei $h\nu$ vertės, kurios ir atitinka puslaidininkiai charakteringą draustinių energijų tarpo vertę.

Optinis pralaidumas šiame darbe buvo matuotas naudojant spektrometrą su germanio detektoriumi, veikiančiu 800–1800 nm bangų ruože.

2.3.3. Fotomoduliuotas atspindys

Fotomoduliuoto atspindžio metodika skirta medžiagų savybėms įvertinti, pavyzdžiui, draustinių energijų tarpui E_g , spin-orbitiniam suskilimui Δ_o . Matavimas atliekamas kambario temperatūroje, o svarbiausias reikalavimas bandiniui – kuo blizgesnis, atspindintis paviršius. Matavimo metu atliekama elektrinio lauko moduliacija šviesa sužadinant elektrono-skylės porą, sukurtą tam tikru dažniu strobuojamo lazerio, matuojamas atspindžio koeficiento pokytis ($\Delta R/R$):

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{off} - R_{on}}{R_{off}}, \quad (2.15)$$

kur R_{on} ir R_{off} atitinkamai atspindžio koeficientai žadinant ir nežadinant lazeriu ^[91].

Lazerio fotono energija turi būti didesnė už tiriamo bandinio draustinių energijų tarpą. Iš atspindžio koeficiento pokyčio priklausomybės nuo žadinimo energijos atliekant modeliavimą remiantis Apsnes formule ^[92] surandama E_g vertė:

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re}[Ae^{i\varphi}(E - E_g + i\Gamma)^{-m}], \quad (2.16)$$

formulėje Γ yra išplitimo parametras, A , φ , m – amplitudės, fazės ir formos parametrai, atitinkamai.

Fotomoduliuotas atspindys darbe buvo matuojamas naudojant diodu kaupinamą kietakūnį lazerį ($\lambda = 532$ nm) su strobavimo dažniu 190 Hz.

2.4. Laikinės THz spektroskopijos sistemos

Sužadintų krūvininkų dinamikos, teikiančios informaciją apie krūvininkų gyvavimo trukmes, buvo matuojamos optinio žadinimo-THz zondavimo metodu naudojant laikinės THz spektroskopijos sistemą. Eksperimento metu lazerio spinduliuotė yra padalinama į du pluoštelių, kurių vienas yra nukreipiamas per vėlinimo liniją į bandinį ir jame sužadinami krūvininkai. Antrasis pluoštelis yra dalinamas dar į du pluoštelių, kurie nukreipiami atitinkamai į terahercinį emiterį ir detektorių. Emiterio generuojama terahercinė spinduliuotė zondoja tiriamąjį bandinį. Tuo tarpu detektoriumi yra registruojamas praėjusios terahercinės spinduliuotės intensyvumas. Vėlinant bandinį žadinantį optinį impulsą THz impulso atžvilgiu yra gaunama krūvininkų tankio kitimo dinamika.

Darbe buvo naudojamos trys laikinės THz spektroskopijos sistemos:

1. Aktyvuojama Yb:KGW lazeriu, kurio bangos ilgis – 1030 nm, impulso trukmė – 70 fs, impulso pasikartojimo dažnis – 76 MHz (*Šviesos konversija*, Lietuva), o emiterio ir detektoriaus fotolaidžios antenos buvo pagamintos $\text{GaAs}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}$ sluoksnių pagrindu.

2. Aktyvuojama Yb:KGW lazeriu, kurio bangos ilgis – 1030 nm, impulso trukmė – 150 fs, impulso pasikartojimo dažnis – 200 kHz (*Šviesos konversija*, Lietuva). Vietoje fotolaidžios emiterio antenos buvo naudojamas InAs paviršinis emiteris. Siekiant keisti bandinį ar detektorių žadinančios spinduliuotės (pavyzdžiui, tiriant THz detektoriaus jautrio priklausomybę nuo žadinančios spinduliuotės bangos ilgio) bangos ilgį buvo naudotas ir optinis parametrinis stiprintuvas (OPA), kuriuo galima keisti žadinančios spinduliuotės bangos ilgį nuo 640 nm iki 3 μm .

3. Aktyvuojama Er legiruotu lazeriu, kurio bangos ilgis – 1,55 μm , impulso trukmė yra – 100 fs, impulso pasikartojimo dažnis – 80 MHz (*Toptica*, JAV), o emiterio ir detektoriaus fotolaidžios antenos (PCA) buvo pagamintos šio darbo metu užaugintų $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių pagrindu.

Sukūrus gerai veikiančius $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ detektorius ir emiterius būtų galima sukonstruoti pigią ir kompaktišką THz-TDS sistemą, todėl užauginus $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnius buvo tikrinama, ar bismidų sistemos komponentai yra tinkami naudoti su šviesolaidinio ryšio sistemose naudojamų bangos ilgių lazeriais, kurių gamybos technologija yra gerai išvystyta.

2.5. Spartus atkaitinimas

Sluoksnių, užaugintų žemose temperatūrose, atkaitinimas yra svarbus technologinis procesas, leidžiantis pagerinti jų charakteristikas. Yra nemažai publikacijų, kuriose aprašoma atkaitinimo įtaka liuminescencijos smailių intensyvumo išaugimui.

Darbe auginti ir tirti bandiniai buvo atkaitinami *UniTemp* 1300 (Vokietija) spartaus atkaitinimo (RTA) krosnyje. Ieškant optimalios atkaitinimo procedūros, temperatūros buvo keičiamos nuo 450 iki 750 °C, atkaitinimo trukmė – nuo 30 s iki 180 s N₂ atmosferoje.

Atkaitinimo metu temperatūra keliama trimis etapais (siekiant išvengti eutektikos formavimosi):

- I. ~10 °C/s greičiu temperatūra keliama iki 150 °C ir laikoma 35 s,
- II. ~10 °C/s greičiu temperatūra keliama iki 330 °C ir laikoma 35 s,
- III. ~20–40 °C/s greičiu bandinio temperatūra pakeliama iki galutinės atkaitinimo temperatūros ir palaikoma 30–180 s,
- IV. temperatūra nuleidžiama iki kambario temperatūros.

Kaitinimo metu bandiniai buvo pridengiami GaAs plokštelėmis siekiant apsaugoti nuo As nugaravimo iš sluoksnio ir galimo lašų susiformavimo ant paviršiaus.

3. REZULTATAI IR APTARIMAS

3.1. $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniai

$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$

Puslaidininkiai, pasižymintys pikosekundinėmis gyvavimo trukmėmis, su $1,55\ \mu\text{m}$ bangos ilgio spinduliuotei jautriu draustinių energijų tarpu yra labai patrauklūs ultrasparčių fotolaidininkų gamyboje tiek kaip fotolaidūs detektoriai, tiek kaip emiteriai. Metaliniams kontaktams suformuoti reikalingas geros kokybės paviršius. Be to, puslaidininkio sluoksnis turi turėti didelę tamsinę varžą (idealiu atveju $>1\ \text{M}\Omega$) bei nemažą elektronų judrį ($\sim 200\text{--}500\ \text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).

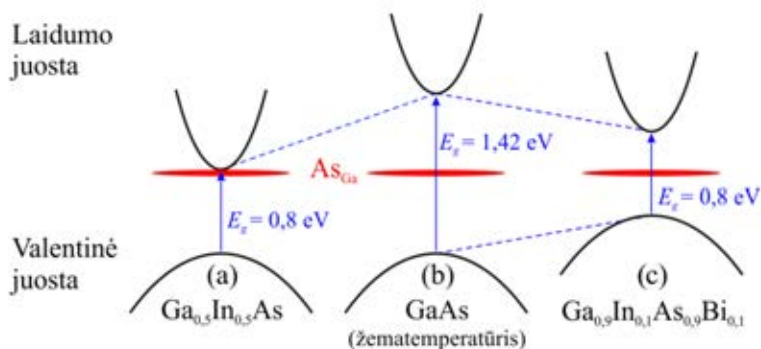
Šiuo metu labai populiarios optoelektroninės THz spinduliuotės sistemos sudarytos iš Ti:safyro lazerio, emituojančio femtosekundinius $700\text{--}800\ \text{nm}$ ilgio optinius impulsus, ir fotolaidžių antenų, suformuotų iš žematemperatūrio GaAs^[93]. Tokie sluoksniai, tinkami antenoms formuoti, auginami MBE būdu $200\text{--}300\ ^\circ\text{C}$ temperatūroje As praturtintoje aplinkoje ir turi didelį tankį nestechiometrinių As_{Ga} pakaitinių defektų (As atomai Ga vietoje). Jie sukuria gilius donorinius lygmenis, kurie „pririša“ Fermi lygmenį (veikiantį kaip ultrasparčios nepusiausvyrųjų elektronų gaudyklės) draustinių energijų tarpo viduryje (3.1 pav. a), taip suteikdami medžiagai didelę varžą^{[94][95]}.

THz dažnių ruože veikiančių optoelektroninių prietaisų panaudojamumas išaugtų, jeigu Ti:safyro lazeris būtų pakeistas pigesne ir labiau kompaktiška sistema, fotolaidžias antenas galinčia aktyvuoti $\sim 1,55\ \mu\text{m}$ ilgio banga. Kadangi GaAs detektorių jautris šiame ruože yra menkas, daug dėmesio skiriama medžiagų, turinčių draustinių energijų tarpus, siauresnius nei GaAs, ir pasižyminčių reikalingomis savybėmis, paieškai.

Vienas iš tokių kandidatų yra $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ junginys. Ši medžiaga, auginama žemoje temperatūroje, pasižymi trumpomis krūvininkų gyvavimo trukmėmis ir labai maža varža. Taip yra todėl, kad į GaAs įvedant In labiausiai kinta laidumo juosta, o kai In sudaro $\sim 50\%$ III grupės atomų, As_{Ga} pakaitinių defektų donoriniai lygmenys susiformuoja šalia $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ laidumo juostos (3.1 pav. b), E_g vertė sumažėja, tačiau ženkliai padidėja laidumas ir atitinkamai suprastėja tokių detektorių jautris^[96].

Kitas kandidatas yra $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$, kuris, esant apie 5% Bi, aktyvuojamas $1\ \mu\text{m}$ lazeriu^{[4][7]}. Tačiau norint šią medžiagą padaryti jautrią $1,55\ \mu\text{m}$ spinduliuotei, reikia įvesti 10% ir daugiau Bi, o tokios sudėties

sluoksniai pasižymi dideliu skyliniu laidumu, sluoksnių paviršiai tampa šiurkštūs ir neretai ant jų susiformuoja Bi lašai, todėl nėra tinkami tokiems taikymams.



3.1 pav. As_{Ga} pakaitinių defektų juostos padėtis: $Ga_{0.5}In_{0.5}As$ (a), $GaAs$ (b) ir $Ga_{0.9}In_{0.1}As_{0.9}Bi_{0.1}$ (c) junginiuose.

Šios problemos galima išvengti $Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x$ junginiuose. Kadangi bismutas dėl antisankirtos efekto didesnę poveikį daro valentinei juostai, į $GaAs$ gardelę kartu įterpiant Bi ir In atomus, esant tinkamiems jų kiekiams, defektinę juostą galima nutolinti vienodu atstumu tiek nuo valentinės, tiek nuo laidumo juostos (3.1 pav. c), taip išlaikant didelę tamsinę varžą bei kartu pasiekti norimą E_g vertę.

Šios darbo dalies tikslas buvo vystant $Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x$ auginimo technologiją užauginti ir ištirti kokybiškus $Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x$ sluoksnius ant $GaAs$ padėklų, parenkant tokias Bi ir In koncentracijas sluoksnyje, kad keičiantis valentinės ir laidumo juostų padėtimis defektinė juosta išliktų E_g viduryje.

$Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x/InP$

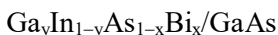
Siekiant suderinti gardelės parametrus, $Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x$ sluoksniai ant InP padėklų auginami su didesniu indžio kiekiu nei ant $GaAs$ ($Ga_yIn_{1-y}As$ suderintas su InP yra tuomet, kai $y \sim 47\%$, tuomet jo draustinių energijų tarpo vertė lygi 0,75 eV), todėl papildomai įvedus tam tikrą Bi kiekį į gardelę, draustinių energijų tarpo dydį galima sumažinti daugiau nei auginant tokius sluoksnius ant $GaAs$ padėklų.

Keičiant $Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x$ sluoksnių, augintų ant InP (100) padėklų su $Ga_yIn_{1-y}As$ buferiniu sluoksniu, technologines sąlygas buvo siekiama užauginti kokybiškos kristalinės sandaros sluoksnius, kuriuose E_g būtų

pakankamai mažas ir tinkamas prietaisų veikiančių artimojo ir vidurinio IR (1–8 μm) ruožo srityje gamybai.

Šiame skyriuje bus aprašomi $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių ant skirtingų padėklų ($\text{GaAs}^{[P1][P2][P3]}$ ir $\text{InP}^{[P4]}$) ir buferinių sluoksnių auginimo parametrų optimizavimas bei jų struktūrinių, optinių ir elektrinių savybių tyrimai. Taip pat bus apžvelgiami $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių struktūrinės analizės rezultatai ^{[P5][P6]}.

3.1.1. Molekulinių pluoštų epitaksijos auginimas



$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniai buvo auginami ant pusiau izoliuojančių GaAs (100) padėklų su GaAs buferiniu sluoksniu projektuojant tokius Bi ir In kiekių santykius, kad As_{Ga} defektinė juosta išliktų E_g viduryje. Keletas detektorių formavimui skirtų sluoksnių buvo užauginti ant 7 periodų GaAs/AlAs Brego veidrodžio, skirto padidinti lazerio impulsų sugertį ir pašalinti optinius atspindžius nuo galinės GaAs padėklo sienelės. Auginimo sąlygos be Brego veidrodžio ir su juo buvo identiškos, nes $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnis tiesioginį sąlytį turėjo tik su GaAs sluoksniu. Nepriklausomai nuo buferinio sluoksnio labai svarbu buvo parinkti tinkamus In/Ga, Bi/Ga ir As/Ga BEP santykius, taip kad In/Bi santykis sluoksnyje atitiktų išsiktą uždavinį, o As_2 srauto trūkumas/perteklius neleistų formuotis Ga, In ir/ar Bi lašams. Taigi, sluoksniai buvo auginami žemesnėje temperatūroje nei standartiškai auginamas GaAs, o BEP santykiai buvo nustatomi eksperimentiškai remiantis *in situ* ir *ex situ* atliktos struktūrinės analizės rezultatais.

Auginimo temperatūra visų auginimų metu buvo 240 °C. $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių auginimo greitis siekė ~500 nm/h. Optoelektroniniams prietaisams auginamų sluoksnių storis kito nuo 0,84 iki 1,5 μm tam, kad prietaisų emisija būtų maksimali. Bandomųjų $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ ir $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ struktūrų storis buvo ~30 nm siekiant, kad jos vis dar išliktų įtemptos ir iš HR-XRD svyravimo kreivių būtų galima įvertinti tikslią sluoksnio sudėtį. Tai galima padaryti tik relaksavusioms arba įtemptoms struktūroms, nes dalinai relaksavusioms struktūroms pirmiausia reikia nustatyti relaksacijos laipsnį. Buferinio sluoksnio storis nekito ir buvo ~200 nm GaAs. Pagal RHEED rekonstrukcijas šis storis buvo pakankamas paviršiui išlyginti. Remiantis RHEED vaizdais, kurių analizės detalesnis aprašymas pateikiamas 1.1.3 ir 2.1.2 skyriuose, buvo keičiami Ga, In, Bi ir As BEP santykiai. Po to buvo atrinkti bandiniai, kurių auginimo metu

stebėtos intensyviausios rekonstrukcijos, o struktūriniai tyrimai rodė gerą kokybę. 3 lentelėje pateikti BEP santykių kitimo intervalai visų auginimų metu ir pagrindinių bandinių auginimo parametrai.

3 lentelė. $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ auginimo ant GaAs padėklų III/III grupės ir III/V grupių BEP santykiai.

	In/Ga	Bi/Ga	As/Ga
Intervalas	0,244–0,408	0,274–0,316	1,180–1,370
b532	0,245	–	–
b527	0,244	0,281	1,190
b526	0,388	–	–
b525	0,385	0,274	1,280
b531	0,245	0,309	1,180
b548	0,406	0,313	1,283
b645	0,267	0,316	1,370
b648	0,266	0,316	1,370

Auginimo sąlygų optimizavimas buvo vykdomas auginant plonus $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ ir $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnius. Optimalių auginimo sąlygų langas yra pakankamai siauras, o nukrypęs nuo tinkamų sąlygų paviršiuje susidaro Ga/In ir/ar Bi lašai ir sluoksniai tampa žymiai šiurkštesni. Nustatytos optimalios auginimo sąlygos buvo naudotos 0,84–1,5 μm storio sluoksnių auginimui. Keturi bandiniai su lygiu (ir be lašų) paviršiumi buvo parinkti tolesniems tyrimams. Pagrindinės šių bandinių charakteristikos apskaičiuotos iš RHEED osciliacijų, išmatuotos HR-XRD, EDX ir AFM metodais pateiktos 4 lentelėje.

4 lentelė. Pagrindinės tirtų $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ bandinių charakteristikos: storis, In ir Bi kiekiai bei paviršiaus šiurkštumas.

	Storis, nm	In ¹ , %	Bi ¹ , %	In ² , %	Bi ² , %	RMS, nm
b531	1100	12,2	10,2	11,5	10,5	2,7
b548	1000	19,5	9,5	18,2	9,5	3,0
b645	1400	12,5 ³	8,5 ³	12,5	8,5	2,9
b648 ⁴	840	12,5 ³	8,5 ³	12,5	8,5	5,8

Sluoksnis, skirtas detektorių gamybai (b648), buvo augintas ant 7 periodų GaAs/AlAs Brego veidrodžio. Struktūra buvo auginama

¹ XRD matavimų rezultatai

² EDX matavimų rezultatai

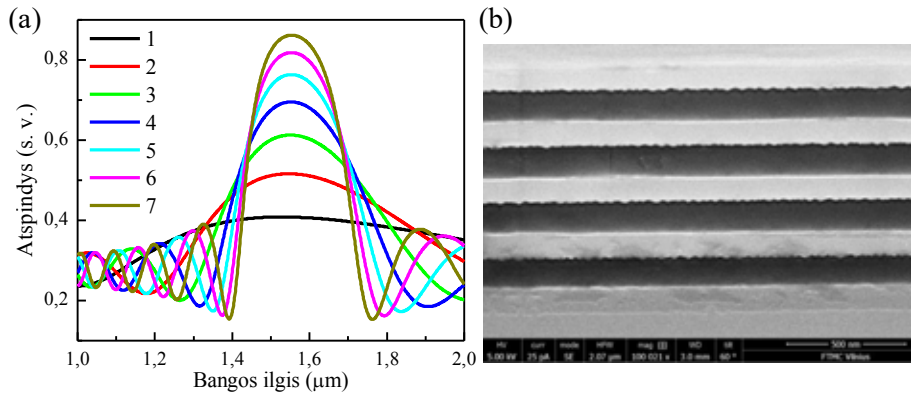
³ XRD matavimų rezultatai, sumodeliuoti pagal EDX rezultatus

⁴ $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnis ant 7 periodų AlAs/GaAs struktūros

pakaitomis auginant AlAs ir GaAs sluoksnius, prieš tai eksperimentiškai nustatčius kiekvieno sluoksnio augimo greičius ir apskaičiavus reikiamus storius. Šiam tikslui buvo auginamos bandomosios struktūros ir SEM metodu iš skerspjūvio nustatomi kiekvieno sluoksnio storiai, išvedamas vidurkis. Pagal rezultatus buvo koreguojamas atskirų sluoksnių auginimo laikas, siekiant suformuoti struktūrą, kurios maksimalus optinis atspindys būtų ties $\sim 1,55 \mu\text{m}$. Kad optinio atspindžio maksimumas būtų ties šiuo bangos ilgiu, struktūrą turi sudaryti pakaitomis einantys 134 nm AlAs ir 115 nm GaAs sluoksniai. 7 periodų struktūra buvo pasirinkta todėl, kad tai pagal skaičiavimus yra minimalus periodų skaičius maksimaliam optiniam atspindžiui gauti, kai galima pakankamai gerai eliminuoti padėklo sugerties įtaką. Žinant periodų skaičių P , optinio atspindžio vertę R galima apskaičiuoti pagal formulę:

$$R = 1 - 4 \left(\frac{n_L}{n_H} \right)^{2P} \frac{n_S}{n_H^2}, \quad (3.1)$$

kur n_L yra mažesnis sluoksnio lūžio rodiklis (AlAs), n_H – didesnis sluoksnio lūžio rodiklis (GaAs), n_S – padėklo (GaAs) lūžio rodiklis. Sumodeliuota optinio atspindžio priklausomybė nuo periodų skaičiaus pateikta 3.2 pav. a.



3.2 pav. Brego veidrodžio atspindžio priklausomybė nuo periodų skaičiaus, kai AlAs ir GaAs sluoksniai yra atitinkamai 134 nm ir 115 nm storio (a) ir vienos iš bandomųjų Brego veidrodžio struktūrų SEM nuotrauka, kurioje tamsūs sluoksniai priskiriami ~ 250 nm storio AlAs, o šviesūs – ~ 200 nm GaAs (b).

Vienos iš bandomųjų struktūrų SEM nuotrauka pateikta 3.2 pav. b. Tamsūs, vidutiniškai ~ 250 nm storio sluoksniai priskiriami AlAs, šviesūs apie 200 nm storio – GaAs. Aiškiai matomos gražios sandūros tarp gardelės sluoksnių rodo, kad struktūra kokybiška. Viršutinis Brego veidrodžio

sluoksnis yra GaAs, todėl $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ auginimas vykdomas lygiai taip pat, kaip ir tiesiog ant padėklo.

$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InP}$

$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniai buvo auginami ant pusiau izoliuojančių InP:Fe (100) padėklų su $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ buferiniu sluoksniu. Šis buferinis sluoksnis buvo pasirinktas dėl galimybės jo gardelę suderinti su padėklo gardelėmis – kai $y \sim 47\%$, $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ junginio gardelės parametras sutampa su InP gardelės parametru.

Padėklo temperatūra auginimų metu buvo 280–300 °C, o $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių auginimo greitis siekė iki ~500 nm/h. Sluoksnių storis kito nuo 200 iki 300 nm. Buferinio sluoksnio storis buvo 100–650 nm. Šių sluoksnių auginimo technologija panaši kaip ir ant GaAs padėklų, tačiau dėl GaAs ir InP gardelių parametų skirtumo $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių gardelių parametrai ant skirtingų padėklų irgi turi būti skirtingi. Svarbiausias parametras dėl kintančios sluoksnių sudėties yra BEP santykis. Pagrindinių užaugintų bandinių naudoto BEP santykio intervalai pateikti 5 lentelėje.

5 lentelė. $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ auginimo ant InP padėklų III/III grupės ir III/V grupių BEP santykiai.

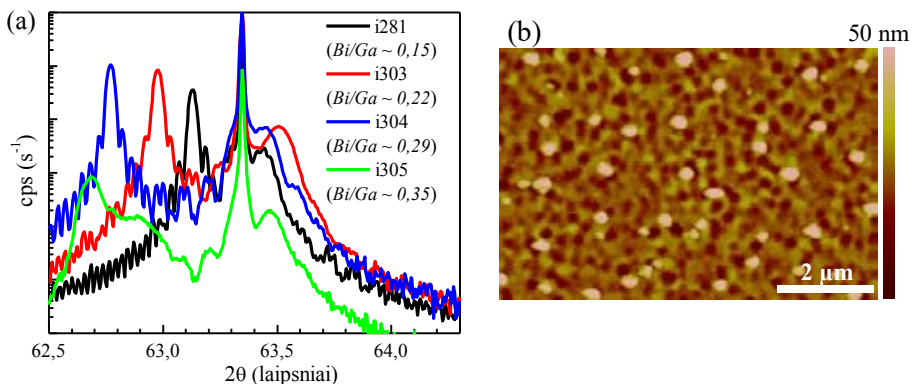
	In/Ga	Bi/Ga	As/Ga
$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$	1,726–1,922	0,147–0,345	2,283–2,346
$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$	1,887–2,271	–	–
i281	1,921 ⁵ / 1,870 ⁶	0,149	2,305
i282	1,924 ⁵ / 1,869 ⁶	0,201	2,308
i286	2,267	–	–
i289	2,256 ⁵ / 1,866 ⁶	0,198	2,304
i298	2,267 ⁵ / 1,876 ⁶	0,208	2,303
i303	1,887 ⁵ / 1,922 ⁶	0,222	2,346
i304	1,926 ⁵ / 1,922 ⁶	0,292	2,297
i305	1,926 ⁵ / 1,922 ⁶	0,345	2,290

Bi/Ga BEPR optimizavimo žingsnių rezultatai pateikti 3.3 pav. a, atspindinčiame HR-XRD svyravimo kreivių matavimus esant skirtingiems Bi/Ga santykiams nuo 0,15 iki 0,35. Didinant Bi srautą ir Bi/Ga BEPR, didėja gardelė, todėl 3.3 pav. a stebime (004) plokštumos smailės poslinkį į mažesnes 2θ vertes. Pagal Brego (2.5) dėsnį apskaičiuota, kad tokie poslinkiai atitinka Bi kiekio pokytį $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnyje nuo 2,8% iki

⁵ In/Ga santykis buferio auginimo metu

⁶ In/Ga santykis $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio auginimo metu

5,3%. Šie rezultatai koreliuoja su kitų autorių rezultatais, kurie teigia, kad auginimo metu didinant Bi srautą Bi kiekis sluoksnyje didėja. Kai Bi srautas tampa per didelis, pasiekiamas išisotinimas ir perteklinis Bi išsiskiria sluoksnio paviršiuje lašų pavidale ^[35]. Iš HR-XRD smailių matome, kad pakėlus Bi/Ga santykį iki 0,35 stebimas $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ smailės intensyvumo mažėjimas bei papildoma smailė prie didesnių kampų, bylojanti apie sluoksnio nehomogeniškumą. Tai reiškia, kad bismuto įsiterpimas į sluoksnį nebekinta tiesiškai ir didinant Bi srautą į sluoksnį nebegali įsiterpti daugiau Bi. O perteklius kaupiasi ant paviršiaus sudarydamas Bi arba Bi-Ga (Bi-In) lašus. Lašų susidarymą esant per dideliu Bi srautui patvirtina ir AFM rezultatai. 3.3 pav. b pateikta sluoksnio su didžiausiu (0,35) Bi/Ga BEP santykiu AFM nuotrauka, kurioje stebimas lašų susiformavimas ($RMS = 8,8 \text{ nm}$). Norint įvesti didesnius Bi kiekius į gardelę reikalingas ne tik Bi/Ga BEP santykio, bet ir kitų technologinių sąlygų optimizavimas.



3.3 pav. Bi/Ga BEP santykio, kintančio nuo 0,15 iki 0,35, įtaka HR-XRD svyravimo kreivių smailės padėčiai (a) ir sluoksnio su didesniu nei 5% Bi kiekiu, užauginto naudojant 0,35 Bi/Ga BEPR, AFM nuotrauka (b).

Padėklų paviršiui išlyginti tarp sluoksnio ir padėklo auginamas buferinis sluoksnis, atkartojantis padėklo gardelę. Kadangi auginimams naudota MBE aparatūra neturi P šaltinio, InP padėklo paviršiui išlyginti naudojamas buferinis sluoksnis, kurio kokybinė sudėtis skiriasi nuo padėklo sudėties. Šiame darbe buvo ištirta buferinio sluoksnio įtaka $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio kokybei: buvo auginami A ir B tipo buferiniai sluoksniai.

Pirmausia buvo auginamas A tipo 100 nm storio $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$, kuriame 47% In pakeista Ga. Buvo siekiama gauti tokį patį buferinio sluoksnio gardelės parametą kaip InP. Tokiame sluoksnyje vietoj P atomų atsидuria As, o vietoj In – Ga ir In atomai santykiu 47/53. Esant tokiai situacijai

buferinis sluoksnis atkartoja InP gardelę, skiriasi tik kokybinė sudėtis. Dėl nežymaus buferinio sluoksnio ir padėklo gardelių parametrų skirtumo 100 nm storis yra pakankamas padėklo paviršiaus išlyginimui. Tą patvirtina ir RHEED rekonstrukcijų stebėjimas, nes užauginus 100 nm sluoksnį jos buvo aiškiai matomos ir ištįsusios iki linijų.

Įterpiant Bi atomus į $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ labai padidėja gardelės parametras, todėl naudojant A tipo buferinį sluoksnį toks sluoksnis nebeturi pagrindo, kurį galėtų atkartoti, ir auga defektingas. Dėl šios priežasties buvo auginamas B tipo 645 nm storio $\text{Ga}_{0,434}\text{In}_{0,566}\text{As}$ buferinis sluoksnis, kurio kristalinė gardelė yra beveik suderinta su $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio gardele (t. y. didesnė už InP). Auginant $\text{Ga}_{0,434}\text{In}_{0,566}\text{As}$ buferinį sluoksnį su didesniu indžio kiekiu, buvo reikalingas didesnis sluoksnio storis, nes šiuo atveju buferinis sluoksnis jau nėra suderintas su padėklu, todėl paviršiui išlyginti ir defektų kiekiui sumažinti reikia auginti storesnį sluoksnį. Konkretus storis taip pat buvo parinktas pagal RHEED rekonstrukcijas.

Toliau analizuojamų buferinių ir $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių storiai buvo įvertinti iš RHEED osciliacijų, sudėtys buvo rastos matuojant HR-XRD svyravimo kreives, o bandinių šiurkštumas nustatytas AFM metodu. Rezultatai pateikti 6 lentelėje.

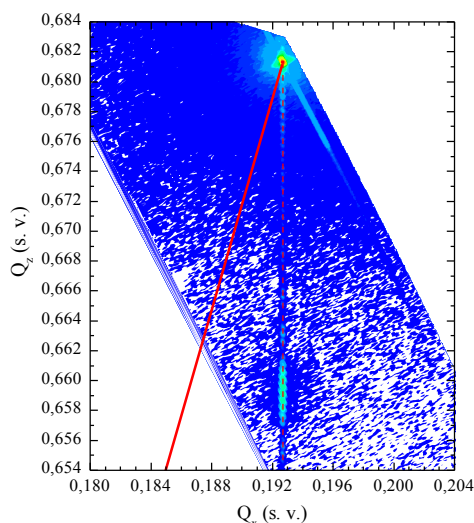
6 lentelė. Pagrindinės tirtų $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InP}$ bandinių charakteristikos: storis, In ir Bi kiekiai bei paviršiaus šiurkštumas.

	Buferinio sluoksnio storis, nm	In, % (buferiniame sluoksnyje)	$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio storis, nm	In, % ($\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnyje)	Bi, %	RMS, nm
i281	100	52,3	300	51,6	2,8	3,1
i282	100	52,4	300	51,5	3,6	9,4
i286	650	57,4	–	–	–	0,25
i289	650	56,5	300	51,5	3,4	0,65
i298	650	56,5	300	51,6	1,9	1,2
i303	100	51,5	270	51,4	3,7	4,8
i304	100	52,2	290	52,3	4,5	1,2
i305	100	52,0	200	51,9	5,3	8,8

3.1.2. Struktūriniai tyrimai

$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$

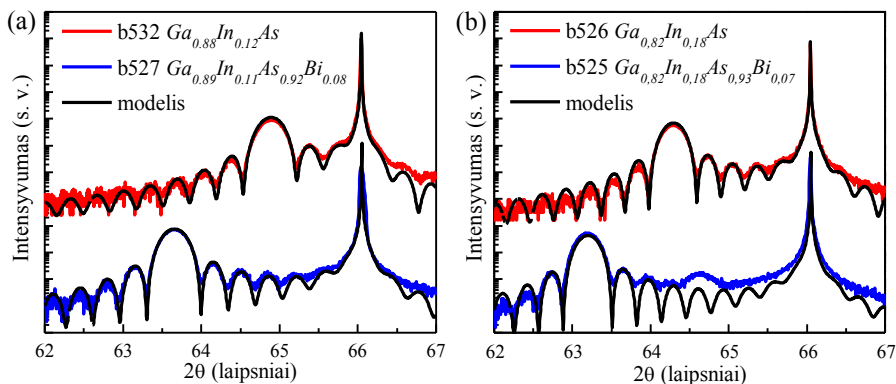
$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių auginimo sąlygų optimizavimas pirmiausiai buvo vykdomas auginant plonus ~ 30 nm storio $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ ir $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnius. Tokiuose sluoksniuose yra dar neprasidėjusi relaksacija, todėl jų sudėties nustatymas iš HR-XRD svyravimo kreivių yra žymiai paprastesnis. Ploni sluoksniai yra įtempti, todėl nebūtina matuoti atvirkštinės gardelės žemėlapių siekiant įvertinti relaksacijos laipsnį ^[44]. Kad įsitikintume teiginio teisingumu, buvo pamatuotas b527 bandinio RSM (3.4 pav.). Sluoksnio smailė, esanti vienoje vertikaloje su padėklo smaile (atvirkštinės erdvės Q_x koordinačių, aprašančių gardelės parametą $a_{||}$, vertės lygios), patvirtina, kad padėklo ir sluoksnio gardelės parametrai plokštumoje yra vienodi, t. y. sluoksnis auga įtemptas.



3.4 pav. 30 nm storio įtempto b527 $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio su 8% Bi, užauginto ant GaAs padėklo, (115) plokštumos RSM. Raudona brūkšninė vertikali linija atitinka visas įtemptas $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ gardeles, raudona tiesė – relaksavusias

Toliau buvo auginamas trinaris $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ sluoksnis ir jame iš (004) plokštumos svyravimo kreivių nustatomas In kiekis ($1-y$). Sukalibruojama BEP santykio ir In kiekio sluoksnyje priklausomybė. Po to, išlaikant (arba keičiant minimaliai) tas pačias auginimo sąlygas ir In/Ga BEP santykį, užauginamas keturnaris $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ junginys. Bi kiekis (x) jame buvo nustatomas laikant, kad In kiekis ($1-y$) junginyje jau yra žinomas. Ankstesniame mūsų grupės darbe buvo parodyta, kad In/Ga santykis

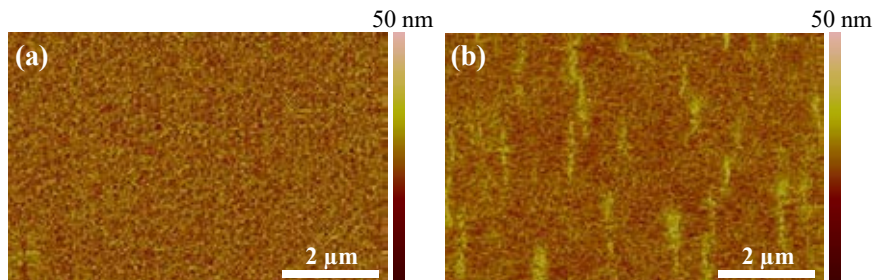
sluoksnyje nekinta įterpiant Bi atomus ^[42]. Dviejų tokių bandinių porų su skirtingais In kiekiais HR-XRD kreivės yra pateiktos 3.5 pav.



3.5 pav. 30 nm storio $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}/\text{GaAs}$ (raudona) ir $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ (mėlyna) sluoksnių su ~11,5% In (a) ir su ~18% In (b) HR-XRD išmatuotos ir sumodeliuotos (juoda) (004) plokštumos svyravimo kreivės.

Raudonos difraktogramos priklauso $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ sluoksniams su 11,6% ir 17,6% In, mėlynos – $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniams su 11,2% In ir 8,1% Bi bei 17,7% In ir 7,1% Bi. Poslinkis tarp raudonos ir mėlynos kreivės maksimumo atsiranda dėl Bi kiekio pokyčio (atsižvelgus ir į nežymų In/Ga BEP santykio pokytį). Iš interferencinio bangavimo buvo nustatytas sluoksnio storis, kuris labai gerai sutampa su storium, eksperimentiškai apskaičiuotu iš auginimo greičio (~30 nm).

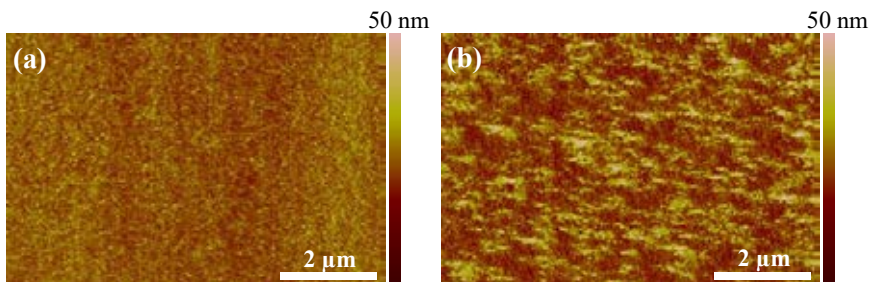
Paviršiaus morfologija buvo tiriama naudojant atominių jėgų mikroskopą. Optimaliomis sąlygomis užaugintų sluoksnių paviršius buvo pakankamai lygus: 30 nm sluoksnių bandinių RMS neviršijo 1 nm, (t. y. toks šiurkštumas, kuris neviršija dviejų kristalinių gardelių storio), storųjų bandinių buvo kelis kartus didesnis (iki 3 nm). 3.6 pav. pateikti toliau tiriamų b531 ir b548 bandinių AFM vaizdai.



3.6 pav. b531 (a) ir b548 (b) $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ bandinių su skirtingais Bi kiekiais (atitinkamai 10,5% ir 9,5%) AFM nuotraukos.

Aiškiai matome, kad sluoksnių paviršiai yra pakankamai lygūs (*RMS* atitinkamai 2,7 ir 3,0 nm), lašų, būdingų $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniams su tokiu dideliu bismuto kiekiu, paviršiuje nėra^[8]. Reikia atkreipti dėmesį į tai, kad esant siauram optimalių auginimo sąlygų langui ir dideliame Bi polinkiui segreguoti, net tiksliai atkartojus visus auginimo parametrus, dėl MBE šaltinių slėgių matavimo paklaidų ne visada pavyksta užauginti kokybiškus sluoksnius be lašų paviršiuje (ypač esant neoptimaliam Bi/As BEP santykiui).

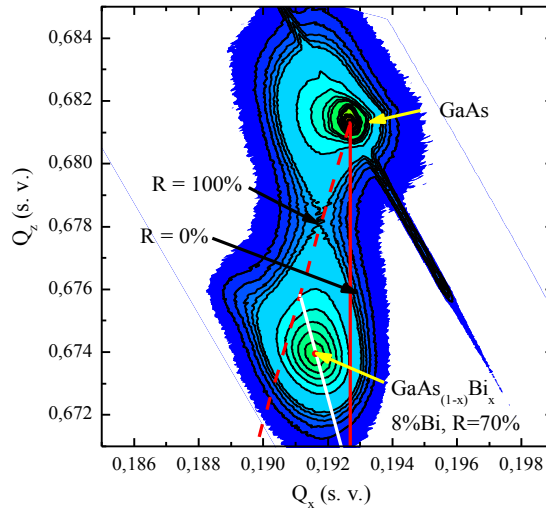
Sluoksnių, augintų tiesiai ant GaAs buferinio sluoksnio ir naudojant tarpinę Brego veidrodžio struktūrą, paviršiaus morfologijos palyginimas pateiktas 3.7 pav. $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio, auginto tiesiai ant GaAs buferinio sluoksnio *RMS* = 2,9 nm, o ant Brego veidrodžio yra dvigubai didesnis – siekia net *RMS* = 5,8 nm. Taip yra todėl, kad AlAs paviršiaus šiurkštumas yra didesnis, taigi visa keturnario struktūra, auganti ant jo, dar labiau pašiurkštėja. Tai matoma ir 3.2 pav. a Brego veidrodžio skersinio lūžio SEM nuotraukoje, akivaizdžiai stebima AlAs-GaAs sandūra nelygi, o lyginant su GaAs-AlAs – gerokai lygesnė. Iš eksperimentinių SEM nuotraukų galima daryti išvadą, kad pagrindo šiurkštumas daro įtaką sluoksnio šiurkštumui ir $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio, užauginto ant Brego struktūros, šiurkštumas padvigubėja.



3.7 pav. b645 ir b648 $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ bandinių su 8,5% Bi, augintų ant padėklo be Brego veidrodžio (a) ir su Brego veidrodžiu (b), AFM nuotraukos.

Storų (1–1,5 μm) keturnarių $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių sudėties nustatymas gerokai problematiškesnis nei plonų, nes toks sluoksnis gali visiškai ar dalinai relaksuoti, todėl Bi kiekio įvertinimui nebeužtenka pamatuoti vienos XRD svyravimo kreivės. RSM matavimų rezultatai gali suteikti daugiau informacijos apie medžiagos kristalinę sandarą. Priešingai nei iš svyravimo kreivių, iš šių žemėlapių galima gauti daugiau informacijos, pavyzdžiui, nustatyti ne tik gardelės parametą, statmeną augimo plokštumai ($a_\perp$), bet ir plokštumos gardelės parametą ($a_\parallel$), relaksacijos laipsnį. Tačiau

norint įvertinti keturnario sluoksnio sudėtį dar reikia žinoti ir In/Bi santykį gardelėje. O štai trinariams junginiams $a_{\perp}$ ir $a_{\parallel}$ gardelės parametrų užtenka norint pasakyti sluoksnio sudėtį [P5, P6].

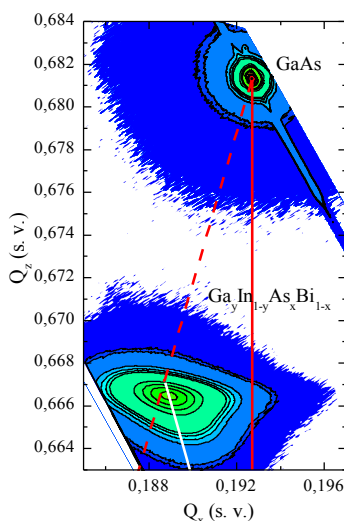


3.8 pav. 1,5 μm storio 70% relaksavusio $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio su 8% Bi, užauginto ant GaAs padėklo, (115) plokštumos RSM. Raudona vertikali linija atitinka visas įtemptas $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ gardeles, raudona brūkšninė – relaksavusias, balta – visas $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ gardeles su 8% Bi.

3.8 pav. pateiktas 1,5 μm storio $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio (115) plokštumos RSM. Viršutinis taškas atitinka atspindį nuo GaAs, apatinis – nuo $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. Pirmas taškas, GaAs padėklo atspindys, naudojamas kalibraciniais tikslais, o iš antrojo, $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio refleksų, koordinatėms Q_x ir Q_z galima apskaičiuoti gardelės parametą, statmeną ($a_{\perp}$) ir lygiagrečią ($a_{\parallel}$) sluoksnio augimo plokštumai. Pateiktu atveju apskaičiuotos $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio konstantos yra $a_{\perp} = 5,715 \text{ \AA}$, $a_{\parallel} = 5,685 \text{ \AA}$, palyginimui GaAs gardelės parametras $a_{\text{GaAs}} = 5,653 \text{ \AA}$, o relaksavusio $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio su 8% Bi – $a_{\text{GaAsBi}} = 5,713 \text{ \AA}$. Raudona vertikali linija atitinka visas $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ gardeles, kurios auga įtemptos ant GaAs padėklo, įstriža raudona brūkšninė linija – visas relaksavusias gardeles. Kadangi $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio smailė yra įsiterpusi tarp šių linijų, reiškia, kad sluoksnis yra nei visiškai įtemptas, nei visiškai relaksavęs, o taisyklinga apvali jo forma byloja apie tai, kad bismido sudėtis per visą sluoksnio storį išlieka pastovi. Balta linija atitinka visas $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių gardeles su 8% Bi, bet skirtingai relaksavusias, o tai, kokią linijos dalį atkerta

$\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio smailės padėtis, ir leidžia apskaičiuoti relaksacijos laipsnį. Šiam sluoksniui jis yra 70%.

$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniams žinant abu gardelės parametrus analogiškai galima apskaičiuoti ir gardelės įtempimus, tačiau, norint sužinoti sluoksnio sudėtį, gardelės parametrų žinoti neužtenka. Čia į pagalbą tenka pasitelkti iš plonų sluoksnių matavimų apskaičiuotą BEP santykio ir In kiekio sluoksnyje priklausomybę. O žinant In kiekį ir gardelės parametrus galima apskaičiuoti ir Bi kiekį $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnyje. RSM išmatuotas b531 bandiniui pateiktas 3.9 pav.



3.9 pav. 1,1 μm storio 96% relaksavusio b531 $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio su 10,5% Bi, užauginto ant GaAs, (115) plokštumos RSM. Raudona vertikali linija atitinka visas įtemptas gardeles, raudona brūkšninė – relaksavusias, balta – visas gardeles su 10,5% Bi.

Žemėlapyje matomi intensyvumo maksimumai, priklausantys GaAs ir $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ gardelėms. Vertikali linija vaizduoja galimas įtempto sluoksnio būsenas, pasvirusi brūkšninė linija – pilnai relaksavusias gardeles. Ištinė linija atitinka vienodą junginio sudėtį, bet skirtingą relaksaciją. Kaip matyti iš paveikslėlio sluoksnis yra beveik pilnai relaksavęs. Relaksacijos laipsnis – 96%, liekamųjų įtempimų beveik nėra. Be to, $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ smailė yra išplitusi. Tokį išplitimą lemia didesnis dislokacijų tankis, susidarantis sluoksniui relaksuojant, tačiau sluoksnis su relaksacija <90% sudaro tik nedidelę sluoksnio tūrio dalį ^[97]. Analizuojant duomenis buvo naudotos GaBi ir InBi gardelės konstantos, kurių vertės atitinkamai yra 6,324 Å ir 7,02 Å. Iš BEP santykio rasti In kiekiai buvo 12,2% ir 19,5%

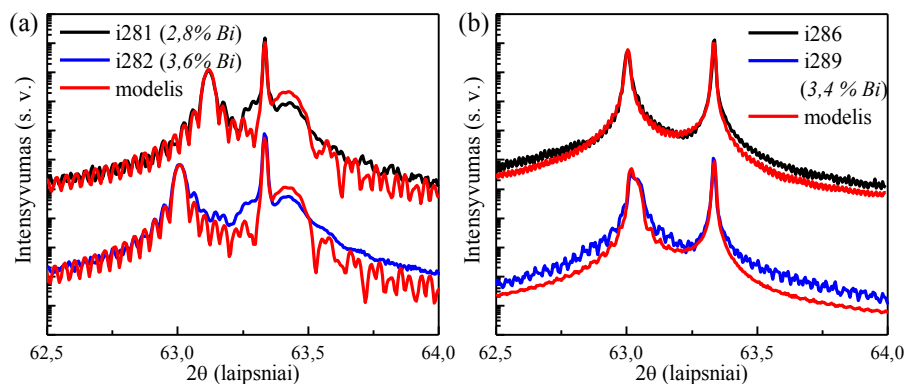
atitinkamai b531 ir b548, o iš gardelės parametrų suskaičiuoti Bi kiekiai – 10,2% ir 9,5%.

EDX matavimai irgi yra tinkami storų sluoksnių sudėčiai tirti, taip galima tiksliau eliminuoti padėklo įtaką, nes elektronų pluoštas beveik neįsiskverbia į jį. Deja, atsižvelgiant į patį metodo principą, susiduriama su akivaizdžia problema – EDX matavimo metu nustatomas bendras visų atomų kiekis, o ne esančių gardelėje, todėl lašų buvimas paviršiuje gali iškraipyti rezultatus. Iš EDX matavimų nustatyti In ir Bi kiekiai buvo 11,5% ir 10,5% bei 18,2% ir 9,5% atitinkamai b531 ir b548 bandiniams.

Kaip matyti abiem metodais nustatytos vertės yra gana panašios, todėl galima teigti, kad rezultatai yra patikimi. Be to, iki šiol į keturnarius $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnius, užaugintus ant InP padėklo, pavykdavo įterpti mažesnius bismuto kiekius (iki 7%), o ant GaAs padėklo darbų nebuvo publikuota.

$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InP}$

Struktūriniai tyrimai buvo pradėti nuo buferinio sluoksnio įtakos $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio kokybei tyrimo. Pirmiausia buvo tirti sluoksniai, užauginti ant buferinio A tipo $\text{Ga}_{0,477}\text{In}_{0,523}\text{As}$ sluoksnio, beveik suderinto su InP padėklu.

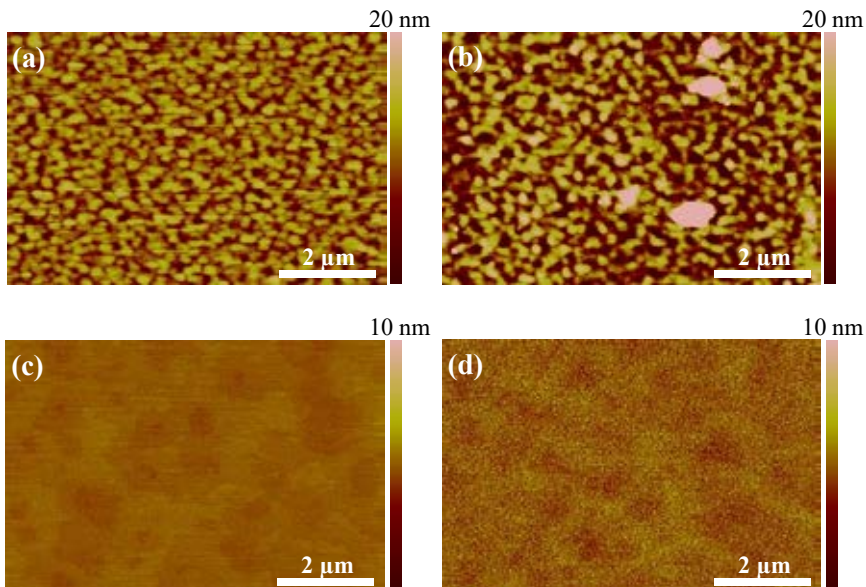


3.10 pav. $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių su 2,8% (i281) ir 3,6% (i282) Bi, užaugintų ant 100 nm $\text{Ga}_{0,477}\text{In}_{0,523}\text{As}$ buferinio sluoksnio (a), ir $\text{Ga}_{0,434}\text{In}_{0,566}\text{As}$ buferinio sluoksnio (i286) bei $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio su 3,4% Bi (i289), užauginto ant to buferinio sluoksnio (b) išmatuotos ir sumodeliuotos (004) plokštumos HR-XRD svyravimo kreivės. Visi sluoksniai auginti ant InP padėklo.

Idealiu atveju $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ smailės (3.10 pav. a mažiausio intensyvumo) padėtis turi sutapti su InP smaile (3.10 pav. a didžiausio intensyvumo), tačiau 3.10 pav. a matomas 0,1% nesutapimas yra sunkiai kontroliuojamas dėl aparatininių galimybių norimu tikslumu išmatuoti ekvivalentinius

slėgius. Iš $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ sluoksnio smailės difraktogramoje nustatomas In kiekis buferyje. Kadangi yra žinomas In/Ga BEP santykis tiek buferinio sluoksnio auginimo metu, tiek sluoksnio auginimo metu, apskaičiavus In kiekį buferyje, proporcingai apskaičiuojamas ir In kiekis $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ junginyje (atsižvelgiant į anksčiau publikuotus rezultatus, šiame darbe laikome, kad Bi sraute išlaikant tą patį In/Ga BEP santykį, In įsiterpimas į gardelę nekinta arba kinta nežymiai^[42]). Bi kiekis sluoksnyje apskaičiuojamas iš HR-XRD svyravimo kreivių, teigiant, kad visi sluoksniai yra įtempti.

Ant 100 nm storio A tipo buferinio sluoksnio buvo užauginti $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniai su 2,8% (i281) ir 3,6% (i282) Bi. Sluoksniai buvo auginti toje pačioje temperatūroje, tačiau naudojant skirtingus Bi/Ga BEP santykius (atitinkamai 0,15 ir 0,2). 3.10 pav. a dalyje pateiktos $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių ant buferinio sluoksnio, suderinto su InP padėklu, difraktogramos. Jose matoma, kad auginimo metu didinant Bi/Ga BEP, didėja $a_{\perp}$ gardelės parametras, taigi didėja bismuto kiekis sluoksnyje. Deja, bet didėjant bismuto kiekiui sluoksnyje didėja ir paviršiaus šiurkštumas: i281 sluoksnio RMS buvo 3,1 nm, o i282 – net 9,4 nm (3.11 pav. a, b).



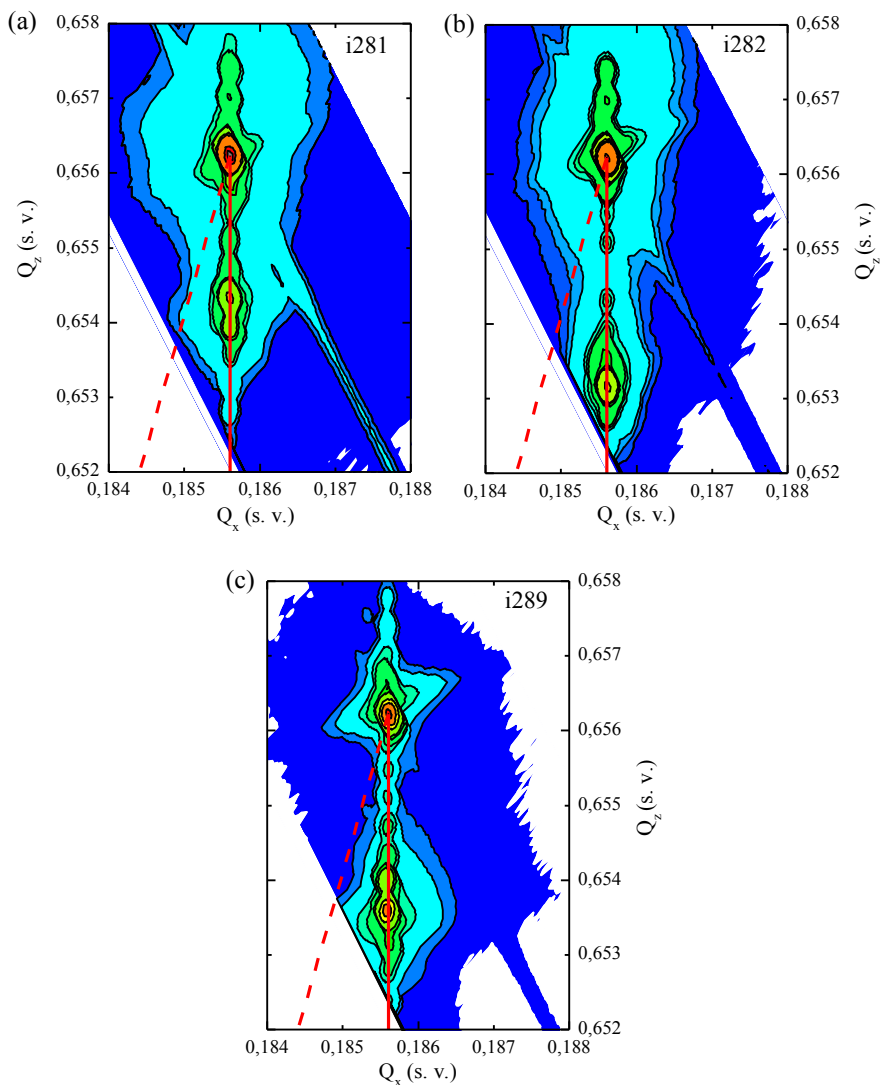
3.11 pav. $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių su 2,8% (i281) ir 3,6% (i282) Bi, užaugintų ant 100 nm $\text{Ga}_{0,477}\text{In}_{0,523}\text{As}$ buferinio sluoksnio (a), ir $\text{Ga}_{0,434}\text{In}_{0,566}\text{As}$ buferinio sluoksnio (i286) bei $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio su 3,4% Bi (i289), užauginto ant to buferinio sluoksnio (b) AFM nuotraukos. Visi sluoksniai auginti ant InP padėklo.

3.10 pav. b vaizduoja HR-XRD svyravimo kreives naudojant B tipo buferinį sluoksnį. Buferinio sluoksnio (viršuje) ir ant jo užauginto $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio HR-XRD svyravimo kreivės parodo, kad $a_{\perp}$ gardelės parametras buferiniame ir bismido sluoksniuose yra vienodas.

645 nm storio buferinio $\text{Ga}_{0,434}\text{In}_{0,566}\text{As}$ sluoksnio (i286) paviršius yra panašios kokybės su ant jo užauginto $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ su 3,4% Bi (i289) sluoksnio, o abiejų sluoksnių paviršiai yra dar lygesni nei auginti ant A tipo buferinio sluoksnio: jų šiurkštumas lygus atitinkamai 0,25 nm ir 0,65 nm (3.11 pav. c, d). Tai rodo gerą $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio kokybę. Nedidelis i286 buferinio sluoksnio šiurkštumas nestebina, nes norint $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ sluoksnius užauginti lygius, nereikia tokio technologinių sąlygų parinkimo kaip bismidų sluoksniams, o štai $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniams toks lygumas nėra būdingas. Tačiau kai $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ auga ant pagrindo su tokiu pačiu gardelės parametru, sudaromos prastesnės sąlygos bismuto segregacijai.

Kadangi iš svyravimo kreivių nieko negalima pasakyti apie įtempimus, bandiniams su 2,8% (i281) ir 3,6% Bi (i282), užaugintiems ant A tipo buferinio sluoksnio, buvo išmatuoti atvirkštinės gardelės žemėlapiai (3.12 pav. a ir b), kurie parodė, kad sluoksnis yra visiškai įtemptas. Sluoksnių plokštumos gardelės parametrai $a_{\parallel} = 5,869 \text{ \AA}$ sutapo su InP gardelės parametru, tuo tarpu gardelės parametras, statmenas augimo kryptčiai, padidėjo ir siekė 5,868 Å bei 5,897 Å, atitinkamai i281 bei i282 bandiniams.

$\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio, užauginto ant B tipo buferinio sluoksnio, RSM matavimas patvirtina, kad $a_{\parallel}$ parametras yra toks pats kaip InP, nepaisant didelės In koncentracijos $\text{Ga}_{0,434}\text{In}_{0,566}\text{As}$ sluoksnyje (3.12 pav. c). Nors buferinis ir bismidinis sluoksnis kartu sudaro beveik 1 µm storio struktūrą, struktūra nerelaksuoja.



3.12 pav. (115) plokštumos atvirkštinės gardelės žemėlapis, išmatuotas i281 (a) ir i282 (b) $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniams su atitinkamai 2,8% ir 3,6% Bi, užaugintiems ant A tipo buferinio sluoksnio, ir i289 (c) su 3,4% Bi, užaugintam ant B tipo buferinio sluoksnio. Visi sluoksniai auginti ant InP padėklo.

MBE auginimo ir struktūrinių matavimų rezultatų apibendrinimas

- ✓ Optimizuotos $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių auginimo sąlygos ant skirtingų GaAs (100) ir InP:Fe (100) padėklų leido sumažinti paviršiaus šiurkštumą iki kelių atominių sluoksnių eilės: ant GaAs – iki 1 nm, ant InP – iki 0,65 nm.
- ✓ Nustatyta, kad stori $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniai, auginami ant GaAs padėklų, yra linkę relaksuoti, o $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniai ant InP gali augti įtempti, net kai visa struktūra siekia $\sim 1 \mu\text{m}$ storį.

$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$

- ✓ Remiantis prielaida, kad Bi srautas nedaro įtakos In atomų įsiterpimui į gardelę ir nekeičia In kiekio $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnyje (lyginant su $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ sluoksniu), iš atvirkštinės gardelės žemėlapių buvo nustatyta $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių sudėtis bei relaksacijos laipsnis.
- ✓ EDX analizė panaudota storų $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių ($\sim 1-1,5 \mu\text{m}$) ant GaAs padėklų sudėčiai nustatyti. Gautos sudėtys palyginamos su sudėtimis, nustatytomis iš RSM.

$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InP}$

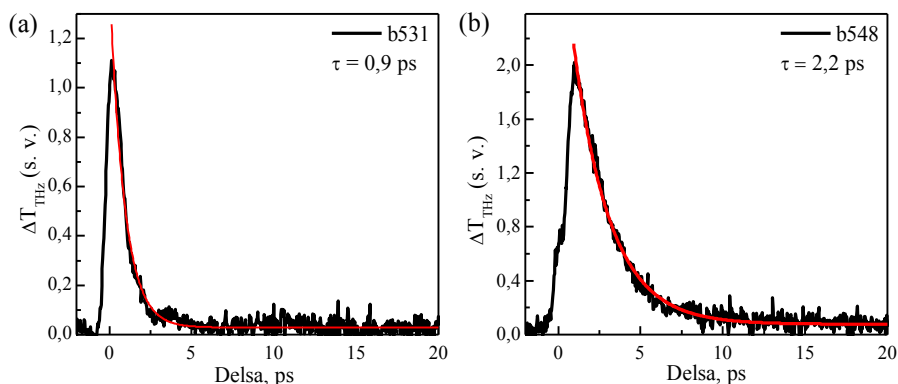
- ✓ Nustatyta, kad $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnius auginant ant InP padėklo, buferinio sluoksnio struktūra ir sudėtis daro įtaką keturnario paviršiaus kokybei: kai $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnis auginamas ant B tipo buferinio sluoksnio, jo šiurkštumas yra ~ 15 kartų mažesnis nei auginant ant A tipo buferinio sluoksnio.

3.1.3. Optoelektroninės charakteristikos

$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$

$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių, augintų ant GaAs padėklų, draustinių energijų tarpo vertės, krūvininkų gyvavimo trukmės ir elektronų judris buvo nustatyti iš optinio žadinimo-THz zondavimo matavimų. Pastarojo eksperimento metu bandinyje yra sužadintos elektronų ir skylių poros. Kol elektronai ir skylės dar yra nerekombinavę, atsiradę laisvieji krūvininkai sugeria THz spinduliuotę. Kadangi THz impulso trukmė yra apie 0,5 ps, optiškai sužadintos indukuotos THz sugerties kitimo laike matavimai yra įprastinė ultrasparčių elektronų dinamikos puslaidininkiuose tyrimo metodika.

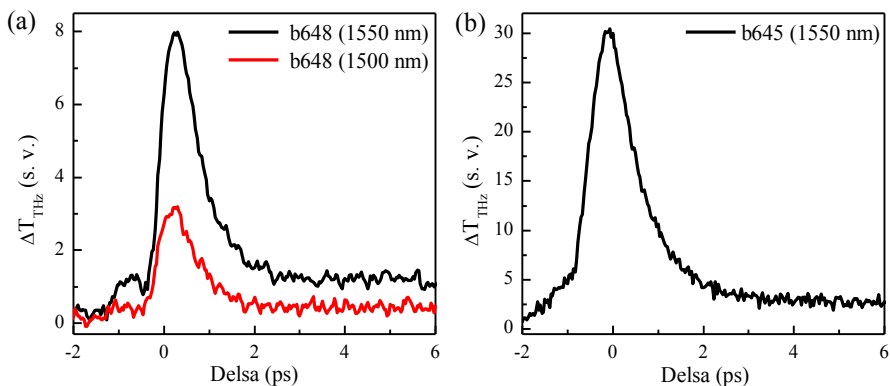
b531 ir b548 bandiniams, sužadintiems femtosekundiniu Yb:KGW lazeriu ($\lambda = 1030$ nm), buvo išmatuotos THz impulso laikinės priklausomybės. Simetriška b531 bandinio grafiko forma (3.13 pav. a) rodo, kad krūvininkų gyvavimo trukmės yra trumpesnės nei 1 ps. Atlikti matavimai parodė, kad bandinio b548 gyvavimo trukmės buvo šiek tiek ilgesnės ir siekė ~2,2 ps (3.13 pav. b). Pikosekundinės gyvavimo trukmės rodo sluoksnių tinkamumą detektorių gamybai (plačiau apie juos – 3.2.1 skyriuje).



3.13 pav. b531 (a) ir b548 (b) $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių su atitinkamai 10,5% ir 9,5% Bi, užaugintų ant GaAs padėklų, optinio žadinimo-THz zondavimo laikinės priklausomybės ($\lambda = 1030$ nm).

1,4 μm storio b645 ir 0,84 μm storio b648 bandiniams, kuriuos planuota panaudoti emiterio-detektoriaus THz-TDS sistemai, veikiančiai 1,55 μm bangų ruože (plačiau apie ją – 3.2.3 skyriuje), taip pat atlikti optinio žadinimo-THz zondavimo matavimai. Optiškai indukuotos THz sugerties laikinė priklausomybė kinta eksponentiškai, kai $\tau \sim 0,85$ ps b645 bandiniui (3.14 pav. a) ir 0,7 ps – b648 (3.14 pav. b). Identifikuoti krūvininkų

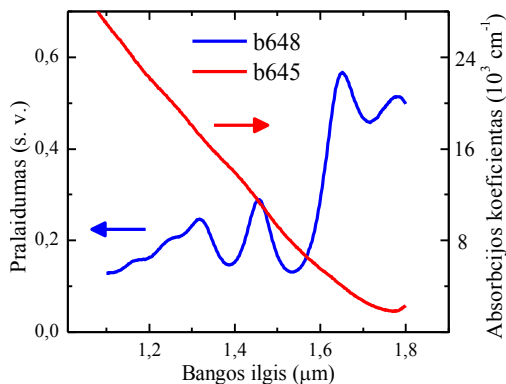
gyvavimo laikai 0,85 ps ir 0,7 ps demonstruoja potencialias bandinių taikymo galimybes THz-TDS sistemai. Matavimai b648 bandiniui buvo atlikti su dviem optinio žadinimo bangos ilgiais (šis bandinys buvo augintas su Brego veidrodžiu po $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniu siekiant išvengti padėklo sugerties naudojant sluoksnį detektoriaus gamybai). Trigubas skirtumas tarp intensyvumų nežymiai pakeitus žadinančios optinės spinduliuotės bangos ilgį parodo, kad medžiagos sudėtis ir Brego veidrodžio epitaksinės struktūros dizainas THz detektoriumi atitinka lūkesčius: b648 bandinys yra efektyviau žadinamas 1,55 μm spinduliuote nei 1,5 μm .



3.14 pav. b648 (a) ir b645 (b) $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių su 8,5% Bi, užaugintų ant GaAs padėklų, optinio žadinimo-THz zondavimo laikinės priklausomybės ($\lambda = 1500\text{--}1550\text{ nm}$).

Optinio pralaidumo spektras b648 sluoksniui, užaugintam ant 7 periodų AlAs/GaAs Brego veidrodžio, buvo išmatuotas 1,1–1,8 μm bangų ruože. Pralaidumo spektras 3.15 pav. pavaizduotas mėlyna kreive. Tame pačiame grafike raudona kreive pateiktas storesnio 1,4 μm $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio, iš kurio buvo gaminamas THz emiteris, sugerties spektras.

Šių spektrų forma patvirtina optinio žadinimo-THz zondavimo eksperimento rezultatus. b645 bandinio sugertis ties 1,55 μm yra pakankamai didelė, vadinasi iš šio sluoksnio pagaminto emiterio sužadinimas bus efektyvus. b648 bandinio pralaidumas ties 1,55 μm yra tik šiek tiek daugiau nei 10%, vadinasi šis sluoksnis gana stipriai sumažins žadinančios spinduliuotės, pasiekiančios padėklą, intensyvumą, o atspindžiai nuo padėklo neturės poveikio teraherciniam signalui. Taigi galima daryti išvadą, kad šių dviejų bandinių optinės charakteristikos yra optimalios THz PCA formavimui siekiant gauti sistemą, žadinamą 1,55 μm bangos ilgio lazerine spinduliuote.



3.15 pav. Optinės sugerties (raudona kreivė) ir pralaidumo (mėlyna kreivė) spektrai, išmatuoti atitinkamai $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniui, užaugintam tiesiai ant GaAs padėklo (b645, emiteriui) ir ant 7 periodų AlAs/GaAs Brego veidrodžio (b648, detektoriui). Matavimai atlikti 300 K temperatūroje.

Elektronų judris iš optinio žadinimo-THz zondavimo matavimų gali būti nustatytas papildomai naudojant optinį parametrinį stiprintuvą. Matavimų metu THz impulsai buvo generuojami ir detektuojami fotolaidžiomis antenomis, pagamintomis iš $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ epitaksinių sluoksnių, aktyvuojamų Yb:KGW lazeriu. Yra žinoma, kad laikinio signalo amplitudė yra proporcinga elektriniam laidumui, kurį apsprendžia fotosužadintų elektronų tankio ir jų judrio sandauga. Kadangi fotono energija (1,6 eV) tirtu atveju yra didesnė nei sugerties kraštas, tiek tirtuose $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ bandiniuose, tiek GaAs padėkle fotosužadintų elektronų tankis turėtų būti vienodas, todėl laikinių priklausomybių maksimumų vertės gali būti naudojamos elektronų judriui $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniuose apskaičiuoti.

Žinant, kad elektronų judris GaAs yra $6000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, iš maksimumų verčių santykio $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ b531 ir b548 sluoksniams gauname atitinkamai $720 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ir $1350 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Šios vertės yra pakankamai didelės ir viršija elektronų judrius žematempatūriame GaAs, užaugintame MBE būdu ($400\text{--}1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[63].

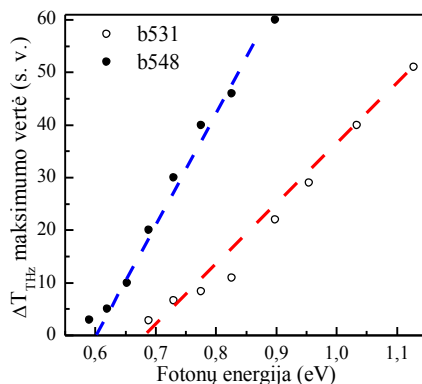
Kiti elektriniai $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių parametrai buvo tirti Holo metodu. Visų sluoksnių laidumas buvo p-tipo, skylių koncentracija bei varža kartu su kitomis $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ elektrinėmis charakteristikomis apibendrintos 7 lentelėje.

7 lentelė. Pagrindinės $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ bandinių elektrinės charakteristikos: pagrindinių krūvininkų judris (μ), jų koncentracija (p), specifinė varža (ρ), draustinių energijų tarpas (E_g).

	μ , $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$p \cdot 10^{15}$, cm^{-3}	ρ , $\Omega \cdot \text{cm}$	E_g , eV
b531	10	1,3	400	0,68
b548	11	5,6	110	0,60
b645	90	0,08	813	0,85
b648	20	0,08	43	–

Sluoksnių, augintų ant GaAs padėklų be Brego veidrodžio, varžos vertės yra palyginamos su verte $\rho = 576 \Omega \cdot \text{cm}$, išmatuota $\text{GaInAs}/\text{AlInAs}$ daugiasluoksnei struktūrai, naudojamai fotolaidžių THz emiterių, veikiančių $1,55 \mu\text{m}$ ruože, gamybai [2].

THz emisijos nuo puslaidininkio paviršiaus eksperimente naudojant OPA impulsus galima nustatyti sugerties kraštą, kuris siejamas su medžiagos E_g . Toks matavimas turi privalumų prieš standartinį optinės sugerties matavimą, nes leidžia bandinį sužadinti stipriau ir gali būti naudojamas tirti plonesnius ir prastesne sugertimi pasižyminčius bandinius. Be to, visame spektriniame ruože matavimas vykdomas naudojant vieną emiterį ir vieną detektorį, todėl sumažėja eksperimento paklaidos.

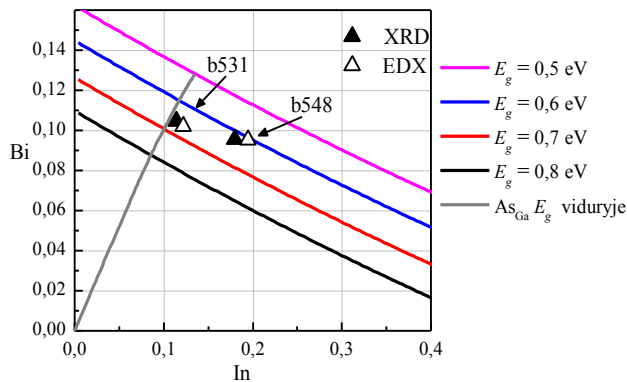


3.16 pav. b531 (balti taškai) ir b548 (juodi taškai) $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių su atitinkamai 10,5% ir 9,5% Bi, užaugintų ant GaAs padėklų, THz sugerties maksimumo vertės priklausomybė nuo sužadinto energijos. Išmatuotoms vertėms nubrėžtos kryptinės linijos: mėlyna brūkšninė linija b548 bandiniui, raudona – b531.

3.16 pav. pateiktos optiškai sužadintos THz sugerties maksimumo priklausomybės nuo fotono energijos. Jos išmatuotos dviem $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ bandiniams, užaugintiems ant GaAs padėklo: juodais taškai pažymėtos vertės b548 bandiniui, baltais – b531. Išmatuotoms vertėms buvo nubrėžtos

kryptinės linijos: mėlyna brūkšninė linija b548 bandiniui, raudona – b531. Draustinių energijų tarpo vertės nustatomos iš kryptinių tiesių jungiančių išmatuotus taškus su nulinės sugerties verte. Jos buvo nustatytos b531 ir b548 bandiniams, atitinkamai 0,68 eV ir 0,60 eV,.

Šias vertes galima palyginti su $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ draustinių energijų tarpo priklausomybėmis nuo In ir Bi kiekio paskaičiuotomis pagal *Broderick ir kt.* publikacijos duomenis [98]. Priklausomybės pateiktos 3.17 pav. Skirtingų spalvų linijos atitinka skirtingas E_g vertes keičiantis Bi ir In koncentracijoms. Bandinių b531 ir b548 sudėtys, nustatytos iš EDX (balti trikampiai) ir RSM (juodi trikampiai) matavimų, plačiau aprašytų 0 skyriuje, taip pat pažymėtos grafike. Abiejų sluoksnių sudėties vertės yra arti linijų, atitinkančių E_g vertes, gautas iš optinio žadinimo-THz zondavimo matavimų. Ši koreliacija patvirtina rezultatų patikimumą. Pilka linija grafike atitinka tokias $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sudėtis, kai laidumo ir valentinės juostos siaurėjant draustinių energijų tarpui juda viena link kitos vienodu greičiu (In ir Bi santykis $\sim 1,2$ $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnyje) ir galima užtikrinti didelę tamsinę varžą bei trumpas gyvavimo trukmes. Dėl šių priežasčių galima galvoti apie tokių medžiagų panaudojimą fotolaidžių antenų gamyboje. Tirtų bandinių sudėtys neatitinka idealių, tačiau b531 bandinio sudėtis yra arti to, o šio bandinio tamsinės varžos vertės yra didesnės nei b548.



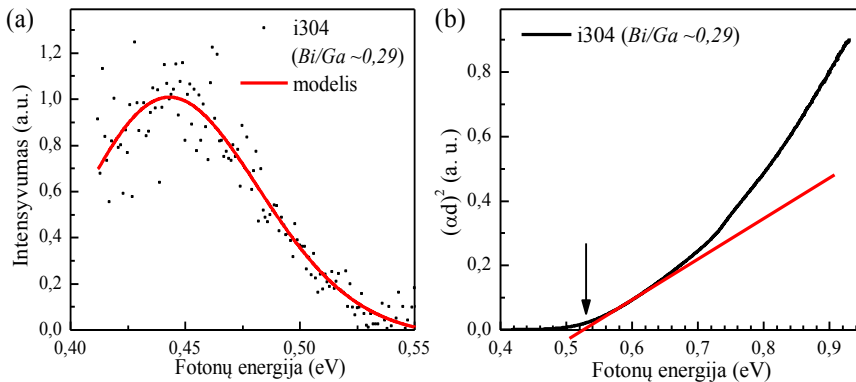
3.17 pav. $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ junginio E_g priklausomybė nuo In ir Bi kiekių. Skirtingų spalvų linijos atitinka skirtingas E_g vertes, keičiantis Bi ir In koncentracijoms. Pilka linija grafike atitinka tokias $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sudėtis, kai As_{Ga} pakaitinių defektų juosta yra E_g viduryje. Bandinių b531 ir b548 sudėtys, nustatytos iš EDX ir RSM matavimų, pažymėtos atitinkamai baltais ir juodais trikampaiais.

$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InP}$

$\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniai, užauginti ant dviejų tipų buferinių sluoksnių (A tipo – suderinto su padėklu, ir B tipo – suderinto su bismido sluoksniu, plačiau aprašyti 3.1.1 skyriuje), naudojant InP padėklus, buvo charakterizuoti optiniais metodais: optinio pralaidumo, fotomoduliuoto atspindžio ir fotoluminescencijos. Eksperimentams naudotos įrangos aprašymas pateiktas 2.3 skyriuje.

Reikia pažymėti, kad bandinių liuminescencija yra labai silpna dėl didelio defektų kiekio bismutui išdankant gardele, o PL poslinkis į mažesnes bangas įvedant didesnę kiekį bismuto yra nemažas, todėl iškyla kelios problemos matuojant tokių bandinių liuminescenciją. Standartinis GaInAs detektorius mažesnių energijų ruože yra nejautrus, o InSb detektoriaus jautrumas darbinėje srityje yra trimis eilėmis mažesnis nei GaInAs detektoriaus. Todėl, norint išmatuoti mažesnėmis draustinių energijų tarpo vertėmis pasižyminčių medžiagų liuminescenciją, $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių pagrindu sukurti detektoriai galėtų išspręsti šią problemą.

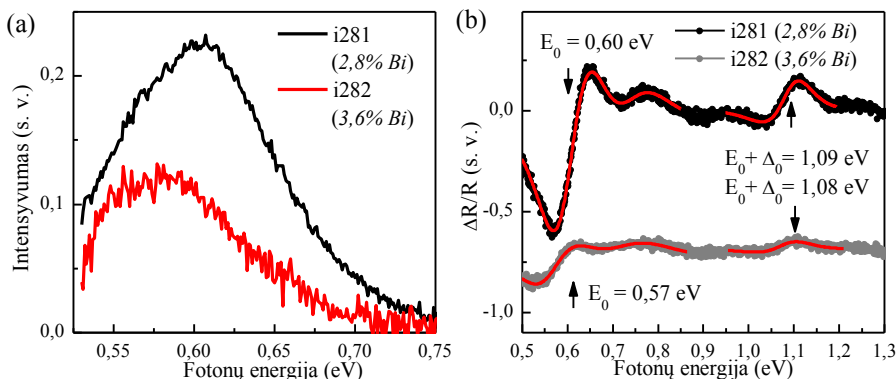
Vienas iš liuminescencijos spektrų, išmatuotų $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniui su 4,5% Bi, užaugintam ant A tipo buferinio sluoksnio, naudojant InP padėklą, pateiktas 3.18 pav. a. Matavimas atliktas 80 K temperatūroje, stebimas smailės poslinkis iki 0,45 eV, tačiau net ir šaldant intensyvumas vis tiek yra menkas, o užregistruotų emisijos verčių išsibarstymas didelis. Šiam bandiniui draustinių energijų tarpo vertė $E_g = 0,53$ eV buvo nustatyta iš optinio pralaidumo matavimų (3.18 pav. b).



3.18 pav. i304 $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio su 4,5% Bi, užauginto ant InP padėklo, liuminescencijos spektras išmatuotas 80 K temperatūroje su šaldomu InSb detektoriumi ir jo aproksimacija (a) bei to paties bandinio 300 K temperatūroje išmatuotas sugerties spektras (b).

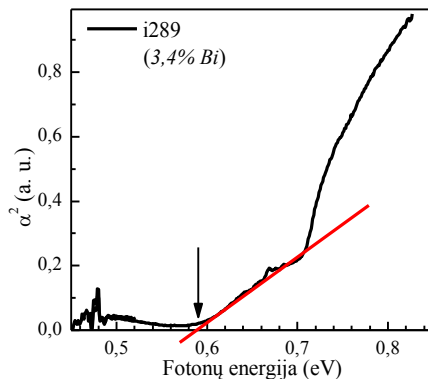
3.1.1 dalyje buvo minėta, kad $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniai ant InP padėklų buvo auginami naudojant skirtingus buferinius sluoksnius. Bandiniai, užauginti ant A tipo buferinio sluoksnio, suderinto su InP padėklų, pasižymėjo geresnėmis optinėmis charakteristikomis. Bismidų sluoksniuose su iki 3,6% Bi buvo stebimas PL smailės poslinkis iki 0,57 eV (300 K). 3.19 pav. a matomi dviejų $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ bandinių, užaugintų toje pačioje 280 °C temperatūroje, bet naudojant skirtingus Bi/Ga BEP santykius, PL spektrai. Bandinio i281, auginto esant BEP santykiui 0,15, draustinių energijų tarpo vertė buvo 0,60 eV, o i282, kuriame Bi/Ga BEP santykis buvo 0,2, E_g vertė pasislinko į mažesnių energijų sritį ir siekė 0,57 eV.

Tokios draustinių energijų tarpo vertės buvo patvirtintos ir PR matavimais. PR spektrai ir jų modeliai pateikti 3.19 pav. b. Modeliai sudaryti naudojant Aspnes (2.16) formulę. E_0 atitinka elektronų šuolius bismido sluoksnio draustinių energijų tarpe, $E_0 + \Delta_0$ – elektronų šuolius iš bismido sluoksnio spin-orbitiškai atskilusios valentinės juostos. Šių bandinių E_g vertės ir $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių sudėtys, nustatytos iš HR-XRD matavimų, gerai dera su E_g skaičiavimais pilnai įtemptiems $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniams [99].



3.19 pav. $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių su 2,8% (i281) ir 3,6% Bi (i282), užaugintų ant 100 nm storio A tipo buferinio sluoksnio naudojant InP padėklą, PL (a) ir PR spektrai bei jų modeliai (b). E_0 ir $E_0 + \Delta_0$ žymi atitinkamai elektronų šuolius bismido sluoksnio draustinių energijų tarpe ir iš spin-orbitiškai atskilusios juostos. Matavimai atlikti 300 K temperatūroje.

Bandiniuose, užaugintuose ant B tipo buferinio sluoksnio, fotoluminescencija kambario temperatūroje nebuvo stebima, tačiau 0,59 eV dydžio draustinių energijų tarpas buvo nustatytas iš optinio pralaidumo matavimų (3.20 pav.).



3.20 pav. $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio su 3,4% Bi, užauginto ant 645 nm storio su keturnario sluoksniu suderinto $\text{Ga}_{0,434}\text{In}_{0,566}\text{As}$ buferinio sluoksnio, sugerties spektras (matuota 300 K temperatūroje).

Elektronų judris μ i282 bandiniui buvo įvertintas atliekant Holo matavimus, jo vertė buvo $3080 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, elektronų koncentracija n siekė 10^{17} cm^{-3} . $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniams užaugintiems ant storesnio buferinio sluoksnio atlikti Holo matavimų nepavyko, nes srovė tekėjo per laidesnį buferinį sluoksnį.

Optinių ir elektrinių matavimų rezultatų apibendrinimas

$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$

- ✓ Parodyta, kad užauginus $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnį ant 7 periodų AlAs/GaAs Brego veidrodžio, struktūros pralaidumas $1,55\ \mu\text{m}$ srityje yra minimalus, todėl Brego veidrodžio auginimas ženkliai sumažina atspindžius nuo padėklo ir padidina detektoriaus žadinimo spinduliuotės sugerties efektyvumą.
- ✓ Dėl trumpų gyvavimo trukmių verčių ($1\text{--}2$ pikosekundės) $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ sluoksniai gali būti panaudoti ultrasparčių puslaidininkinių prietaisų gamyboje.
- ✓ Matuojant sugerties kraštą pagal THz sugerties maksimumo priklausomybę nuo fotono energijos buvo nustatytos $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ sluoksnių E_g vertės, siekiančios $0,6\ \text{eV}$.
- ✓ Buvo užauginti $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ sluoksniai su In/Bi moliniu santykiu $\sim 1,2$, kurių defektinė As_{Ga} juosta yra E_g viduryje.

$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InP}$

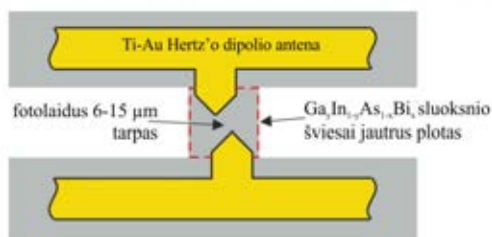
- ✓ Optinio pralaidumo ir liuminescencijos matavimai parodė, kad $4,5\%$ Bi įterpimas į $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}/\text{InP}$ sumažino E_g vertę iki $0,53\ \text{eV}$ kambario ir iki $0,45\ \text{eV}$ $80\ \text{K}$ temperatūroje.
- ✓ Nustatyta, kad $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniai, užauginti ant A tipo buferinio sluoksnio, pasižymi liuminescencija kambario temperatūroje ties $0,57\text{--}0,60\ \text{eV}$ vertėmis, o sluoksniuose, užaugintuose ant B tipo buferinio sluoksnio, fotoliuminescencija nebuvo stebėta.

3.2. Prietaisai iš $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ sluoksnių

Šiame skyriuje bus aptariami iš 3.1 skyriuje užaugintų ir ištirtų sluoksnių suformuoti THz emiteriai ir detektoriai bei jų charakteristikos.

3.2.1. Fotolaidžių antenų formavimas

THz detektorių, žadinamų $1,55\text{ }\mu\text{m}$ bangos ilgio spinduliuote, pagaminimui buvo panaudoti b531 ir b548 stori ($1-1,1\text{ }\mu\text{m}$) $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniai. Jie buvo naudojami sistemoje su paviršiniu InAs emiteriu. Detektoriaus-emiterio THz-TDS sistemos, aktyvuojamos $1,55\text{ }\mu\text{m}$ bangos ilgio lazeriu, komponentų gamybai buvo panaudoti stori $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniai, užauginti ant GaAs padėklo – b645 (emiteris) ir b648 (detektorius). Visų bandinių paviršiuje fotolitografijos pagalba buvo suformuotos Ti-Au Hertz'o dipolio antenos su fotolaidžiu $6-15\text{ }\mu\text{m}$ tarpu. Principinė antenos schema pateikta 3.21 pav. Siekiant padidinti tamsinę THz emiterio varžą $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniu tarp kontaktinių linijų buvo nuėsdintas (išskyrus $50\times 50\text{ }\mu\text{m}^2$ šviesai jautrų plotą). Pasiiekta tamsinė emiterių varža buvo didesnė nei $1\text{ M}\Omega$.

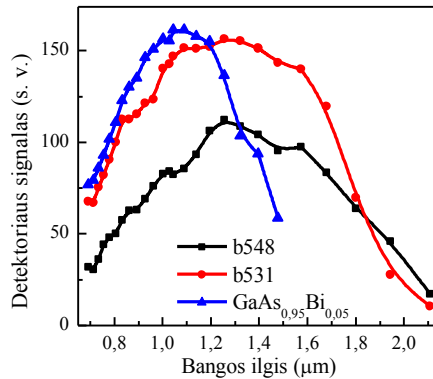


3.21 pav. Ti-Au Hertz'o dipolio antenos su fotolaidžiu $6-15\text{ }\mu\text{m}$ tarpu, formuojamos ant $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių, principinė schema.

3.2.2. THz detektoriai

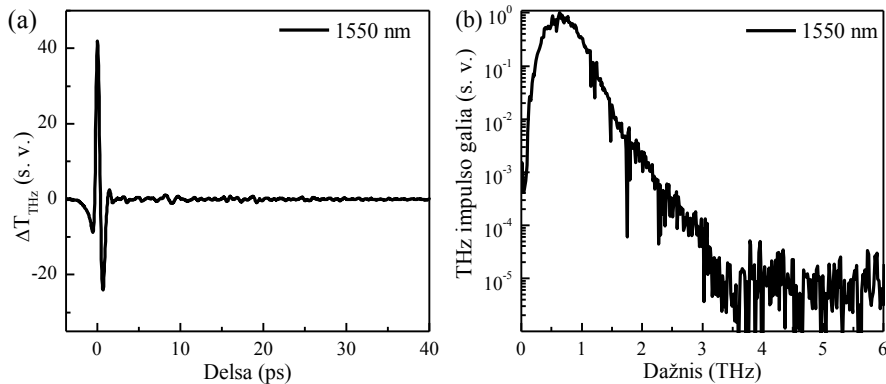
Detektorių spektrinės priklausomybės buvo tiriamos naudojant OPA sistemą. THz šaltiniu tarnavo InAs paviršinis emiteris, žadinamas $\sim 310\text{ mW}$ 1030 nm bangos ilgio spinduliuotės 160 fs trukmės impulsais. 3.22 pav. pateikta detektoriuje užregistruoto THz signalo priklausomybė nuo žadinančios optinės spinduliuotės bangos ilgio. Palyginimui su $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ detektoriais pateikta ir trinario bismido $\text{GaAs}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}$ spektrinė priklausomybė. Kaip matyti, $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ detektoriai yra fotojautrūs platesnėje spektrinėje srityje (siekia $2\text{ }\mu\text{m}$) lyginant su

GaAs_{0,95}Bi_{0,05} (1,4 μm). Pažymėtina, kad jų jautris ties 1,55 μm bangos ilgiu yra panašaus dydžio kaip GaAs_{0,95}Bi_{0,05} ties 1 μm.



3.22 pav. Iš Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x sluoksnių su 10,5% (b531) ir 9,5% (b548) Bi ir GaAs_{1-x}Bi_x sluoksnio su 5% Bi suformuotais detektoriais užfiksuoto THz signalo priklausomybė nuo žadinančios optinės spinduliuotės bangos ilgio.

Detektoriaus elgesys realioje sistemoje buvo testuotas naudojant šviesolaidinį Er legiruoatą lazerį, kurio bangos ilgis yra 1,55 μm. Lazerio spinduliuotė buvo dalijama į dvi dalis: viena naudojama žadinti InAs emiterį, kita – testuojamą detektorį, pagamintą iš b531 sluoksnio.

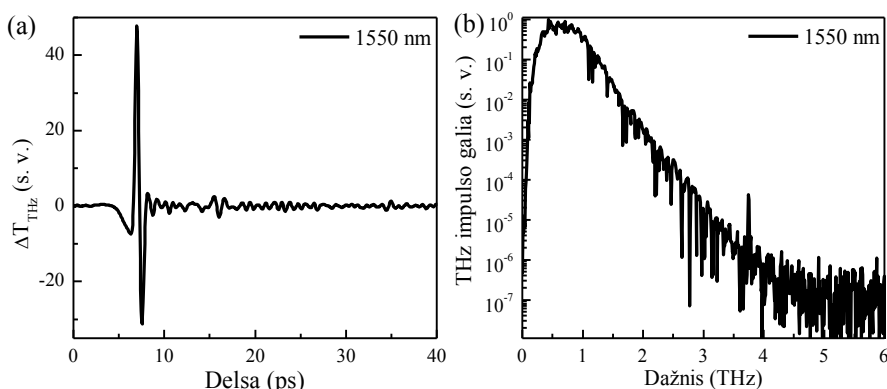


3.23 pav. THz impulsas (a) ir jo Furjė spektras (b), išmatuotas naudojant detektorį, pagamintą iš Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x sluoksnio su 10,5% Bi (b531), užauginto ant GaAs padėklo, ir paviršinį InAs emiterį.

Keičiant delsą tarp abiejų optinių spindulių buvo strobuojamas THz signalas, kuris pateiktas 3.23 pav. a, o jo Furjė spektras pademonstruotas 3.23 pav. b. Matyti, kad tokios sistemos spektro plotis siekia 3,5 THz, o signalo triukšmo santykis ties 0,7 THz yra ~50 dB.

3.2.3. Laikinės THz spektroskopijos sistema

Siekiant optimizuoti 3.2.2 skyriuje aprašomą sistemą reikėtų keisti detektoriaus parametrus, o paviršinį emiterį – fotolaidžiu. Tam tikslui buvo panaudoti b645 $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnis ant GaAs padėklo emiteriui formuoti ir b648 $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnis ant Brego veidrodžio patobulintam detektoriumi formuoti. Šių komponentų tyrimai buvo atliekami laisvos erdvės THz-TDS sistemoje naudojant femtosekundinį Er legiruatą šviesolaidinį lazerį, skleidžiantį 1,55 μm bangos ilgio impulsus. Sugeneruoti THz impulsai ir jų Furjė spektras pademonstruoti 3.24 pav.

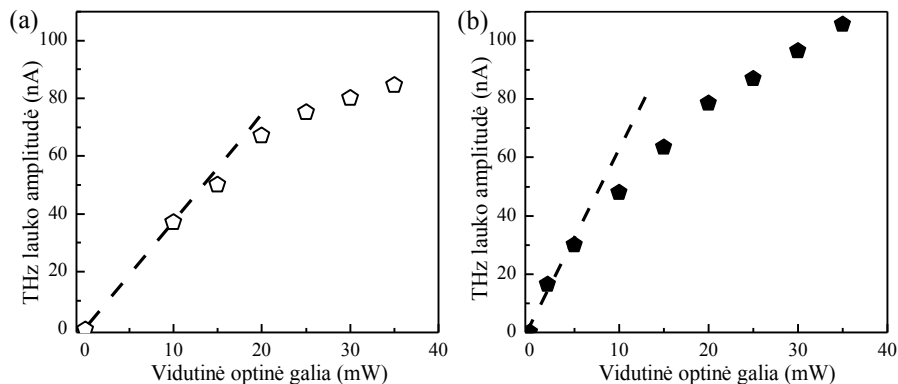


3.24 pav. THz impulsas (a) ir jo Furjė spektras (b) išmatuotas naudojant detektorių (b648) ir emiterį (b645), pagamintus iš $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių su 12,5% In ir 8,5% Bi, užaugintų ant GaAs padėklų. Detektoriuje papildomai suformuota 7 periodų AlAs/GaAs struktūra.

Išmatuotų THz impulsų spektras pasiekia dažnius, artimus 4,5 THz, jo signalo-triukšmo santykis ties 1 THz dažniu yra didesnis nei 65 dB, o tai reiškia, kad sistema yra labiau optimizuota lyginant su THz-TDS sistema, naudojančia p-InAs paviršinį emiterį THz impulsų generacijai, aprašytą 3.2.2 skyriuje.

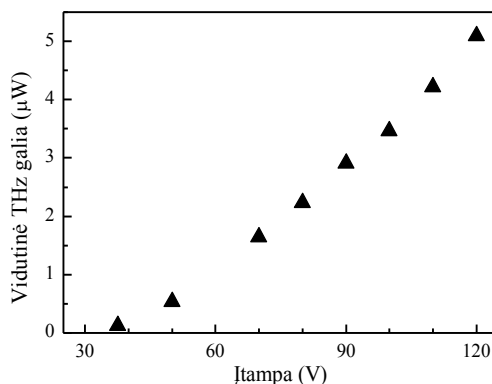
3.25 pav. pateikiama THz impulso priklausomybė nuo vidutinės optinės galios, tenkančios emiteriui (a), suformuotam iš b645 $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio ant GaAs padėklo, ir detektoriumi (b), suformuotam iš b648 $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnio, užauginto ant Brego veidrodžio, naudojant GaAs padėklą. Visų matavimų metu emiterio antenos buvo maitinamos 70 V įtampa, o detektoriaus charakteristikos matuojamos su vidutine optine 30 mW žadinimo galia. Testuojant emiterį buvo naudojama 20 mW vidutinė optinė galia ant THz detektoriaus. Abi charakteristikos rodo ankstyvą įsisotinimo pradžią nuo ~10 mW emiteriui ir

~5 mW detektoriumi. Tai liudija, kad fotosužadintų elektronų judris $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniuose, užaugintuose ant GaAs padėklo, yra pakankamai didelis.



3.25 pav. THz impulso priklausomybė nuo vidutinės optinės galios, tenkančios emiteriui (b645, a) ir detektoriumi (b648, b), suformuotiems iš $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių su 12,5% In ir 8,5% Bi, užaugintų ant GaAs padėklų. Detektoriume papildomai suformuota 7 periodų AlAs/GaAs struktūra.

Vidutinė THz signalo galia, išmatuota naudojant Golay celę (LOMO OAP-7, 3.26 pav.), pavaizduota kaip funkcija nuo prie emiterio prijungtos įtampos. THz emisijos pradžia ties didesne nei 30 V įtampa gali būti paaiškinama erdvinio krūvio srovės ribojimo efektu ^[100] ir didelio elektrinio lauko domenų susiformavimu ant anodo. Šią išvadą patvirtina ir tas faktas, kad THz impulsų amplitudės yra didžiausios, kai lazerio spindulys yra sufokusuojamas šalia anodo. Optinio-THz signalo konversijos efektyvumas iš šių duomenų yra $1,25 \cdot 10^{-4}$ ir yra palyginamas su gerai žinomais impulsiniais THz šaltiniais.



3.26 pav. Vidutinė THz signalo galia, išreikšta kaip funkcija nuo prie emiterio (b645) prijungtos įtampos, išmatuota naudojant Golay celę (vidutinė optinė galia – 40 mW).

Optoelektroninių prietaisų formavimo apibendrinimas

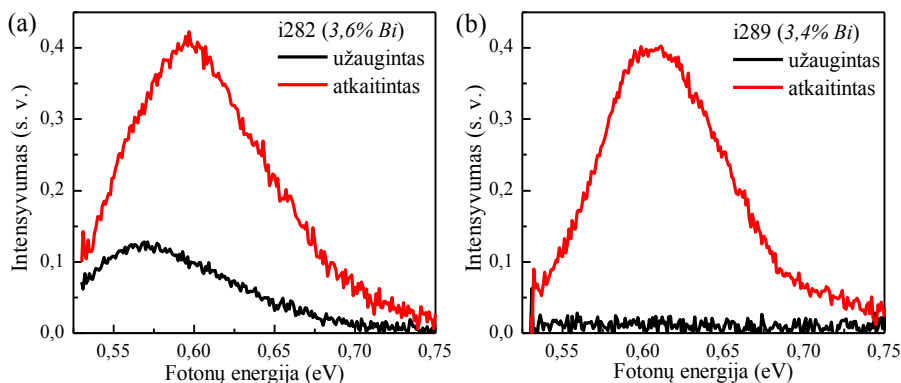
- ✓ Nustatyta, kad $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ detektorių spektrinis jautris siekia $2\text{ }\mu\text{m}$ (palyginimui $\text{GaAs}_{0,95}\text{Bi}_{0,05} - 1,4\text{ }\mu\text{m}$), o efektyvumas ties $1,55\text{ }\mu\text{m}$ yra palyginamas su $\text{GaAs}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}$ efektyvumu ties $1\text{ }\mu\text{m}$.
- ✓ THz-TDS sistemoje paviršinį InAs emiterį pakeitus fotolaidžiu $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ emiteriu, o detektoriuje papildomai įvedus 7 periodų AlAs/GaAs Brego veidrodį, sistemos, aktyvuojamos $1,55\text{ }\mu\text{m}$ bangos ilgio femtosekundiniu lazeriu, spektro plotis buvo padidintas nuo 3,5 THz iki 4,5 THz.

3.3. Spartus $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InP}$ sluoksnių atkaitinimas

Epitaksinių puslaidininkinių sluoksnių, užaugintų žemose temperatūrose, atkaitinimas yra svarbus technologinis procesas, leidžiantis pagerinti jų kristalinę sandarą ir optines bei elektrines savybes. Šiame skyriuje bus aptariama atkaitinimo įtaka gyvavimo trukmei bei fotoluminescencijos intensyvumui.

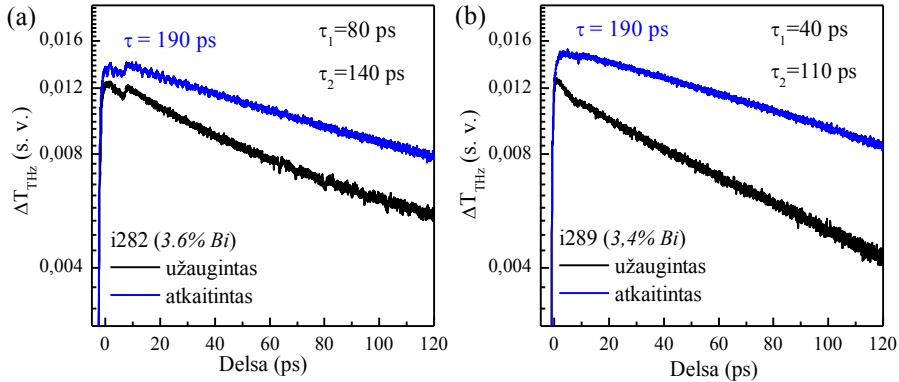
3.3.1. Atkaitinimo įtaka $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių, užaugintų ant skirtingų buferinių sluoksnių, savybėms

Buvo išmatuoti panašios sudėties $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių ant InP padėklų, užaugintų ant skirtingų buferinių sluoksnių (atitinkamai i282 ir i289), PL spektrai ir optinio žadinimo-THz zondavimo laikinės priklausomybės. Tie patys parametrai buvo dar kartą išmatuoti atkaitinus bandinius 3 min 650 °C temperatūroje. 3.27 pav. palyginti kaitintų ir nekaitintų i282 ir i289 bandinių fotoluminescencijos spektrai. Nepriklausomai nuo to, ar užaugintas sluoksnis pasižymėjo liuminescencinėmis savybėmis kambario temperatūroje (3.27 pav. a, juoda kreivė), ar ne (3.27 pav. b, juoda kreivė), abiejų atkaitintų sluoksnių PL signalo intensyvumas išaugo, maksimumo padėtis i282 bandinio atveju pasislinko į didesnių energijų sritį. Abiejų kaitintų bandinių smailės forma yra labai panaši. Tai leidžia daryti išvadą, kad po atkaitinimo sluoksnių kristalinė struktūra susitvarko nepriklausomai nuo pradinio defektų kiekio.



3.27 pav. Užaugintų ir 3 min 650 °C temperatūroje atkaitintų i282 (a) ir i289 (b) sluoksnių (atitinkamai augintų ant 100 nm storio su padėklų suderinto ir 645 nm storio su sluoksniu suderinto buferinio sluoksniu) PL spektrai, išmatuoti 300 K temperatūroje.

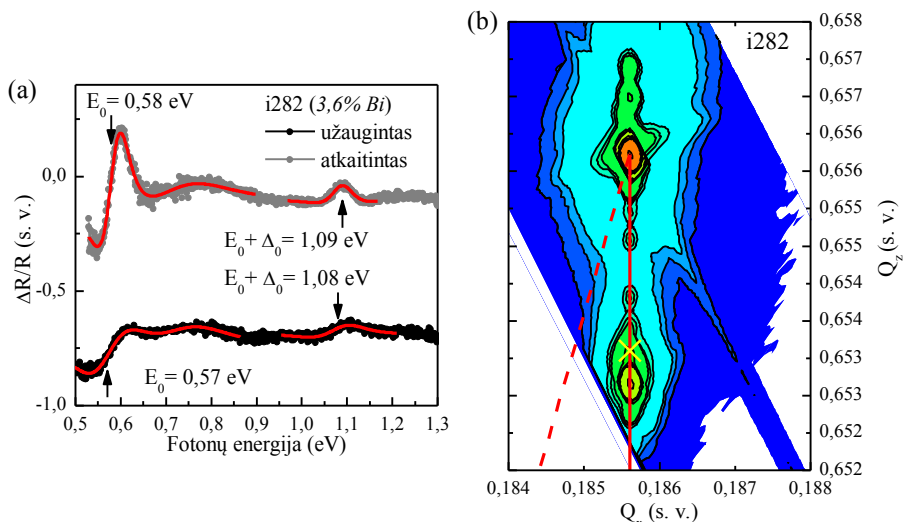
Krūvininkų kitimo dinamikos rezultatai, gauti naudojant optinio žadinimo-THz zondavimo metodą, neatkaitintų i282 ir i289 bandinių atveju geriausiai aprašomi dviem eksponentėmis. Liuminescencija nepasižyminčiam bandiniui i289 pirmos eksponentės kritimas yra du kartus greitesnis nei i282 (liuminescencija stebėta ir neatkaitinus): atitinkamai 40 ps ir 80 ps (3.28 pav.). Po atkaitinimo 650 °C temperatūroje abiejų bandinių šviesa indukuotų THz signalo kreivių forma buvo aprašoma viena eksponente su 190 ps krūvininkų gyvavimo trukme.



3.28 pav. Užaugintų ir 3 min 650 °C temperatūroje atkaitintų i282 (a) ir i289 (b) sluoksnių (atitinkamai augintų ant 100 nm storio su padėklu suderinto ir 645 nm storio su sluoksniu suderinto buferinio sluoksnio) krūvininkų kitimo dinamikos rezultatai.

Užaugintam ir atkaitintam 650 °C temperatūroje bandiniui i282, kuris pasižymėjo liuminescencija kambario temperatūroje, buvo išmatuoti fotomoduliuoto atspindžio spektrai (3.29 pav. a). Palyginus juos su PL matavimų rezultatais (3.27 pav. a), pastebėta, kad po atkaitinimo draustinių energijų tarpas padidėja ~10 meV, tačiau PL smailės poslinkis yra 3 kartus didesnis (~30 meV). Iš to galima daryti išvadą, kad Bi atomų skaičiaus sumažėjimas gardelėje yra tik dalinai atsakingas už PL smailės poslinkį.

Šio bandinio RSM (3.29 pav. b), pamatuoto po atkaitinimo, palyginimas su užauginto bandinio RSM rodo, kad gardelės parametras plokštumoje yra 5,869 Å ir sutampa su InP gardelės parametru, kai tuo tarpu gardelės parametras, statmenas augimo kryptčiai, yra didesnis $a_{\perp} = 5,897$ Å, bet po atkaitinimo jis sumažėjo iki 5,893 Å. $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ smailės poslinkis į didesnes Q_z vertes rodo $a_{\perp}$ parametro sumažėjimą. Iš kitos pusės, Q_x vertė nekinta, o tai rodo, kad $a_{\parallel}$ nekinta arba kinta nežymiai. Tai gali nutikti dėl Bi kiekio sumažėjimo arba dalinės relaksacijos augimo ašies kryptimi po atkaitinimo.

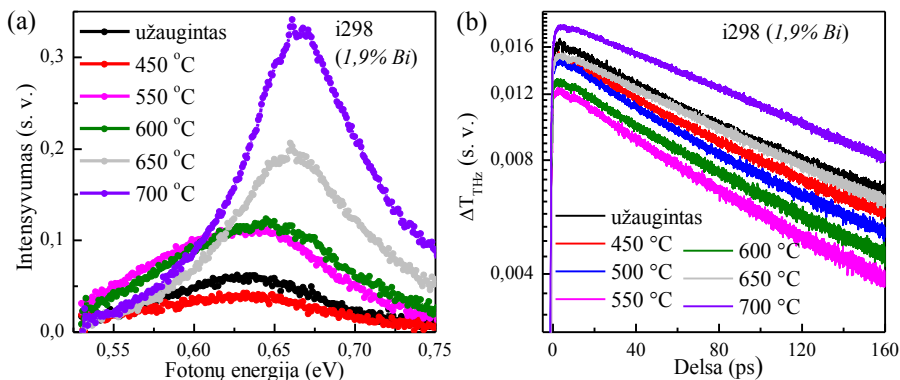


3.29 pav. Užauginto ir 3 min 650 °C temperatūroje atkaitinto i282 sluoksnio (auginto ant 100 nm storio su InP padėklu suderinto buferinio sluoksnio) fotomoduliuoto atspindžio spektrai (a). E_0 ir $E_0 + \Delta_0$ žymi atitinkamai elektronų šuolius bismido sluoksnio draustinių energijų tarpe ir iš spin-orbitiškai atskilusios juostos. RSM, kuriame atkaitinto bandinio smailės padėtis pažymėta geltonu kryžiu (b).

3.3.2. Atkaitinimo temperatūros parinkimas

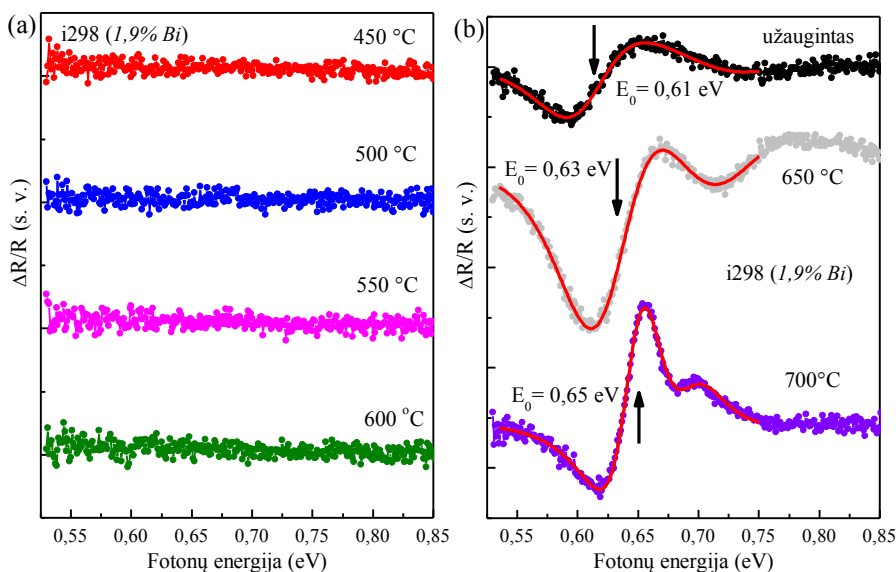
Akivaizdu, kad pokyčiai $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniuose nėra taip lengvai paaiškinami, todėl buvo atlikti i298 bandinio su ~1,9% Bi, užauginto ant 645 nm storio B tipo buferinio sluoksnio, optinių savybių tyrimai keičiant atkaitinimo temperatūrą. Bandinys buvo atkaitintas 3 min temperatūrose nuo 450 °C iki 750 °C. Atkaitintų bandinių tyrimo rezultatai pateikti 3.30 pav.

Bandiniai, atkaitinti temperatūrose iki ~550 °C, pasižymėjo netgi blogesnėmis optinėmis charakteristikomis nei užauginti bandiniai – jų PL signalų intensyvumas buvo mažesnis, o krūvininkų gyvavimo trukmės trumpesnės. Optinio žadinimo-THz zondavimo kreivių intensyvumo mažėjimas bylojo apie elektronų judrio mažėjimą. Šį mažėjimą gali lemti laisvų elektronų koncentracijos padidėjimas, kuris greičiausiai ekranuoja paviršinį elektrinį lauką. Laisvų elektronų koncentracijos padidėjimas buvo kokybiškai patvirtintas keturių kontaktų varžos matavimų rezultatais. Kartu tai paaiškina ir tai, kodėl PR spektre nesimato juosta-juosta šuolių (3.31 pav. a).



3.30 pav. Užauginto ir 3 min 450–700 °C temperatūrose atkaitintų i298 bandinių PL spektrai (a) ir optinio žadinimo-THz zondavimo laikinės priklausomybės (b).

Atkaitintų sluoksnių PL intensyvumas viršija užauginto sluoksnio PL intensyvumą jau nuo 550 °C temperatūros, krūvininkų gyvavimo trukmės ir judris pradeda didėti nuo šiek tiek didesnės, 600 °C, temperatūros.



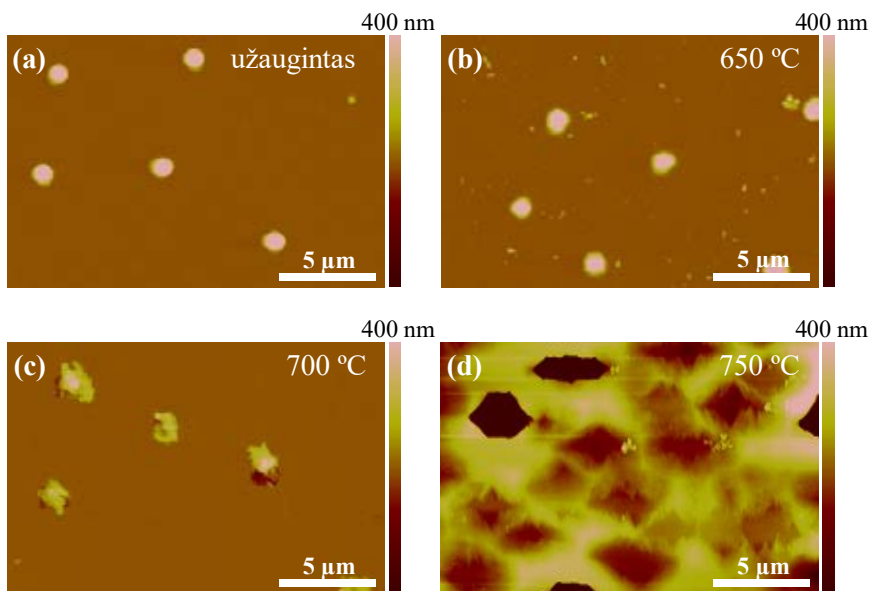
3.31 pav. i298 bandinių PR spektrai: (a) atkaitintų 450–600 °C temperatūrų intervale bei (b) užauginto ir atkaitintų 650–700 °C temperatūrų intervale. Rodyklės (E_0) žymi elektronų šuolius bismido sluoksnio draustinių energijų tarpe.

Fotomoduliuoto atspindžio spektrai, kuriuose rodyklės žymi elektronų šuolius bismido sluoksnio draustinių energijų tarpe, rodo draustinių energijų tarpo padidėjimą 20 meV ir 40 meV esant atkaitinimo temperatūroms atitinkamai 650 °C ir 700 °C (3.31 pav. b). Tai greičiausiai atsitinka dėl

bismuto atomų segregavimo iš sluoksnio. Tokia išvada, daroma iš anksčiau aprašytų tyrimų rezultatų, neprieštarauja AFM analizės rezultatams.

3.3.3. Atkaitintų sluoksnių struktūriniai pokyčiai

Buvo ištirtas i298 bandinio su ~1,9% Bi, užauginto ant 645 nm storio B tipo buferinio sluoksnio ir atkaitinto 650–750 °C temperatūroje, paviršiaus struktūros kitimas. Užauginto (3.32 pav. a) bei atkaitintų 650 °C (3.32 pav. b) ir 700 °C (3.32 pav. c) temperatūrose sluoksnių paviršiuje dar matomi lašai. Tarp užauginto ir atkaitinto 650 °C temperatūroje sluoksnių esminio skirtumo nesimato, tačiau atkaitinimo temperatūrą pakėlus nuo 650 °C iki 700 °C aiškiai matomas Bi lašų formos kitimas. Taip yra todėl, kad atkaitinimo temperatūra artėja prie kritinės temperatūros, kurioje jau vyksta Bi atomų segregacija iš sluoksnio. Atomų segregacijos iš sluoksnio teorijai patvirtinti sluoksnis buvo atkaitintas ir aukštesnėje temperatūroje – 750 °C. Po atkaitinimo paviršiuje atsirado skylių, bylojančių apie Bi difuziją iš didesnio sluoksnio gylio (3.32 pav. d). Optimalią 650 °C atkaitinimo temperatūrą patvirtina ir anksčiau aprašyti optiniai matavimai.



3.32 pav. Užauginto ir atkaitintų 650–750 °C temperatūrose sluoksnių AFM nuotraukos.

Spartaus sluoksnių atkaitinimo rezultatų apibendrinimas

- ✓ $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InP}$ sluoksnių atkaitinimas 650–700 °C temperatūrose pagerina jų savybes: PL intensyvumas išauga, krūvininkų gyvavimo trukmės pailgėja ir judris padidėja. Žemesnėse temperatūrose (<600 °C) krūvininkų gyvavimo trukmės sutrumpėja, o aukštesnėse – (>700 °C) vyksta žymūs struktūros pakitimai.
- ✓ Nustatyta, kad PL smailės poslinkis į didesnes energijas dėl $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InP}$ sluoksnių spartaus atkaitinimo atsiranda ne tik dėl Bi kiekio sumažėjimo, bet ir dėl struktūros persitvarkymo.

IŠVADOS

1. Optimizuotos $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių auginimo sąlygos ant skirtingų GaAs (100) ir InP:Fe (100) padėklų leido sumažinti paviršiaus šiurkštumą iki kelių atominių sluoksnių eilės: ant GaAs – iki 1 nm, ant InP – iki 0,65 nm.
2. Nustatyta, kad stori $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniai, auginami ant GaAs padėklų, yra linkę relaksuoti, o $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniai ant InP gali augti įtempti, net kai visa struktūra siekia ~ 1 μm storį.
3. Remiantis prielaida, kad Bi srautas nedaro įtakos In atomų įsiterpimui į gardelę ir nekeičia In kiekio $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnyje (lyginant su $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ sluoksniu), iš atvirkštinės gardelės žemėlapių buvo nustatyta $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių sudėtis bei relaksacijos laipsnis.
4. EDX analizė panaudota storų $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnių (~ 1 – $1,5$ μm) ant GaAs padėklų sudėčiai nustatyti. Gautos sudėtys palyginamos su sudėtimis, nustatytomis iš RSM.
5. Nustatyta, kad $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnius auginant ant InP padėklo, buferinio sluoksnio struktūra ir sudėtis daro įtaką keturnario paviršiaus kokybei: kai $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnis auginamas ant B tipo buferinio sluoksnio, jo šiurkštumas yra ~ 15 kartų mažesnis nei auginant ant A tipo buferinio sluoksnio.
6. Parodyta, kad užauginus $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksnį ant 7 periodų AlAs/GaAs Brego veidrodžio, struktūros pralaidumas $1,55$ μm srityje yra minimalus, todėl Brego veidrodžio auginimas ženkiai sumažina atspindžius nuo padėklo ir padidina detektoriaus žadinimo spinduliuotės sugerties efektyvumą.
7. Dėl trumpų gyvavimo trukmių verčių (1 – 2 pikosekundės) $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ sluoksniai gali būti panaudoti ultrasparčių puslaidininkinių prietaisų gamyboje.
8. Matuojant sugerties kraštą pagal THz sugerties maksimumo priklausomybę nuo fotono energijos buvo nustatytos $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ sluoksnių E_g vertės, siekiančios $0,6$ eV.
9. Buvo užauginti $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ sluoksniai su In/Bi moliniu santykiu $\sim 1,2$, kurių defektinė As_{Ga} juosta yra E_g viduryje.
10. Optinio pralaidumo ir liuminescencijos matavimai parodė, kad $4,5\%$ Bi įterpimas į $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}/\text{InP}$ sumažino E_g vertę iki $0,53$ eV kambario ir iki $0,45$ eV 80 K temperatūroje.

11. Nustatyta, kad $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sluoksniai, užauginti ant A tipo buferinio sluoksnio, pasižymi liuminescencija kambario temperatūroje ties 0,57–0,60 eV vertėmis, o sluoksnuose, užaugintuose ant B tipo buferinio sluoksnio, fotoluminescencija nebuvo stebėta.
12. Nustatyta, kad $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ detektorių spektrinis jautris siekia 2 μm (palyginimui $\text{GaAs}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}$ – 1,4 μm), o efektyvumas ties 1,55 μm yra palyginamas su $\text{GaAs}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}$ efektyvumu ties 1 μm .
13. THz-TDS sistemoje paviršinį InAs emiterį pakeitus fotolaidžiu $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ emiteriu, o detektoriuje papildomai įvedus 7 periodų AlAs/GaAs Brego veidrodį, sistemos, aktyvuojamos 1,55 μm bangos ilgio femtosekundiniu lazeriu, spektro plotis buvo padidintas nuo 3,5 THz iki 4,5 THz.
14. $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InP}$ sluoksnių atkaitinimas 650–700 °C temperatūrose pagerina jų savybes: PL intensyvumas išauga, krūvininkų gyvavimo trukmės pailgėja ir judris padidėja. Žemesnėse temperatūrose (< 600 °C) krūvininkų gyvavimo trukmės sutrumpėja, o aukštesnėse – (>700 °C) vyksta žymūs struktūros pakitimai.
15. Nustatyta, kad PL smailės poslinkis į didesnes energijas dėl $\text{Ga}_{0,485}\text{In}_{0,515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InP}$ sluoksnių spartaus atkaitinimo atsiranda ne tik dėl Bi kiekio sumažėjimo, bet ir dėl struktūros persitvarkymo.

INTRODUCTION

Today, 70 years after the invention of the transistor in 1948, it is hard to imagine life without semiconductors. Devices based on A^{III}B^V group semiconductors have been used for a long time, but the heaviest element of group V, bismuth, has been unnecessarily forgotten. In 1998 it was demonstrated that the introduction of a small amount of bismuth into A^{III}B^V group compounds significantly reduces energy bandgap (E_g), increases the spin-orbital splitting and E_g of these compounds become less sensitive to temperature^[1].

Bismide layers are attractive due to the possibility of usage as emitters and detectors in devices operating on the near and mid-infrared region, solar cells, bipolar transistors, components of spintronic devices and terahertz frequency systems. At present, extensive research is carried out on the time-domain THz spectroscopy systems (THz-TDS) activated by femtosecond Ti:sapphire laser pulses ($\lambda = 800$ nm), which photon energy is similar to GaAs bandgap energy. GaAs grown at low temperatures by molecular beam epitaxy (MBE) has a significant density of defects working as electron traps and fixing the Fermi level position in the energy bandgap. Due to these defects (As_{Ga} antisites when As is in Ga place), the GaAs layers exhibit characteristics such as high dark resistance, short carrier lifetimes and relatively high electron mobility. Therefore low-temperature GaAs layers are ideal for photoconductive antennas designed for the production of THz emitters and detectors. Time-domain THz spectroscopy systems using GaAs components and femtosecond Ti:sapphire lasers are currently the most common, however, they are large and expensive.

This problem can be solved by using more compact and potentially cheaper semiconductor or fiber lasers, emitting radiation in femtosecond 1 or 1.55 μm wavelengths pulses in the near infrared spectrum. One of the major drawbacks of this solution is the lack of optoelectronic components operating in this area. There are publications about photoconductive antennas made of low temperature GaInAs/AlInAs superlattices produced on InP substrates^[2], but sufficiently high optical absorption is achieved only with the use of 100 and more superlattice periods, which greatly increases the production cost.

The cheaper alternative for these antennas is the THz components made from GaAsBi layers grown at low temperatures on GaAs substrates. They were first demonstrated in 2006 by our team of researchers from the

Institute of Semiconductor Physics ^[3]. In later works of this group it was shown that GaAs_{0.95}Bi_{0.05} photoconductive antennas are perfectly suited for the production of THz radiation emitters and detectors activated with 1 μm wavelength femtosecond pulses ^[4]. On the basis of these components, the entire time-domain THz spectroscopy system was finally created, activated by femtosecond laser ^[5]. Components and fiber systems are already commercialized and distributed by the spin-off company JSC *Teravil* ^[6].

The GaAs_{0.95}Bi_{0.05} compound is successfully used in THz detection systems with a 1 μm wavelength laser, but to make this compound sensitive in the 1.55 μm area, it is necessary to introduce ~10% Bi, which is technologically complicated due to possibility of bismuth droplets formation ^[7]. In addition, increasing the amount of Bi, significantly increases hole conductivity of the layers because Bi atoms can act as acceptor impurities ^[8]. Commonly used systems based on Ga_{0.47}In_{0.53}As layers on InP substrates are also not suitable for the production of THz components in this region; As_{Ga} defect level in GaInAs layers grown at low temperatures is too close to the edge of the conduction band, making this compound unsuitable for producing photoconductive antennas because of small dark resistivity ^[9].

Solving this problem was one of the main tasks in this dissertation. Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x compound was chosen because while introducing In and Bi in GaAs lattice, In is affecting conductivity band, Bi – valence band, so Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x energy bandgap can be reduced with defect level remaining in the middle of it and increasing of conductivity and technological limitations can be avoided. Thus, if in THz systems GaAs_{0.95}Bi_{0.05} is replaced with Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x and a 1 μm laser with a 1.55 μm laser, a compact and inexpensive system could be designed. The optimization of bismide layer parameters for such a system and the formation of the device are demonstrated in this work.

Another potential field of epitaxial bismide layers application which was focused on this dissertation was the development of mid-infrared (MIR) radiation detectors. This range covers wavelengths from 2 to 20 μm. In fact, officially about the MIR range is not yet agreed, but all definitions are united by a common feature – this range should include two atmospheric transparency windows: 3–5 μm and 8–13 μm. Because of this, the MIR range is very important for applications in spectroscopy, materials processing, chemical, biological sensors, safety and industrial systems ^[10].

A^{III}B^V group semiconductors with bismuth have good prospects for using the MIR range. If MIR optoelectronic devices based on bismide layers are produced using the widespread InP technology platform, they could be

very promising. It is known that it is possible to achieve compounds in which the optical absorption edge moves up to 6 μm (compared to 1.7 μm in $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ lattice-matched with InP substrate) for growing $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ with lattice-matched InP layers. True, in this case, it would be necessary to introduce very high amounts of Bi – even 34%.^[11]

In the beginning of this dissertation, only a few groups, including the CPST group, explored growth technology and physical properties of GaInAsBi layers that were grown on InP substrates. There were almost no results in this field, especially in terms of the structural characteristics of the layers or the effect of rapid thermal annealing on the characteristics of the material. This was taken into account when formulating the main goal and objectives of this work.

Main goal

- ✓ To grow $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers on different substrates and buffer layers and characterize them by structural, optical and electronic methods. To investigate possible application of layers in the terahertz and middle infrared wavelength ($>2 \mu\text{m}$) optoelectronics devices.

Objectives

- ✓ To grow $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers on GaAs (100) and InP (100) substrates by MBE method and to find optimal growth conditions using structural, electrical and optical measurements' results.
- ✓ To create photoconductive THz detector based on $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers grown on GaAs substrates. To test THz-TDS system consisted of $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ detector and surface InAs emitter activated with 1.55 μm wavelength laser pulses. Later to test improved system with photoconductive $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ emitter and detector with Bragg reflector (to avoid additional optical reflections from substrate).
- ✓ To investigate the influence of rapid thermal annealing on the structural and optical properties of $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers grown on InP substrate and evaluate the possible application of annealed layers in mid-infrared devices.

Scientific novelty

- ✓ $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers containing up to 19.5% In and up to 10.5% Bi, on GaAs substrates, were grown for the first time. By combining the amount of In and Bi in the $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer, it has been achieved that its electrical characteristics are optimal for the production of THz photoconductive antennas activated by 1.55 μm wavelength laser.
- ✓ A compact THz-TDS system based on a technologically important 1.55 μm wavelength femtosecond laser and using components made from $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers was produced.
- ✓ The epitaxial $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers on InP substrates with more than 5% bismuth and thicknesses up to 300 nm were grown. Using the technological InP platform, for the first time, $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ compounds with an energy bandgap value of 0.53 eV (optical absorption edge greater than 2.3 μm) were obtained.
- ✓ Investigation of the annealing effect on the properties of $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers grown on InP substrates has shown that rapid thermal annealing increase the intensity of photoluminescence peaks and lengthens carrier lifetimes.

Statement presented for defense

- ✓ As_{Ga} defect level in $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ remains in the middle of the reserve energy space, when inserting In and Bi atoms into the GaAs crystal lattice the mole ratio of In and Bi content is equal to ~ 1.2 .
- ✓ $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers are strained on InP substrates up to 300 nm with x values up to 5%.
- ✓ In $\text{Ga}_{0.88}\text{In}_{0.12}\text{As}_{0.90}\text{Bi}_{0.10}$ layers grown on GaAs substrates the energy bandgap is reduced to ~ 0.6 eV, the specific resistance is greater than 500 $\Omega\cdot\text{cm}$ and carrier lifetime of less than 1 ps, so these layers are suitable for application of photoconductive THz emitters and detectors activated by femtosecond laser pulses of 1.55 μm .
- ✓ Rapid thermal annealing of $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers at temperatures above 400 $^\circ\text{C}$ improves the quality of their structure and reduces the non-radiative carrier lifetime in them.

Contribution of the author

All MBE growths (thick and thin $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$, $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ and $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers, $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ quantum wells, AlAs/GaAs superstructures), preparation of substrates for growth and preparation of samples for post-growth measurements were made by the author.

X-ray diffractometry measurements (ω , ω - 2θ diffractograms and reciprocal space maps), modeling of rocking curves, calculations of composition and relaxation from reciprocal space maps were carried out by the author. The author contributed significantly to the measurement of atomic force microscopy and the processing of results.

The author contributed greatly to the analysis of experimental results of optical (measurement of transmittance, photoluminescence and photomodulated reflection) and electrical (Hall measurements) measurements and their preparation for publications.

Rapid thermal annealing of different duration and temperatures was made by the author. And, of course, the entire dissertation was written by the author.

1. Literature review

Most electronics devices are based on silicon because this technology is cheap and easy to access. Silicon crystals are characterized by a low density of impurities and defects, long carrier lifetimes. However, the efficiencies of light absorption and its generation in silicon are small due to the indirect energy bandgap of this material. Therefore, scientists begun to search for other materials and $A^{III}B^V$ group semiconductors met the requirements for these devices ^[12].

GaAsBi systems have been extensively investigated; there are a quite a lot of publications about different methods and models of GaAsBi growth, layer composition dependencies of growing condition, structural and optical properties, formation of devices. GaInAsBi research is underway because only about a little over 20 articles can be found about GaInAsBi compound, although the first one was written back in 2005. There are at least five times more publications about GaAsBi. Moreover, so far GaInAsBi compounds have not yet been grown using the MOCVD method, because searches for precursors that can decompose at lower temperatures are still being performed, so all experimental articles provide the results of layers grown by MBE method.

The literature review describes the properties and structure of the $A^{III}B^V$ semiconductors. The main focus is on GaInAsBi compounds, but GaAsBi compounds are also much analyzed, because they are deeper in knowledge and the main properties of bismides are similar. Firstly, in a review, enough attention is paid to structural overview of bismide layers which are very attractive because of their interesting fundamental properties, such as large energy bandgap reduction, strong enhancement of the spin-orbit splitting and temperature insensitive energy bandgap due to the incorporation of Bi atoms. Secondly, growth methods are discussed; MBE epitaxial growth conditions such as low growth temperature and III/V group flux ratio close to unit are very important factor for layers of a good quality. Thirdly, the achievements of rapid thermal post-growth annealing as one of the technique for improving material characteristics are described. Last, a review of devices based on GaAsBi and GaInAsBi layer and most important achievements of GaInAsBi properties has been performed.

2. Experimental

The topics of $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ compounds are very relevant and promising, and the experimental part of this work describes the contribution to this topic. In this section all the equipment used during the work, its capabilities, advantages, drawbacks and practical ways of using it are described. Firstly, MBE growth techniques, later structural and optical analysis equipment, time-domain THz spectroscopy systems constructed from grown layers, techniques and conditions for rapid thermal annealing are described.

All the layers studied in this work were grown using the SVT-A (USA) MBE device. They were grown on $\frac{1}{4}$ 2" semi-insulating GaAs (100) or InP:Fe (100) substrates, which were specially prepared prior to growth to remove naturally occurring oxides of Ga_2O_3 and As_2O_3 or In_2O_3 and P_2O_5 . Growing temperature was lower than 300 °C which is typical to bismide layer growth.

The high-energy reflected electron diffraction was used for *in-situ* observation of the layer structure throughout the MBE process. RHEED sensitivity reaches 2 to 3 monolayers, so it provides information on the structure of a two-dimensional growing layer letting to adapt growing conditions.

During each growing, the ionizing Bayard Alpert gauge is applied to the chamber substrate area to measure the pressure. The pressure of all elements was measured: In, Ga, Bi, As (Al for growing AlAs/GaAs Bragg reflector). By measuring the pressure of the elements, one can calculate the ratio of beam equivalent pressures (BEPR). BEPR were used for all calculations of this work and are presented as the ratio of the pressure of any atom to Ga pressure.

High resolution X-Ray diffraction (rocking curves and reciprocal space mappings), atomic force microscopy, scanning electron microscopy methods were used for structural characterization of layers; layers quality, composition and relaxation degree were evaluated from these measurements. Photoluminescence, optical absorption, photomodulated reflection measurements were used for optical characterization of the layers, such as photoluminescence peak position and intensity, also bandgap energies. Optical pump-THz probe and Hall measurements were used for carrier dynamics investigation. Rapid thermal annealing technique was used with an intention to improve $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer characteristics.

All methodic which are mentioned above were widely described in experimental part of this dissertation.

3. Results and discussion

3.1 Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x layers

Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x/GaAs

Semiconductors with picosecond lifetimes and energy bandgaps sensitive to 1.55 μm wavelength radiation are very attractive in the production of ultrafast photoconductors, both as photoconductive detectors and as emitters. A good quality surface is required to form metal contacts. In addition, the semiconductor layer should have a high dark resistance ($>1\text{ M}\Omega$) and electron mobility ($200\text{--}500\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).

Currently, the popular optoelectronic THz systems are made up from Ti:sapphire laser emitting 700–800 nm wavelength femtosecond optical pulses and photoconductive antennas made of low-temperature GaAs^[93]. Such layers are grown at 200–300 °C in As enriched environments by MBE method and have a high density of non-stoichiometric As_{Ga} antisite defects (As atoms in Ga place). They create deep donor levels acting as an ultrafast non-equilibrium electron trap and stick the Fermi level in the middle of the energy gap, thereby giving the material a high resistivity^{[94][95]}.

The usability of optoelectronic devices operating in the THz frequency band would increase if Ti:sapphire laser was replaced by a cheaper and more compact system, which could be activated with $\sim 1.55\text{ }\mu\text{m}$ wavelength. Since the sensitivity of the GaAs detectors in this section is poor, much attention is being paid to the search for materials that have energy bandgap narrower than GaAs.

One such candidate is the Ga_{0.47}In_{0.53}As compound. This material has a short carrier time and very low resistivity because introducing In into GaAs lattice mostly affects conduction band and with $\sim 50\%$ of In As_{Ga} defect levels appears alongside the Ga_{0.47}In_{0.53}As conduction band; E_g decreases, but significantly increases conductivity and the sensitivity of such detectors is diminished^[96]. Another candidate is GaAs_{0.95}Bi_{0.05} with 5% Bi which can be activated by 1 μm laser^{[4][7]}. However, in order to make this material sensitive to the radiation of 1.55 μm , 10% or more of Bi is required, and the layers of this composition have a high hole conductivity; the surfaces of the layers become rough, often Bi-droplets are formed, so they are not suitable for such applications.

Ga_yIn_{1-y}As_{1-x}Bi_x compound could be a solution to this problem. Alloying GaAs with InAs shifts down the conduction band edge, whereas Bi incorporation due to the band anti-crossing effect has stronger influence on

the valence band states. By appropriately selecting In and Bi content it is possible to realize the situation at which both conduction and valence bands move towards each other symmetrically. For this the In and Bi content ratio in $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ As_{Ga} levels responsible for high resistivity and short lifetimes remains in the middle of its energy bandgap making the material properties optimal for applications in ultrafast photoconductors.

The purpose of this work was to produce and analyze high-quality $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers on GaAs substrates, selecting such Bi and In concentrations in the layer that the defect level remains in the middle of E_g .

$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InP}$

Lattice-matched $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers grown on InP substrates usually have a larger amount of indium; $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ is compatible with InP when $y \sim 47\%$ ($E_g \sim 0.75$ eV). Additionally, introducing a certain amount of Bi into such lattice E_g can be reduced more than by growing such layers on GaAs substrates. The aim of growing $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers on InP (100) substrates with $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ buffer layer was to produce high-quality crystalline structure layers with sufficiently small E_g values to make this material suitable for devices operating near and middle IR (1–8 μm) region.

This section describes the optimization of the parameters of $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers growth on different substrates ($\text{GaAs}^{[P1][P2][P3]}$ and $\text{InP}^{[P4]}$) and buffer layers and investigation of their structural, optical and electrical properties.

3.1.1 Molecular beam epitaxy growth

$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$

$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers were grown on semi-insulating GaAs (100) substrates with a GaAs buffer layer with such Bi and In ratio ratios that the As_{Ga} defect level remained in the middle of E_g . Several samples for detectors were grown on 7 periods of GaAs/AlAs Bragg reflector to increase laser absorption and eliminate false optical reflections from the rear GaAs substrate wall.

Growth temperature for all samples was 240 °C, growth rate ~ 500 nm/h, the thickness of the layer ranged from 0.84 to 1.5 μm . The thickness of test $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ and $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ structures was ~ 30 nm to keep them strained in order to find out the composition from HR-XRD rocking curves without analyzing the degree of relaxation. The basic

characteristics of the samples, calculated from the RHEED oscillations measured by HR-XRD, EDX and AFM are presented in Table 1.

Table 1. The main characteristics of $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ samples: thickness, In, Bi amounts and surface roughness.

	Thick- ness, nm	In, % (XRD)	Bi, % (XRD)	In, % (EDX)	Bi, % (EDX)	<i>RMS</i> , nm
b531	1100	12.2	10.2	11.5	10.5	2.7
b548	1000	19.5	9.5	18.2	9.5	3.0
b645	1400	12.5	8.5	12.5	8.5	2.9
b648 (with Bragg reflector)	840	12.5	8.5	12.5	8.5	5.8

$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InP}$

$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers were grown on semi-insulating InP:Fe (100) substrates with $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ buffer layer. Growth temperature for all samples was 280–300 °C growth rate ~500 nm/h, the thickness of the $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer ranged from 200 to 300 nm.

Table 2. The main characteristics of $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InP}$ samples: thickness, In, Bi amounts and surface roughness.

	Thickness of buffer layer, nm	In, % (in buffer layer)	Thickness of $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer, nm	In, % (in $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer)	Bi, %	<i>RMS</i> , nm
i281	100	52.3	300	51.6	2.8	3.1
i282	100	52.4	300	51.5	3.6	9.4
i286	650	57.4	—	—	—	0.25
i289	650	56.5	300	51.5	3.4	0.65
i298	650	56.5	300	51.6	1.9	1.2
i303	100	51.5	270	51.4	3.7	4.8
i304	100	52.2	290	52.3	4.5	1.2
i305	100	52.0	200	51.9	5.3	8.8

For substrate surface smoothing the buffer layer with similar to substrate lattice is grown, the thickness of the buffer layer ranged from 100 to 650 nm. Since MBE system does not have P source, a layer with different

composition was used. In this work, the influence of the buffer layer on the quality of $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer was investigated: two types of buffer layers were grown. Type A $\text{Ga}_{0.477}\text{In}_{0.523}\text{As}$ layer almost lattice-matched to InP substrate and type B lattice mismatched to substrate $\text{Ga}_{0.434}\text{In}_{0.566}\text{As}$ buffer, but with a lattice constant tentatively matching the lattice of bismide layer to be grown on it.

The basic characteristics of $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ and buffer layers, calculated from the RHEED oscillations measured by HR-XRD and AFM are presented in Table 2.

3.1.2 Structural analysis

$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$

Initially, a strained 30-nm-thick $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ test layer, was grown and its composition was determined from HR-XRD rocking curve. Quaternary $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer of the same thickness was grown afterwards by keeping group III element BEPR unchanged and varying only As and Bi BEPRs. Its composition was found from the fit of the HR-XRD measurement performed under assumption that the Ga to In ratio in this layer was the same as in previously grown ternary alloys without Bi ^[42]. Figure 1 shows XRD spectra for two such layers pairs.

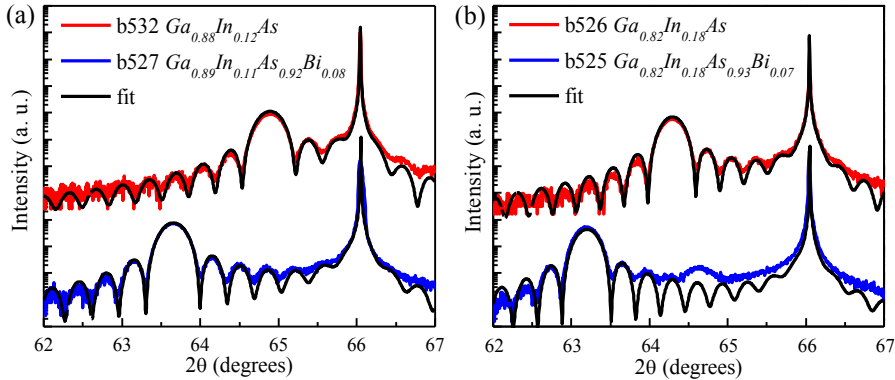


Figure 1. Measured and fitted (black) HR-XRD (004) plane rocking curves of 30-nm-thick $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}/\text{GaAs}$ (red) and $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ (blue) layers with $\sim 11.5\%$ In (a) and $\sim 18\%$ In (b).

Optimal growth conditions were obtained for a rather narrow range of technological parameters; outside this range either metallic droplets appeared on the surfaces of the layers or the $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ surface itself became very rough. At optimal conditions for 30-nm-thick layers *RMS* was

no more than 1 nm, for thicker samples on GaAs substrate increased up to 3 nm and with Bragg reflector – up to 6 nm because of poorer AlAs layer surface quality.

Alloy compositions in thick $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers were determined by two techniques: EDX and RSM. The RSM results of sample b531 are presented in Figure 2.

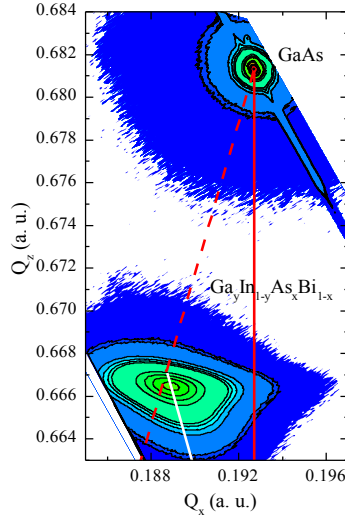


Figure 2. (115) plane RSM of 1.1- μm -thick 96% relaxed b531 $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer with 10.5% Bi grown on GaAs. The red vertical line corresponds to all strained lattices, red dashed line – to relaxed, white – to all lattices with 10.5% Bi.

The dashed and solid red lines represent fully relaxed and fully strained states, respectively. As can be seen from this figure, the $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ peak is broadened laterally by the presence of numerous dislocations. The maximum correspondence of the layer is near to the line corresponding to a fully relaxed material. The white line on Figure 2 is connecting the points corresponding to the relaxed and strained layers of the same composition of 12.2% In and 10.2% Bi. The layer relaxation level is 96%, so only a small residual strain is present in the material. By analyzing the XRD data, the lattice parameter for GaBi is assumed to be 6.324 Å^[26] and for InBi 7.02 Å^[40]. For b548, the In and Bi concentrations are determined in a similar way and are equal to 19.5% and 9.5%, respectively. Concentration from EDX measurement correlates with RSM results and are present in Table 1. Until now only concentrations up to 7% Bi were incorporated into $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers grown on InP and there were no publications about $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers on GaAs.

Two types of $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ buffer layer were investigated: type A $\text{Ga}_{0.477}\text{In}_{0.523}\text{As}$ layer almost lattice-matched to InP substrate and type B lattice-mismatched to substrate $\text{Ga}_{0.434}\text{In}_{0.566}\text{As}$ buffer, but with a lattice constant tentatively matching the lattice of bismide layer to be grown on it. Indium and bismuth contents were evaluated from (004) reflex rocking curves measured for buffer and in $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers. Following the results reported previously in [42] we assumed that Bi incorporation affects the In content in bismide layer only insignificantly. Also, the strain obtained from the RSM was taken into account. Lattice constant values for individual binary constituents in quaternary $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ alloy were taken as 5.653 Å for GaAs, 6.058 Å for InAs, 6.234 Å for GaBi, and 6.639 Å for InBi [19]. Figure 3a illustrates results of the structural investigation on two $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers with 2.8% Bi and 3.6% Bi, respectively, for i281 and i282 samples, grown on 100-nm-thick type A buffers. Both layers were grown at the same substrate temperature (280 °C) but Bi/Ga BEP was different – equal to 0.15 for the sample i281 and to 0.2 for the sample i282.

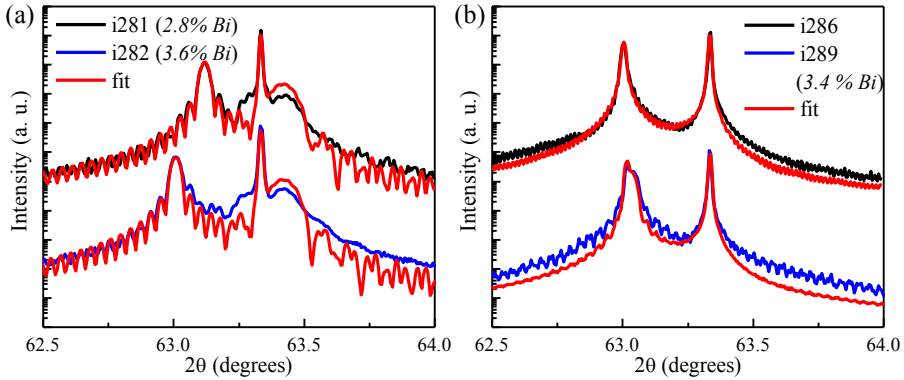


Figure 3. Measured and fitted (black) HR-XRD (004) plane rocking curves of $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers with 2.8% (i281) and 3.6% (i282) Bi, grown on 100-nm-thick $\text{Ga}_{0.477}\text{In}_{0.523}\text{As}$ buffer layer (a). The same curves of $\text{Ga}_{0.434}\text{In}_{0.566}\text{As}$ buffer layer (i286) and $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer with 3.4% Bi (i289), grown on that buffer are presented on the right (b).

Figure 3b presents the same structural characteristics of type B, lattice-mismatched with InP substrate buffer layer and the quaternary bismide layer grown on it. HR-XRD rocking curve of the buffer layer is shown on top graph and of the quaternary bismide layer grown on such a buffer on bottom graph. The secondary peaks located at $\sim 63.0^\circ$ on both curves are coinciding, which allows us to assume that the parameters $a_\perp$ in the bismide and the buffer layers are equal.

RSM measurement was performed on the sample i282 grown on type A buffer layer (Figure 4a) with a larger Bi content (3.6% Bi); the obtained map evidences that $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer is fully strained with in-plane lattice constant equal to $a_{||} = 5.869 \text{ \AA}$ and in the direction perpendicular to the growth plane to $a_{\perp} = 5.897 \text{ \AA}$. From AFM results (not shown here) it has also been observed that surface roughness of sample i281 with a lower Bi content (2.8% Bi) is lower than that of sample i282 (*RMS* is equal to 3.1 nm and 9.4 nm, respectively); Bi droplets are also starting to appear on the layer surface in the latter case.

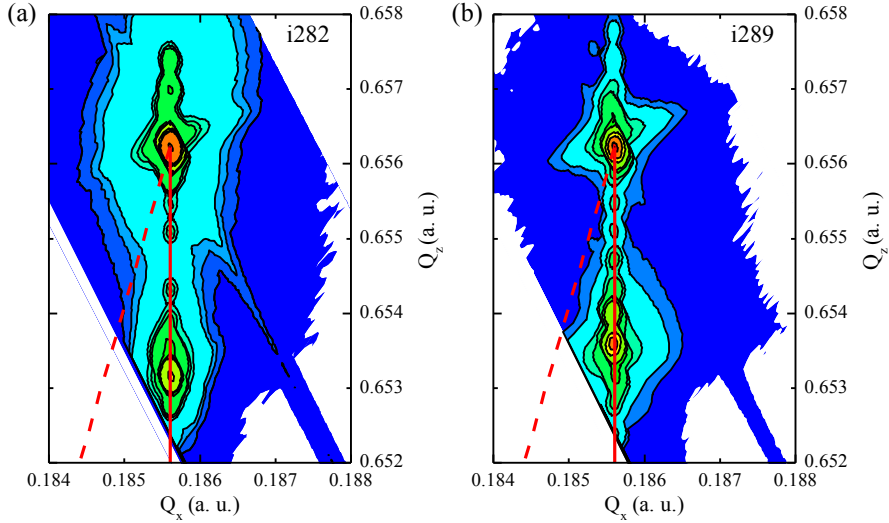


Figure 4. (115) plane RSM of $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer with 3.6% Bi (i282) grown on type A buffer layer (a) and $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer with 3.4% Bi (i289) grown on type B buffer layer (b).

The RSM measurement of the sample i289 grown on type A buffer layer (Figure 4b) have proved that $a_{||}$ value is the same as in InP, which means that despite of a high In content in the $\text{Ga}_{0.434}\text{In}_{0.566}\text{As}$ buffer layer, both the buffer (645-nm-thick) and the bismide (300-nm-thick) layer are still not relaxed. Nevertheless, AFM images of a 645-nm-thick $\text{Ga}_{0.434}\text{In}_{0.566}\text{As}$ buffer layer surface and that of the surface of the whole epitaxial structure are of a comparable quality (not shown here). The surface of buffer layer roughness is 0.25 nm. The surface of the epitaxial structure is also smooth; its roughness of 0.65 nm indicates a high quality of $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer. Bismuth content in this layer is equal to 3.4%.

3.1.3 Optoelectronic characteristics

$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$

The energy bandgap of $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers as well as the electron trapping times and their mobility (material characteristics essential for PCA-based THz component performance) were investigated by the optical pump-THz probe technique. In this experiment, a femtosecond laser pulse excites electron-hole pairs in the sample, which induces additional free-electron absorption of THz radiation pulses synchronized with the sample photoexcitation. Since the THz pulse duration is on the order of 0.5 ps, the time-resolved measurement of light-induced THz absorption is a common technique for investigating ultrafast electron dynamics in semiconductors. The result of such measurements performed on b531 sample with higher Bi content is presented in Figure 5a. A symmetrical shape of the induced THz absorption transient indicates that the carrier lifetime in the sample is shorter than 1 ps, which is comparable to the temporal resolution of the experiment.

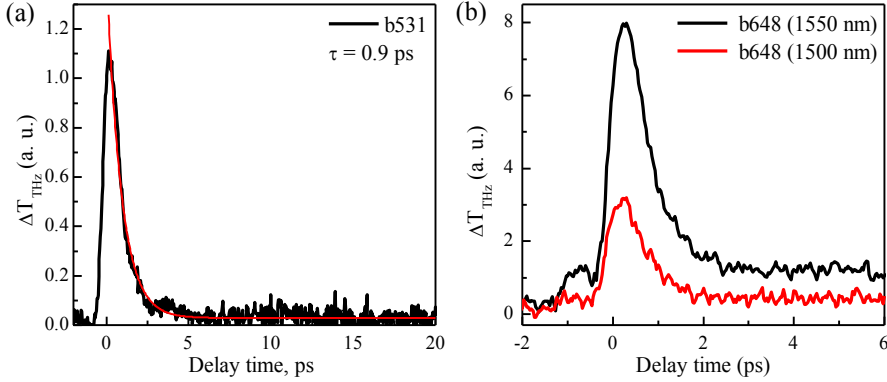


Figure 5. The optical pump-THz probe trace of b531 $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ sample grown on GaAs substrate with 10.5% Bi ($\lambda = 1030$ nm) and b645 sample grown on GaAs substrate with Bragg reflector and 8.5% Bi ($\lambda = 1500$ and 1550 nm).

Figure 5b shows the same measurement results for sample b648 grown on Bragg reflector. In this case the carrier lifetime in the sample is also shorter than 1 ps and has a value of 0.7 ps. Measurements presented on Figure 5b were performed at two similar optical pump pulse wavelengths; a rather significant difference in the amplitude of both transients indicates that the material composition and the Bragg reflector design of the epitaxial structure used for THz detector fabrication are meeting planned expectations. This fact is approved with optical measurements.

Optical transmittance spectrum for the layer grown on the Bragg reflector is presented in Figure 6. The shape of this spectrum approves that optical characteristics of the layer are close enough to optimal for the fabrication of THz PCAs operating with 1.55 μm laser pulses.

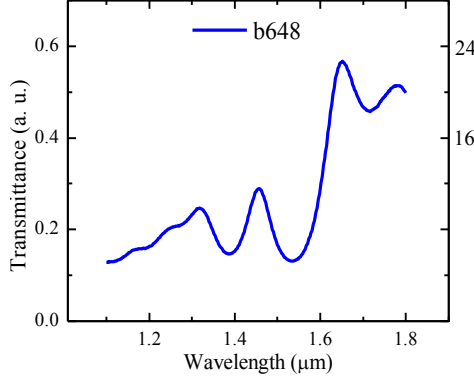


Figure 6. Optical transmittance spectrum measured on b648 $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer grown on GaAs substrate with Bragg reflector.

The electron mobility has been estimated from an optical pump-THz probe measurement in which the optical parametric oscillator (OPO) system was used as a source of femtosecond optical pulses. The THz pulses were generated and detected by PCAs fabricated from the $\text{GaAs}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}$ epitaxial layer and activated by small parts of the Yb:KGW laser beam. The amplitude of the transient is proportional to the electrical conductivity determined by the product of photo excited electron density and their mobility. Since the photon energy (~ 1.6 eV) is larger than the absorption edges in all three investigated materials (GaAs substrate, layers b531 and b548), the photoexcited electron densities would be the same. Therefore the amplitudes of the transients can be used to estimate the electron mobilities in both $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ samples. The electron mobility in GaAs is $6000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ which leads to the estimated values of $720 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and $1350 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ for $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers A and B, respectively. These values are rather high, exceeding the electron mobility of low-temperature GaAs (400 to $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

The optical pump-THz probe experiment which uses varying photon energies of OPO pulses can be employed for determining the absorption edge and the energy bandgap of the material. One has to point out that this set-up has some advantages over a traditional spectral absorption measurement as a method of energy bandgap determination. The excitation level of the sample is larger than when a broad range continuous wave light

source is used, thus one can investigate thinner and weaker absorbing samples. Moreover, measurements over the whole spectral range are performed by using the same detection system, a pulsed THz emitter and THz detector, thus the experimental inconsistencies due to different photodetectors can be avoided. Figure 7 shows the spectral characteristics of an optically-induced THz absorption measured on the two $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ samples. The energy bandgaps are determined as the photon energies at the onset of THz absorption and are equal to 0.68 eV (b548) and 0.6 eV (b531).

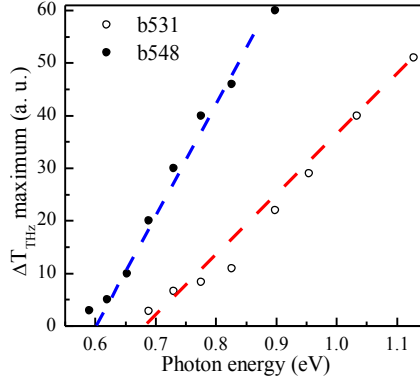


Figure 7. The induced THz pulse absorption at its maximum as a function of the femtosecond laser photon energy of b531 (white dots with red dashed trendline) and b548 (black dots with blue dashed trendline) $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers grown on GaAs substrates with 10.5% and 9.5% Bi respectively.

It is interesting to compare these values with the plot of energy bandgaps for $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$, as functions of In (x) and Bi (y) compositions calculated for relaxed lattices by using coefficients provided in ^[98] (see Figure 8). The compositions of b531 and b548 layers determined from EDX and XRD measurements are shown in Figure 8 by points. In both cases these points are located close to the contour lines corresponding to the energy bandgaps obtained from the optically induced THz absorption spectra. This good correlation of data obtained by employing two different experimental techniques provides additional evidence of their reliability. The gray line in Figure 8 shows the compositions of $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ for which both conduction and valence bands are moving towards each other symmetrically at the same rate. If As_{Ga} levels are present in the material, then this In and Bi content ratio in $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ would remain in the middle of E_g and would pin the Fermi level there, thus securing the lowest possible dark conductivity levels and the shortest carrier lifetimes. One can expect that the

properties of quaternary alloys of such compositions would be close to the optimal for the PCA fabrication.

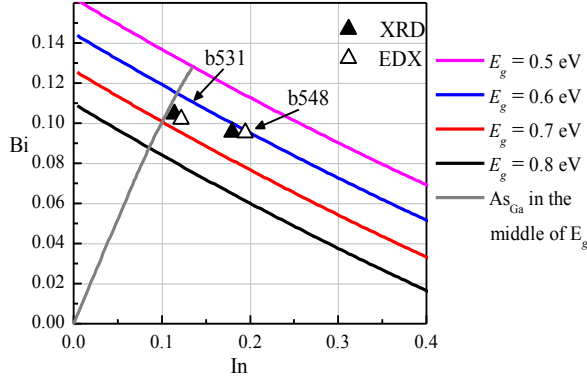


Figure 8. Contour lines for energy bandgaps of $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ as functions of In and Bi content. The values of these contents in both wafers are measured by two techniques and are shown by the points. The gray line corresponds to a situation where both band edges are moving toward each other at the same rate.

The materials obtained in this work still have compositions different from the ideal, with sample b531 being closer to it due to larger resistivity than sample b548. The electrical parameters of the layers were investigated by the Hall effect. The electrical conductivity of all layers is of p-type with a hole concentration varying from 1×10^{15} to $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ and the resistivity is in the range of 100–400 $\Omega \cdot \text{cm}$ which is comparable with the 576 $\Omega \cdot \text{cm}$ GaInAs/AlInAs multilayer structure of the large area photoconductive THz emitter for 1.55 μm excitation^[2].

$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InP}$

For $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers grown on InP substrates two types of buffer layers were used: type A lattice-matched with InP substrate and type B lattice-matched with $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer. Layers were characterized by optical methods: optical absorbance, photomodulated reflectance and photoluminescence.

It should be noted that the luminescence of the samples is very weak due to the large amount of bismuth defects and large PL shift to smaller waves by introducing a larger amount of bismuth, so there are some problems measuring the luminescence of these samples. The standard GaInAs detector in the lower energy range is insensitive, and the InSb detector sensitivity in the work area is lower by three orders of magnitude than the GaInAs detector. Therefore, in order to measure the luminescence

of materials with lower E_g , $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers-based detectors could solve this problem.

It was mentioned before that two types of $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ buffer layer were investigated: type A $\text{Ga}_{0.477}\text{In}_{0.523}\text{As}$ layer almost lattice-matched to InP substrate and type B lattice-mismatched to substrate $\text{Ga}_{0.434}\text{In}_{0.566}\text{As}$ buffer, but with a lattice constant tentatively matching the lattice of bismide layer to be grown on it. Figure 9a shows one photoluminescence spectrum measured for $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer with 4.5% Bi ant type A buffer layer. Photoluminescence peak shift up to 0.45 eV was registered, but even at measurement in 80 K temperature the intensity is very low and scattering is large. For this sample E_g value was determined from optical transmittance (Figure 9b) measurement ant is equal 0.53 eV.

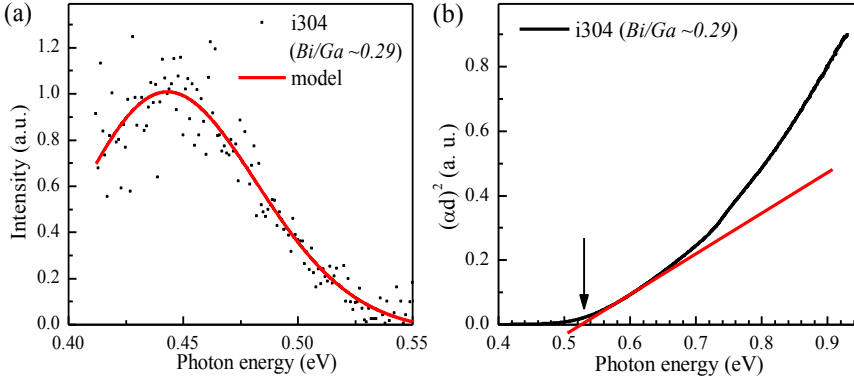


Figure 9. PL (a) and optical transmittance (b) spectra i304 layer grown on type A buffer layer with 4.5% Bi. Photoluminescence spectrum was measured at 80 K.

Samples grown on a type A buffer layer lattice-matched with InP substrate have shown better optical characteristics. Room temperature PL with a spectral peak at 0.57 eV was observed from the as-grown layers with up to 3.6% Bi. Figure 10a shows PL spectra measured on two $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ samples grown at the same substrate temperature of 280 °C, but with different Bi/Ga BEP ratios. Sample i281, for which Bi/Ga BEP ratio of 0.15 was used, has the energy bandgap of $E_g = 0.6$ eV, whereas E_g was equal to 0.57 eV for sample i282 grown using Bi/Ga BEP ratio of 0.2. Such E_g values were confirmed for both samples by their measured PR spectra that are shown in Figure 10b together with fits obtained using the well-known Aspnes formula^[92].

On both graphs, the energies marked as E_0 corresponds to the electron transitions at the energy bandgaps of the bismide layer, $E_0 + \Delta_0$ – the electron transitions from the spin-orbital split valence band of $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$.

Energy bandgaps of these two samples and corresponding bismide layer compositions determined from XRD measurement agree well with the results of the calculation for fully strained $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ performed in [99].

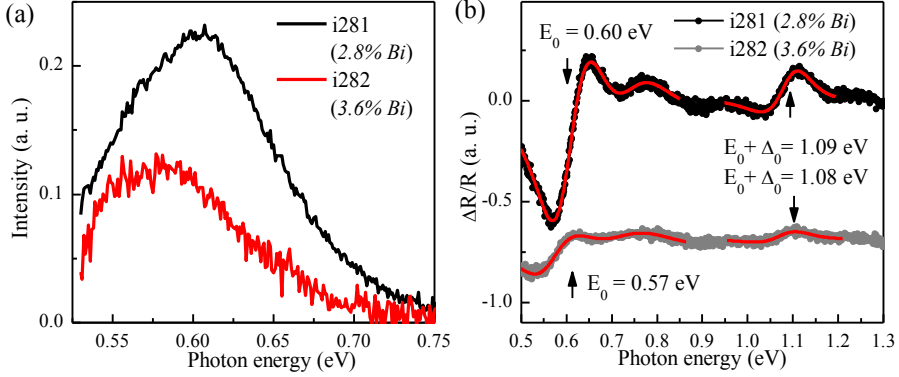


Figure 10. Room-temperature PL (a) and PR spectra with models (b) of as-grown $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers with 2.8% (i281) and 3.6% Bi (i282) grown on 100-nm-thick buffer layer lattice-matched with InP.

PL signal was not registered from as-grown sample i289 with 3.4% Bi grown on a strained $\text{Ga}_{0.434}\text{In}_{0.566}\text{As}$ buffer layer, therefore, the energy bandgap of 0.59 eV in this case was determined from the measured optical absorption spectrum (Figure 11).

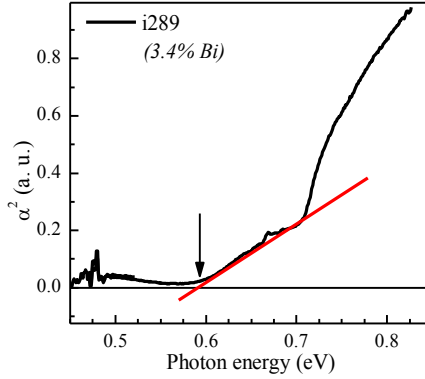


Figure 11. Room-temperature optical absorbance spectrum of $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer with 3.4% Bi (i289) grown on 645-nm-thick buffer layer lattice-matched with quaternary layer using InP substrate.

Hall mobility μ in sample i282, grown on a thinner, 100-nm-thick lattice-matched to InP buffer layer, was equal to $3080 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and the electron density n was about 10^{17} cm^{-3} . Hall-effect measurements in $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ grown on strained $\text{Ga}_{0.434}\text{In}_{0.566}\text{As}$ buffer (sample i289)

were impossible because due to the shunting effect of a thick and highly conductive buffer.

3.2. Devices formed from $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers grown on GaAs substrates

3.2.1 Photoconductive antenna formation

Au contact line structures that were evaporated on the $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer surfaces had the shape of a coplanar line with the line width of 20 μm and the distance between them of 50 μm . For THz detectors a Hertzian dipole type antenna with a 6–15 μm narrow gap was formed in the middle of the coplanar line structure. In order to increase the dark resistivity of THz emitters, $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer between the contact lines was mesa-etched everywhere except for 50x50 μm^2 large photosensitive area. The dark resistance of the emitter antennas was larger than 1M Ω .

3.2.2 THz detectors and time-domain spectroscopy system

Figure 12 presents the dependence of the amplitude of the THz pulse on photon energy of the optical pulses which activates THz detectors fabricated from different materials. The spectral characteristics of detectors made from two $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ wafers are compared with each other and with the spectrum of the detector made from a ternary $\text{GaAs}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}$ layer. It can be seen from this figure $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ detectors are photosensitive in the wider spectral range (up to 2 μm) compared to $\text{GaAs}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}$ (up to 1.4 μm) and the sensitivity of the detector from b531 sample at 1.5 μm wavelength is comparable to the sensitivity of $\text{GaAs}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}$ detector in a 1 μm wavelength range.

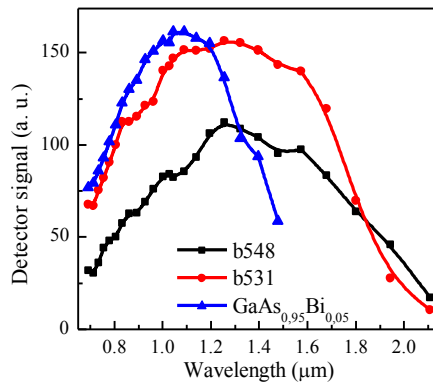


Figure 12. THz signal of detector made from $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers with 10.5% (b531) and 9.5% (b548) Bi and $\text{GaAs}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}$ at different wavelengths.

The performance of a $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ THz detector when it is activated by 80 fs duration pulses at 1.55 μm generated by an Er-doped fiber laser (Toptica). The InAs surface emitter was excited by a part of the Er-fiber laser beam which was used for THz pulse generation. The measured THz pulse spectrum reaches 3.5 THz (Figure 13a) and has a signal-to-noise ratio of ~ 50 dB; these parameters can be further improved by optimizing both the detector material parameters and the antenna design.

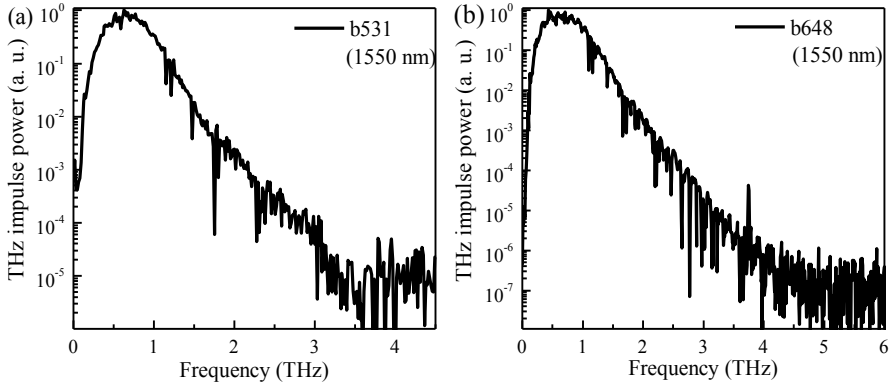


Figure 13. Fourier spectra of THz impulse measured with detector made from $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer grown on GaAs substrate 10.5% Bi (b531) using InAs surface emitter (a) and with detector made from $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer grown on GaAs substrate with Bragg reflector (b648) using $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ emitter (b645, b).

In order to optimize this system, it is necessary to change the parameters of the detector and the surface emitter to be photoconductive. b645 $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer grown on GaAs substrate was used to form emitter and b648 $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer grown on GaAs substrate with a seven period AlAs/GaAs Bragg reflector (maximum reflectance at 1.53 μm) in order to increase the laser pulse absorption (to eliminate the effect of spurious optical reflections from the back side of the GaAs substrate) was used for improved detector formation. Investigations of these components were performed in a free space THz-TDS system using a femtosecond Er-doped optical fiber laser, generating of 1.55 μm wavelength.

The measured THz pulse spectrum reaches frequencies close to 4.5 THz (Figure 13b), its signal-to-noise ratio at 1 THz is larger than 65 dB, which presents a significant improvement as compared with a similar THz-TDS system using p-InAs surface emitter for THz pulse generation.

Figure 14 presents generated THz pulse amplitude (peak-to-peak) as functions of the emitter (a) and detector (b) optical excitation levels. The emitter antenna was dc biased to 70 V in all measurements; the THz detector

characteristics were measured with average optical power of 30 mW exciting THz emitter, when characterizing the emitter there was 20 mW average optical power in the beam impinging on the THz detector. Both characteristics evidence a rather early onset of the saturation: starting from ~ 10 mW for the emitter and from ~ 5 mW for the detector, which can indicate that photoexcited electron mobility in the bismide layers is rather high.

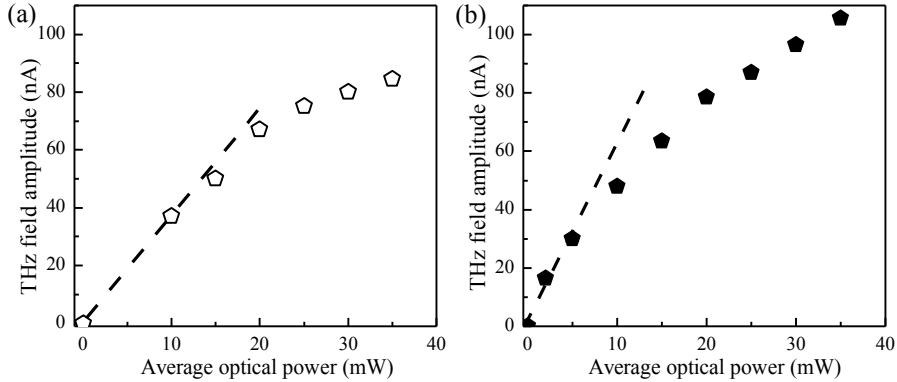


Figure 14. THz field amplitude as a function of the average optical power incident on the emitter (a) and the detector (b) formed from $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ grown on GaAs substrate with 8.5% Bi, b648 (with additional Bragg reflector) and b645, respectively.

3.3 Rapid thermal annealing of $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers grown on InP substrates

Annealing of epitaxial semiconductor layers grown at relatively low temperatures is an important technological process leading to improvement of their characteristics. This section will discuss the influence of annealing on photoluminescence intensity, carrier lifetimes and crystalline structure.

PL spectra and optical pump-THz probe traces were measured on $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers of similar composition grown on InP substrates grown, but on different buffer layers (i282 and i289, respectively). The same parameters were measured after annealing samples for 3 min at 650 °C. Regardless of whether as-grown layer exhibited luminescent properties at room temperature (Figure 15a, black curve) or not (Figure 15b, black curve), the intensity of the PL signal of both annealed layers increased, the peak position in the case of the i282 sample shifted to larger energies. The shape of the two annealed samples is very similar; this leads to the conclusion that

after annealing the crystalline structure of the layers changes independently of the initial defect volume.

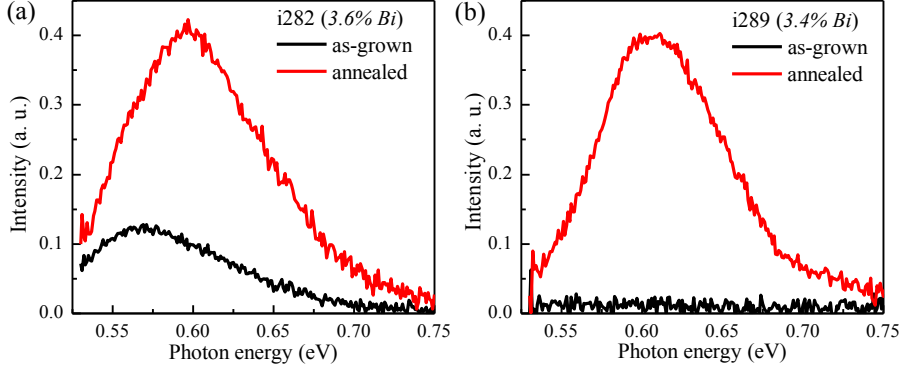


Figure 15. Room-temperature PL spectra of as-grown and annealed i282 (a) and i289 (b) layers (grown on 100-nm-thick buffer layer lattice-matched with InP substrate and 645-nm-thick buffer layer lattice-matched with quaternary layer, respectively).

Optical pump-THz probe curves for i282 and i289 layers are best described with two exponents. The i289's first exponential drop is two times faster than i282 (luminescence of as-grown sample was also observed): 40 ps and 80 ps respectively. After annealing at 650 °C, the light-induced THz signal curves in both samples were described in one exponent with a lifetime of 190 ps. Photomodulated reflection spectra were measured for an i282 sample, annealed at 650 °C. Comparing them with the results of PL measurements, it was observed the increase in the energy bandgap determined by PR measurements after annealing on both samples (~ 10 meV) is smaller than the amount of the PL peak blueshift (~ 30 meV), which means that the reduction in Bi atoms at the lattice sites is only partially responsive for the later effect.

Comparison of this sample RSM measured after annealing with the RSM of the as-grown sample shows that in-plane lattice parameter is $5.869 \text{ \AA}$ and coincides with the InP cell parameter, while the lattice parameter perpendicular to the growth direction is larger $a_{\perp} = 5.897 \text{ \AA}$, and after annealing it dropped to $5.893 \text{ \AA}$. $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ peak shift to higher Q_z values indicates a decrease in parameter $a_{\perp}$. On the other hand, the value of Q_x remains unchanged, which indicates that $a_{\parallel}$ does not change or changes insignificantly. This may be due to a decrease in Bi content or partial relaxation in the direction of growth direction after annealing.

Obviously, changes in the $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers are not so easily explained, therefore, more detailed investigation of an i298 sample with

$\sim 1.9\%$ Bi, grown on a 645 nm type B buffer layer was annealed for 3 min at temperatures ranging from 450 °C to 750 °C. Results of annealed test are presented in Figure 16.

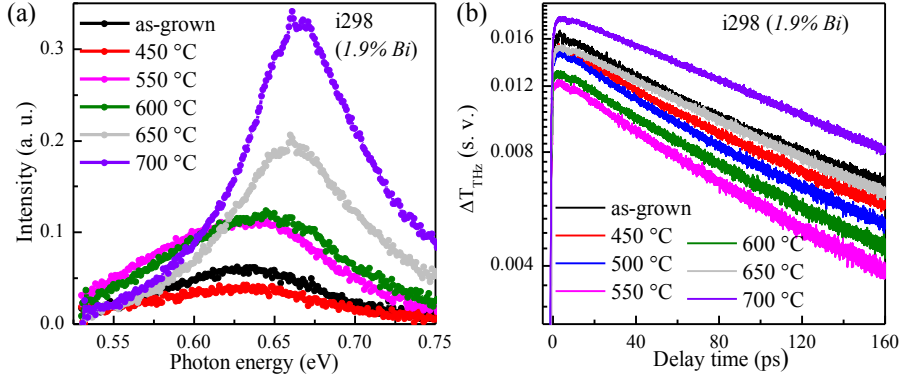


Figure 16. As-grown and for 3 min annealed at 450–700 °C i298 PL spectra (a) and carrier lifetime (b) measurement results.

Samples annealed at lower, up to ~ 450 °C temperatures, have even worse material characteristics than as-grown layer: less intense PL signal and shorter carrier lifetime. Electron mobility that can be estimated from the optically induced change in THz probe field amplitude in this annealing temperature range is also slightly smaller.

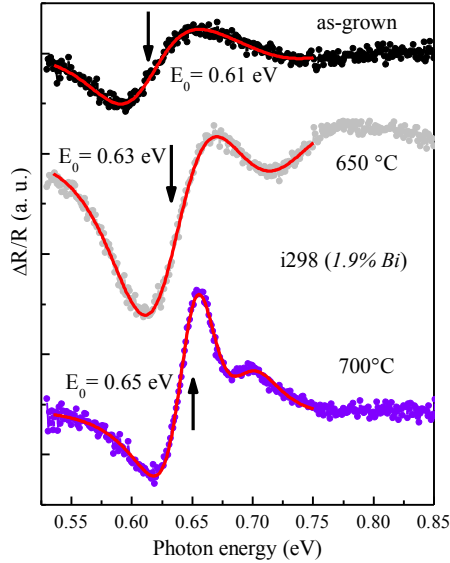


Figure 17. PR spectra of as-grown and annealed at 650–700 °C i298 samples. E_0 corresponds to electron transitions in $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer energy bandgap.

This reduction in the mobility can be due to an increase in the free electron concentration (evidenced by the four-probe resistivity measurement), which probably causes also the screening of the surface electric field and related to this screening absence of band-to-band transition signatures on PR spectra of samples annealed in the temperature range of 450–600 °C. Only annealing at 650 °C and higher temperatures leads to improved material characteristics: PL intensity exceeds the intensity of as-grown sample starting from the annealing temperature of 550 °C, whereas carrier lifetime and mobility increase at slightly larger temperature of 600 °C. PR spectra measured on samples annealed at 650 and 700 °C show that energy bandgap increases by 20 and 40 meV (Figure 17), respectively, that is, most probably caused by beginning out-diffusion of bismuth atoms. This conclusion does not contradict the results of the AFM analysis.

One has to point out, however, that the optimal annealing temperature range is rather narrow. AFM analysis of i298 layer with 1.9% Bi showed that there is no significant difference between as-grown and annealed at 650 °C layers (Figure 18a, b). However, the apparent change in the shape of the Bi droplet is observed when annealing temperature rises from 650 °C to 700 °C (Figure 18c). This is due to the fact that the annealing temperature is approaching the critical temperature at which Bi atoms are already segregated from the layer. Annealing at 750 °C already results in a strong roughening of the sample's surface and appearance of numerous voids on it (Figure 18d).

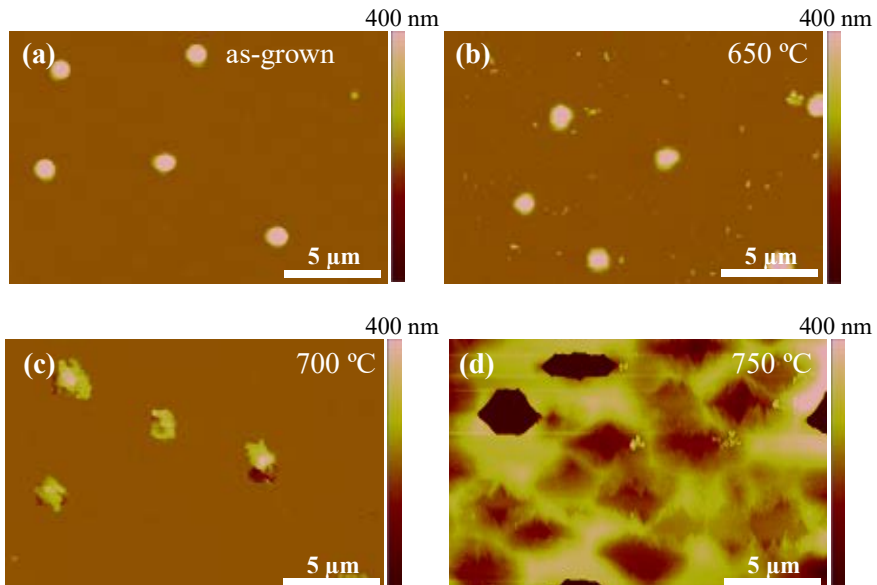


Figure 18. AFM images of as-grown and annealed at 650–750 °C i298 samples.

Conclusions

1. Optimized growth conditions for $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers grown on different GaAs (100) and InP:Fe (100) substrates allowed to reduce the surface roughness to several atomic layers: to 1 nm on GaAs and to 0.65 nm on InP.
2. It was found that thick layers of $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ grown on GaAs substrates tend to relax, while $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers on InP remain strained even when the entire structure is $\sim 1\text{-}\mu\text{m}$ -thick.
3. Assuming that Bi flow does not affect In incorporation into the lattice and does not change the In content in the $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer compared to the $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ layer, the composition of $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers and the degree of relaxation were determined from RSM.
4. EDX analysis was used to determine the composition of thick $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers ($\sim 1\text{--}1.5\text{ }\mu\text{m}$) on GaAs substrates. The results are comparable with the composition determined from RSM.
5. It was found that the structure and composition of buffer layer affect the quality of $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers on InP substrate: when the quaternary layer is grown on type B buffer layer, its roughness is ~ 15 times smaller than when grown on type A buffer layer.
6. It was shown that $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layer grown on 7-period AlAs/GaAs Bragg reflector with a transmittance minimum at $1.55\text{ }\mu\text{m}$ eliminates substrate reflections and increases the efficiency of detector absorbance.
7. The short lifetime values (1 to 2 ps) allow to use $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ layers in production of ultrafast semiconductor devices.
8. The energy bandgap values of $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ layers reaching 0.6 eV were determined by measuring the THz absorption peak maximum dependence on photon energy.
9. $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ layers grown with molar ratio of In/Bi ~ 1.2 have As_{Ga} defect level in the middle of the energy bandgap.
10. Optical absorbance and photoluminescence measurements showed that incorporation of 4.5% Bi into $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}/\text{InP}$ reduce E_g value to 0.53 eV at room temperature and to 0.45 eV at 80 K.
11. It was found that $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers grown on type A buffer layer exhibit luminescence at room temperature at 0.57–0.60 eV, while no photoluminescence was observed on type B buffer layer.

12. It has been found that the spectral sensitivity of $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ detectors reaches $2\text{ }\mu\text{m}$ (in $\text{GaAs}_{0.95}\text{Bi}_{0.05} - 1.4\text{ }\mu\text{m}$) while the efficiency at $1.55\text{ }\mu\text{m}$ is comparable to $\text{GaAs}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}$ efficiency at $1\text{ }\mu\text{m}$.
13. Replacing InAs surface emitter with photoconductive $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ emitter and inserting a Bragg reflector into detector structure in THz-TDS system activated by $1.55\text{ }\mu\text{m}$ laser pulses resulted in widening of spectrum width from 3.5 THz to 4.5 THz .
14. Rapid thermal annealing of $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InP}$ layers at $650\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ increases photoluminescence intensity, extends carrier lifetime, and enhances electron mobility. At lower temperatures ($<600\text{ }^\circ\text{C}$) carrier lifetime decreases, while at higher ($>700\text{ }^\circ\text{C}$) significant structural degradation occurs.
15. It was found that photoluminescence peak shift towards higher energies after rapid thermal annealing of the $\text{Ga}_{0.485}\text{In}_{0.515}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InP}$ layers occurs not only due to decrease of the Bi content, but also due to structural rearrangement.

LITERATŪROS SĄRAŠAS / REFERENCES

- [1] K. Oe, H. Okamoto. New Semiconductor Alloy $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ Grown by Metal Organic Vapor Phase Epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** L1283 (1998).
- [2] M. Mittendorff, M. Xu, R. J. B. Dietz, H. Künzel et al. Large area photoconductive terahertz emitter for 1.55 μm excitation based on an InGaAs heterostructure. *Nanotechnology*. **24** 214007 (2013).
- [3] K. Bertulis, A. Krotkus, G. Aleksejenko, V. Pačebutas, R. Adomavičius, G. Molis, S. Marcinkevičius. GaBiAs: A material for optoelectronic terahertz devices. *Appl. Phys. Lett.* **88** 2 (2006).
- [4] G. Molis, R. Adomavičius, A. Krotkus, K. Bertulis, L. Giniūnas, J. Pocius, R. Danielius. Terahertz time-domain spectroscopy system based on femtosecond Yb:KGW laser. *Electron. Lett.* **43** 190 (2007).
- [5] V. Pačebutas, A. Bičiūnas, S. Balakauskas, A. Krotkus et al. Terahertz time-domain-spectroscopy system based on femtosecond Yb:fiber laser and GaBiAs photoconducting components. *Appl. Phys. Lett.* **97** 031111 (2010).
- [6] <http://www.teravil.lt>.
- [7] V. Pačebutas, A. Bičiūnas, K. Bertulis, A. Krotkus. Optoelectronic terahertz radiation system based on femtosecond 1 μm laser pulses and GaBiAs detector. *Electron. Lett.* **44** 1154 (2008).
- [8] G. Pettinari, A. Patanè, A. Polimeni, M. Capizzi, X. Lu, T. Tiedje. Bi-induced p -type conductivity in nominally undoped Ga(AsBi). *Appl. Phys. Lett.* **100** 092109 (2012).
- [9] S. Gupta, J. F. Whitaker, G. A. Mourou. Ultrafast Carrier Dynamics in III-V Semiconductors Grown by Molecular-Beam Epitaxy At Very Low Substrate Temperatures. *IEEE J. Quantum Electron.* **28** 2464 (1992).
- [10] Extending opportunities. *Nat. Photonics*. **6** 407 (2012).
- [11] J. P. Petropoulos, Y. Zhong, J. M. O. Zide. Optical and electrical characterization of InGaBiAs for use as a mid-infrared optoelectronic material. *Appl. Phys. Lett.* **99** 031110 (2011).
- [12] S. Adachi. Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors. *John Wiley Sons, Ltd.* (2009).
- [13] T. F. Kuech. III-V compound semiconductors: Growth and structures. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **62** 352 (2016).
- [14] L. Wang, L. Zhang, L. Yue, D. Liang et al. Novel Dilute Bismide, Epitaxy, Physical Properties and Device Application. *Crystals*. **7** 63 (2017).
- [15] A. M. Jean-Louis, B. Ayrault, J. Vargas. Propriétés des alliages $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ II. Absorption Optique. *Phys. Status Solidi*. **34** 341 (1969).
- [16] B. Joukoff, A. M. Jean-Louis. Growth of $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ single crystals by Czochralski method. *J. Cryst. Growth*. **12** 169 (1972).
- [17] K. Oe, S. Ando, K. Sugiyama. $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ Films Grown by Molecular

- Beam Epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **20** L303 (1981).
- [18] M. Yoshimoto, S. Murata, A. Chayahara, Y. Horino, J. Saraie, K. Oe. Metastable GaAsBi Alloy Grown by Molecular Beam Epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** L1235 (2003).
- [19] G. Feng, M. Yoshimoto, K. Oe, A. Chayahara, Y. Horino. New III-V Semiconductor InGaAsBi Alloy Grown by Molecular Beam Epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** L1161 (2005).
- [20] G. Feng, K. Oe, M. Yoshimoto. Bismuth containing III-V quaternary alloy InGaAsBi grown by MBE. *Phys. Status Solidi.* **203** 2670 (2006).
- [21] G. Feng, K. Oe, M. Yoshimoto. Temperature dependence of Bi behavior in MBE growth of InGaAs/InP. *J. Cryst. Growth.* **301–302** 121 (2007).
- [22] Z. M. Handong Li; Wang. Bismuth-Containing Compounds. *Springer, New York, NY.* (2013).
- [23] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager, E. E. Haller et al. Band Anticrossing in GaInNAs Alloys. *Phys. Rev. Lett.* **82** 1221 (1999).
- [24] K. Alberi, O. D. Dubon, W. Walukiewicz, K. M. Yu, K. Bertulis, A. Krotkus. Valence band anticrossing in GaBi_xAs_{1-x}. *Appl. Phys. Lett.* **91** 051909 (2007).
- [25] S. Jin, S. John Sweeney. InGaAsBi alloys on InP for efficient near- and mid-infrared light emitting devices. *J. Appl. Phys.* **114** 213103 (2013).
- [26] A. Janotti, S. H. Wei, S. B. Zhang. Theoretical study of the effects of isovalent coalloying of Bi and N in GaAs. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **65** 1 (2002).
- [27] V. Pačebutas, K. Bertulis, G. Aleksejenko, A. Krotkus. Molecular-beam-epitaxy grown GaBiAs for terahertz optoelectronic applications. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **20** 363 (2009).
- [28] S. Tixier, M. Adamcyk, T. Tiedje, S. Francoeur, A. Mascarenhas, P. Wei, F. Schiettekatte. Molecular beam epitaxy growth of GaAs_{1-x}Bi_x. *Appl. Phys. Lett.* **82** 2245 (2003).
- [29] S. Francoeur, M.-J. Seong, A. Mascarenhas, S. Tixier, M. Adamcyk, T. Tiedje. Band gap of GaAs_{1-x}Bi_x, 0<x<3.6%. *Appl. Phys. Lett.* **82** 3874 (2003).
- [30] R. Kudrawiec, J. Kopaczek, J. Misiewicz, J. P. Petropoulos, Y. Zhong, J. M. O. Zide. Contactless electroreflectance study of E₀ and E₀ + Δ_{SO} transitions in In_{0.53}Ga_{0.47}Bi_xAs_{1-x} alloys. *Appl. Phys. Lett.* **99** 251906 (2011).
- [31] R. Kudrawiec, J. Kopaczek, J. Misiewicz, W. Walukiewicz et al. Temperature dependence of E₀ and E₀ + Δ_{SO} transitions in In_{0.53}Ga_{0.47}Bi_xAs_{1-x} alloys studied by photoreflectance. *J. Appl. Phys.* **112** 113508 (2012).
- [32] Z. Batool, K. Hild, T. J. C. Hosea, X. Lu, T. Tiedje, S. J. Sweeney. The electronic band structure of GaBiAs/GaAs layers: Influence of

- strain and band anti-crossing. *J. Appl. Phys.* **111** 113108 (2012).
- [33] G. M. T. Chai, C. A. Broderick, E. P. O'Reilly, Z. Othaman et al. Experimental and modelling study of InGaBiAs/InP alloys with up to 5.8% Bi, and with $\Delta_{so} > E_g$. *Semicond. Sci. Technol.* **30** 094015 (2015).
- [34] B. Fluegel, S. Francoeur, A. Mascarenhas, S. Tixier, E. C. Young, T. Tiedje. Giant spin-orbit bowing in GaAs_{1-x}Bi_x. *Phys. Rev. Lett.* **97** 067205 (2006).
- [35] X. Lu, D. A. Beaton, R. B. Lewis, T. Tiedje, M. B. Whitwick. Effect of molecular beam epitaxy growth conditions on the Bi content of GaAs_{1-x}Bi_x. *Appl. Phys. Lett.* **92** 192110 (2008).
- [36] S. Zhou, M. Qi, L. Ai, S. Wang, A. Xu, Q. Guo. Growth and electrical properties of high-quality InGaAsBi thin films using gas source molecular beam epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** 035505 (2017).
- [37] J. Yoshida, T. Kita, O. Wada, K. Oe. Temperature Dependence of GaAs_{1-x}Bi_x Band Gap Studied by Photoreflectance Spectroscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 371 (2003).
- [38] B. Du, Y. Gu, Y.-G. Zhang, X.-Y. Chen, Y.-J. Ma, Y.-H. Shi, J. Zhang. Wavelength Extended InGaAsBi Detectors with Temperature-Insensitive Cutoff Wavelength. *Chinese Phys. Lett.* **35** 078501 (2018).
- [39] I. P. Marko, Z. Batool, K. Hild, S. R. Jin et al. Temperature and Bi-concentration dependence of the bandgap and spin-orbit splitting in InGaBiAs/InP semiconductors for mid-infrared applications. *Appl. Phys. Lett.* **101** 221108 (2012).
- [40] I. C. Sandall, F. Bastiman, B. White, R. Richards, D. Mendes, J. P. R. David, C. H. Tan. Demonstration of InAsBi photoresponse beyond 3.5 μ m. *Appl. Phys. Lett.* **104** 1 (2014).
- [41] Z. Batool, S. Chatterjee, A. Chernikov, A. Duzik et al. Bismuth-containing III-V semiconductors. *Mol. Beam Ep.* (2013).
- [42] J. Devenson, V. Pačebutas, R. Butkutė, A. Baranov, A. Krotkus. Structure and Optical Properties of InGaAsBi with up to 7% Bismuth. *Appl. Phys. Express.* **5** 015503 (2012).
- [43] R. France, A. J. Ptak, C.-S. Jiang, S. P. Ahrenkiel. Control of asymmetric strain relaxation in InGaAs grown by molecular-beam epitaxy. *J. Appl. Phys.* **107** 103530 (2010).
- [44] R. France, C. S. Jiang, A. J. Ptak. In situ strain relaxation comparison between GaAsBi and GaInAs grown by molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **98** 2009 (2011).
- [45] M. Masnadi-Shirazi, D. A. Beaton, R. B. Lewis, X. Lu, T. Tiedje. Surface reconstructions during growth of GaAs_{1-x}Bi_x alloys by molecular beam epitaxy. *J. Cryst. Growth.* **338** 80 (2012).
- [46] A. Duzik, J. C. Thomas, J. M. Millunchick, J. Lång, M. P. J. Punkkinen, P. Laukkanen. Surface structure of bismuth terminated

- GaAs surfaces grown with molecular beam epitaxy. *Surf. Sci.* **606** 1203 (2012).
- [47] F. Bastiman, A. R. B. Mohmad, J. S. Ng, J. P. R. David, S. J. Sweeney. Non-stoichiometric GaAsBi/GaAs (100) molecular beam epitaxy growth. *J. Cryst. Growth.* **338** 57 (2012).
- [48] K. K. Nagaraja, Y. A. Mityagin, M. P. Telenkov, I. P. Kazakov. GaAs_(1-x)Bi_x: A Promising Material for Optoelectronics Applications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **42** 239 (2017).
- [49] F. Bastiman, A. G. Cullis, J. P. R. David, S. J. Sweeney. Bi incorporation in GaAs(100)-2×1 and 4×3 reconstructions investigated by RHEED and STM. *J. Cryst. Growth.* **341** 19 (2012).
- [50] L. Ai, S. Zhou, M. Qi, A. Xu, S. Wang. InGaAsBi materials grown by gas source molecular beam epitaxy. *J. Cryst. Growth.* **477** 135 (2017).
- [51] H. Fitouri, I. Moussa, A. Rebey, B. El Jani. Study of GaAsBi MOVPE growth on (100) GaAs substrate under high Bi flow rate by high resolution X-ray diffraction. *Microelectron. Eng.* **88** 476 (2011).
- [52] N. Baladés, D. L. Sales, M. Herrera, C. H. Tan, Y. Liu, R. D. Richards, S. I. Molina. Analysis of Bi Distribution in Epitaxial GaAsBi by Aberration-Corrected HAADF-STEM. *Nanoscale Res. Lett.* **13** 1 (2018).
- [53] Y. Zhong, P. B. Dongmo, J. P. Petropoulos, J. M. O. Zide. Effects of molecular beam epitaxy growth conditions on composition and optical properties of In_xGa_{1-x}Bi_yAs_{1-y}. *Appl. Phys. Lett.* **100** 112110 (2012).
- [54] S. Zhou, L. Ai, M. Qi, S. Wang, A. Xu, Q. Guo. Bi-induced highly n-type carbon-doped InGaAsBi films grown by molecular beam epitaxy. *J. Mater. Sci.* **53** 3537 (2018).
- [55] K. Oe. Characteristics of semiconductor alloy GaAs_{1-x}Bi_x. *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **41** 2801 (2002).
- [56] A. J. Ptak, R. France, D. A. Beaton, K. Alberi, J. Simon, A. Mascarenhas, C.-S. Jiang. Kinetically limited growth of GaAsBi by molecular-beam epitaxy. *J. Cryst. Growth.* **338** 107 (2012).
- [57] S. Zhou, M. Qi, L. Ai, A. Xu, S. Wang. Effects of buffer layer preparation and Bi concentration on InGaAsBi epilayers grown by gas source molecular beam epitaxy. *Semicond. Sci. Technol.* **30** 125001 (2015).
- [58] D. Fan, Z. Zeng, V. G. Dorogan, Y. Hirono et al. Bismuth surfactant mediated growth of InAs quantum dots by molecular beam epitaxy. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **24** 1635 (2013).
- [59] V. D. Dasika, E. M. Krivoy, H. P. Nair, S. J. Maddox et al. Increased InAs quantum dot size and density using bismuth as a surfactant. *Appl. Phys. Lett.* **105** 253104 (2014).
- [60] R. B. Lewis, M. Masnadi-Shirazi, T. Tiedje. Growth of high Bi

- concentration GaAs_{1-x}Bi_x by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **101** 082112 (2012).
- [61] W. Bennarndt, G. Boehm, M. C. Amann. Domains of molecular beam epitaxial growth of Ga(In)AsBi on GaAs and InP substrates. *J. Cryst. Growth.* **436** 56 (2016).
- [62] J.-K. Li, L.-K. Ai, M. Qi, A.-H. Xu, S.-M. Wang. Effects of growth conditions on optical quality and surface morphology of InGaAsBi. *Chinese Phys. B.* **27** 048101 (2018).
- [63] A. Krotkus, J.-L. Coutaz. Non-stoichiometric semiconductor materials for terahertz optoelectronics applications. *Semicond. Sci. Technol.* **20** S142 (2005).
- [64] B. Čechavičius, R. Adomavičius, A. Koroliov, A. Krotkus. Thermal annealing effect on photoexcited carrier dynamics in GaAs_{1-x}Bi_x. *Semicond. Sci. Technol.* **26** 085033 (2011).
- [65] M. Yoshimoto, G. Feng, K. Oe. Annealing Effects of Diluted GaAs Nitride and Bismide on Photoluminescence. *ECS Trans.* **6** 45 (2007).
- [66] I. Moussa, H. Fitouri, Z. Chine, A. Rebey, B. El Jani. Effect of thermal annealing on structural and optical properties of the GaAs_{0.963}Bi_{0.037} alloy. *Semicond. Sci. Technol.* **23** 125034 (2008).
- [67] Z. Chine, H. Fitouri, I. Zaied, A. Rebey, B. El Jani. Photoreflectance and photoluminescence study of annealing effects on GaAsBi layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Semicond. Sci. Technol.* **25** 065009 (2010).
- [68] O. Donmez, K. Kara, A. Erol, E. Akalin, H. Makhloufi, A. Arnoult, C. Fontaine. Thermal annealing effects on optical and structural properties of GaBiAs epilayers: Origin of the thermal annealing-induced redshift in GaBiAs. *J. Alloys Compd.* **686** 976 (2016).
- [69] A. R. Mohmad, F. Bastiman, C. J. Hunter, R. Richards, S. J. Sweeney, J. S. Ng, J. P. R. David. Effects of rapid thermal annealing on GaAs_{1-x}Bi_x alloys. *Appl. Phys. Lett.* **101** 012106 (2012).
- [70] J. F. Rodrigo, D. L. Sales, M. Shafi, M. Henini, L. Turyanska, S. Novikov, S. I. Molina. Effect of annealing on the structural and optical properties of (3 1 1)B GaAsBi layers. *Appl. Surf. Sci.* **256** 5688 (2010).
- [71] H. Tong, X. Marie, M. W. Wu. Electron spin relaxation in GaAs_{1-x}Bi_x: Effects of spin-orbit tuning by Bi incorporation. *J. Appl. Phys.* **112** 063701 (2012).
- [72] R. B. Lewis, D. A. Beaton, X. Lu, T. Tiedje. light emitting diodes. *J. Cryst. Growth.* **311** 1872 (2009).
- [73] N. Hossain, I. P. Marko, S. R. Jin, K. Hild et al. Recombination mechanisms and band alignment of GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs light emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **100** 2012 (2012).
- [74] Y. Tominaga, K. Oe, M. Yoshimoto. Low Temperature Dependence of Oscillation Wavelength in GaAs_{1-x}Bi_x Laser by Photo-Pumping. *Appl. Phys. Express.* **3** 062201 (2010).

- [75] T. Fuyuki, R. Yoshioka, K. Yoshida, M. Yoshimoto. Long-wavelength emission in photo-pumped GaAs_{1-x}Bi_x laser with low temperature dependence of lasing wavelength. *Appl. Phys. Lett.* **103** 1 (2013).
- [76] T. Fuyuki, K. Yoshida, R. Yoshioka, M. Yoshimoto. Electrically pumped room-temperature operation of GaAs_{1-x}Bi_x laser diodes with low-temperature dependence of oscillation wavelength. *Appl. Phys. Express.* **7** 082101 (2014).
- [77] P. Ludewig, N. Knaub, N. Hossain, S. Reinhard et al. Electrical injection Ga(AsBi)/(AlGa)As single quantum well laser. *Appl. Phys. Lett.* **102** 5 (2013).
- [78] R. Butkutė, A. Krotkus, V. Pačebutas, V. Bukauskas et al. Multi-quantum well Ga(AsBi)/GaAs laser diodes with more than 6% of bismuth. *Electron. Lett.* **50** 1155 (2014).
- [79] Y. Gu, Y. G. Zhang, X. Y. Chen, Y. J. Ma, S. P. Xi, B. Du, H. Li. Nearly lattice-matched short-wave infrared InGaAsBi detectors on InP. *Appl. Phys. Lett.* **108** 1 (2016).
- [80] P. Dongmo, Y. Zhong, P. Attia, C. Bomberger et al. Enhanced room temperature electronic and thermoelectric properties of the dilute bismuthide InGaBiAs. *J. Appl. Phys.* **112** 093710 (2012).
- [81] X. Y. Chen, Y. Gu, Y. G. Zhang, S. P. Xi et al. Characteristics of InGaAsBi with various lattice mismatches on InP substrate. *AIP Adv.* **6** 075215 (2016).
- [82] S. Franchi. Molecular beam epitaxy: fundamentals, historical background and future prospects. *Mol. Beam Ep.* **173** 1 (2013).
- [83] Z. R. Wasilewski, J.-M. Baribeau, M. Beaulieu, X. Wu, G. I. Sproule. Studies of oxide desorption from GaAs substrates via Ga₂O₃ to Ga₂O conversion by exposure to Ga flux. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **22** 1534 (2004).
- [84] W. M. Lau, R. N. S. Sodhi, S. Ingrei. Thermal desorption of oxides on InP. *Appl. Phys. Lett.* **52** 386 (1988).
- [85] J.-S. Liu, M. B. Clavel, R. Pandey, S. Datta, M. Meeker, G. A. Khodaparast, M. K. Hudait. Growth and characterization of metamorphic InAs/GaSb tunnel heterojunction on GaAs by molecular beam epitaxy. *J. Appl. Phys.* **119** 244308 (2016).
- [86] http://www.emg.tu-bs.de/forschung/analytik/rheed_e.html.
- [87] https://en.wikipedia.org/wiki/Reflection_high-energy_electron_diffraction.
- [88] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/bragg.html>.
- [89] Vitalij K. Pecharsky, Peter Y. Zavalij. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. *Springer, New York, NY.* (2011).
- [90] M. A. Moram, M. E. Vickers. X-ray diffraction of III-nitrides. *Reports Prog. Phys.* **72** 036502 (2009).
- [91] J. Misiewicz, P. Sitarek, G. Sek, R. Kudrawiec. Semiconductor

- heterostructures and device structures investigated by photoreflectance spectroscopy. *Mater. Sci.* **21** 263 (2003).
- [92] D. E. Aspnes. Third-derivative modulation spectroscopy with low-field electroreflectance. *Surf. Sci.* **37** 418 (1973).
- [93] F. W. Smith, H. Q. Le, V. Diadiuk, M. A. Hollis et al. Picosecond GaAs-based photoconductive optoelectronic detectors. *Appl. Phys. Lett.* **54** 890 (1989).
- [94] D. C. Look, Z.-Q. Fang, J. R. Sizelove, C. E. Stutz. New As_{Ga} related center in GaAs. *Phys. Rev. Lett.* **70** 465 (1993).
- [95] M. Stellmacher, R. Bisaro, P. Galtier, J. Nagle, K. Khirouni, J. C. Bourgoin. Defects and defect behaviour in GaAs grown at low temperature. *Semicond. Sci. Technol.* **16** 440 (2001).
- [96] C. Baker, I. S. Gregory, W. R. Tribe, I. V. Bradley et al. Terahertz pulsed imaging with 1.06 μm laser excitation. *Appl. Phys. Lett.* **83** 4113 (2003).
- [97] D. K. Bowen, B. K. Tanner, D. K. Bowen, B. K. Tanner. High Resolution X-ray Diffractometry and Topography. *Taylor Fr. Ltd.* (2008).
- [98] C. A. Broderick, M. Usman, S. J. Sweeney, E. P. O'Reilly. Band engineering in dilute nitride and bismide semiconductor lasers. *Semicond. Sci. Technol.* **27** 094011 (2012).
- [99] M. Gladysiewicz, R. Kudrawiec, M. S. Wartak. 8-band and 14-band kp modeling of electronic band structure and material gain in Ga(In)AsBi quantum wells grown on GaAs and InP substrates. *J. Appl. Phys.* **118** 055702 (2015).
- [100] J. K. Luo, H. Thomas, D. V. Morgan, D. Westwood. Transport properties of GaAs layers grown by molecular beam epitaxy at low temperature and the effects of annealing. *J. Appl. Phys.* **79** 3622 (1996).

PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS IR JŲ KOPIJOS

1. V. Pačebutas, A. Urbanowicz, P. Cicėnas, **S. Stanionytė**, A. Bičiūnas, I. Nevinskas, A. Krotkus. Growth and characterization of quaternary (GaIn)(AsBi) layers for optoelectronic terahertz detector applications. *Semicond. Sci. Technol.* **30** 094012 (2015).
2. A. Urbanowicz, V. Pačebutas, A. Geižutis, **S. Stanionytė**, A. Krotkus. Terahertz time-domain-spectroscopy system based on 1.55 μm fiber laser and photoconductive antennas from dilute bismides. *AIP Adv.* **6** 025218 (2016).
3. V. Pačebutas, R. Butkutė, B. Čechavičius, **S. Stanionytė**, E. Pozingytė, M. Skapas, A. Selskis, A. Geižutis, A. Krotkus. Bismides: 2D structures and quantum dots. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **50** 364002 (2017).
4. **S. Stanionytė**, V. Pačebutas, B. Čechavičius, A. Bičiūnas, A. Geižutis, V. Bukauskas, R. Butkutė, A. Krotkus. Impact of thermal treatments on epitaxial $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers luminescent properties. *J. Mater. Sci.* **53** 8339 (2018).
5. **S. Stanionytė**, A. Vailionis, V. Bukauskas, S. Tumėnas, A. Bičiūnas, A. Arlauskas, R. Butkutė, A. Krotkus. Thick epitaxial GaAsBi layers for terahertz components: the role of growth conditions. *Lith. J. Phys.* **58** 126 (2018).
6. V. Pačebutas, **S. Stanionytė**, A. Arlauskas, R. Norkus, R. Butkutė, A. Geižutis, B. Čechavičius, A. Krotkus. Terahertz excitation spectra of GaAsBi alloys. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **51** 474001 (2018).

1 publikacija / 1st publication

**Growth and characterization of quaternary (GaIn)(AsBi) layers for
optoelectronic terahertz detector applications**

V. Pačebutas, A. Urbanowicz, P. Cicēnas, **S. Stanionytė**, A. Bičiūnas,
I. Nevinskas, A. Krotkus.

Semiconductor Science and Technology 30 094012 (2015)

DOI: 10.1088/0268-1242/30/9/094012

Perspausdinta su *Semiconductor Science and Technology* leidimu.

© IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1088/0268-1242/30/9/094012

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1088/0268-1242/30/9/094012

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1088/0268-1242/30/9/094012

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1088/0268-1242/30/9/094012

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1088/0268-1242/30/9/094012

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1088/0268-1242/30/9/094012

2 publikacija / 2nd publication

Terahertz time-domain-spectroscopy system based on 1.55 μm fiber laser and photoconductive antennas from dilute bismides

A. Urbanowicz, V. Pačebutas, A. Geižutis, **S. Stanionytė**, A. Krotkus.
AIP Advances **6** 025218 (2016)
DOI: 10.1063/1.4942819

Perspausdinta su *AIP Advances* leidimu.
Reprinted with permission from *AIP Advances*.

Terahertz time-domain-spectroscopy system based on 1.55 μm fiber laser and photoconductive antennas from dilute bismides

A. Urbanowicz,^{1,a} V. Pačebutas,¹ A. Geizutis,^{1,2} S. Stanionytė,¹ and A. Krotkus¹

¹Center for Physical Sciences and Technology, A. Goštauto 11, LT-01108, Vilnius, Lithuania

²Vilnius Gediminas Technical University, Sauletekio ave. 11, LT-10223 Vilnius, Lithuania

(Received 5 January 2016; accepted 12 February 2016; published online 22 February 2016)

We describe a terahertz time-domain-spectroscopy system that is based on photoconductive components fabricated from (GaIn)(AsBi) epitaxial layers and activated by femtosecond 1.55 μm pulses emitted by an Er-doped fiber laser. (GaIn)(AsBi) alloy grown on GaAs substrates contained 12.5%In and 8.5%Bi – a composition corresponding to a symmetrical approach of the conduction and valence band edges to each other. The layers were photosensitive to 1.55 μm wavelength radiation, had relatively large resistivities, and subpicosecond carrier lifetimes – a set of material parameters necessary for fabrication of efficient ultrafast photoconductor devices. The frequency limit of this system was 4.5 THz, its signal-to-noise ratio 65 dB. These parameters were comparable to their typical values for much bulkier solid-state laser based systems. © 2016 Author(s). All article content, except where otherwise noted, is licensed under a Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>). [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4942819>]

There is a steady interest in terahertz (THz) time-domain-spectroscopy (TDS) systems¹ for applications in security,^{2,3} imaging,^{4,5} process control,⁶ and material characterization.⁷ The main components of these systems are ultrafast photoconductors made from semiconducting materials with sub-picosecond carrier lifetimes, integrated with high-frequency antennas, and activated by femtosecond laser pulses. Such photoconductive antennas (PCA) are used both for the generation and coherent detection of THz radiation pulses; semiconductors photosensitive at the femtosecond laser wavelengths are selected as the substrates for their fabrication. At the moment the majority of THz TDS systems are based on mode-locked Ti:sapphire lasers emitting in 700–800 nm wavelength range and PCAs fabricated on so-called low-temperature-grown (LTG) GaAs substrates.⁸ LTG GaAs layers are grown by molecular beam epitaxy (MBE) at As overpressure and at substrate temperatures in the range from 200°C to 300°C, and contain a large number of non-stoichiometric As antisite (As_{Ga}) defects.

Wider applications of THz TDS systems could be highly enabled by using more portable and low-cost than Ti:sapphire laser femtosecond fiber laser emitting at 1 μm and 1.55 μm wavelengths technologies. However the smaller semiconductor energy bandgaps and low resistivities are limiting the performance of PCAs operating at these wavelengths. At 1 μm wavelength PCAs can be fabricated from LTG GaInAs on GaAs substrates,⁹ but their performance is greatly reduced by low electron mobility in this material. Much better performance of THz emitters and detectors activated by 1 μm fiber laser pulses has been achieved when using GaAsBi layers with ~6%Bi grown on GaAs substrates.¹⁰ Both these approaches fail when one tries to obtain semiconductor material for ultrafast photoconductors sensitive in the 1.55 μm range. For reaching necessary energy bandwidth of 0.8 eV the GaAsBi layer should contain more than 10%Bi; bismides with such composition have a large hole density and are highly conductive.¹¹ On the other hand, As_{Ga} defect band in

^aElectronic mail: andzej.urbanowicz@ftmc.lt

Ga_{0.53}In_{0.47}As lattice-matched to InP substrates, which has a required bandgap, becomes resonant with the conduction band making low-temperature grown material highly n-type conductive (dark resistivity as low as $\sim 0.02 \Omega\text{cm}$ for the layer grown at 200°C).¹² PCAs from Ga_{0.47}In_{0.53}As with a larger dark resistivity were fabricated after an additional compensation of the residual n-type conductivity by beryllium acceptors ($\rho = 80 \Omega\text{cm}$)¹³ or by doping with Fe that creates in GaInAs deep donor levels ($\rho = 2.2 \text{ k}\Omega\text{cm}$).¹⁴ Both these approaches had only a limited success: useful frequency range of THz TDS systems based on emitters from these materials did not exceed 2 THz, and signal-to-noise ratio was lower than 40 dB. As alternative solutions for PCA activated by femtosecond 1.55 μm wavelength pulses, superlattices consisting of GaInAs absorption and AlInAs carrier recombination layers¹⁵ as well as As_{Ga} mediated absorption in a LTG GaAs photoconductor¹⁶ were proposed. Multilayer (up to 100 periods) GaInAs/AlInAs photoconductors are currently several times more expensive than comparable LTG GaAs devices, whereas the efficiency and available THz bandwidth of LTG GaAs PCA when excited by 1.55 μm pulses are rather limited even after employing the contact geometry facilitating the plasmon enhanced below bandgap optical absorption.¹⁷

Recently we have proposed to use as a material for PCAs activated by 1.5 μm wavelength pulses epitaxial layers of a quaternary alloy (GaIn)(AsBi) grown on GaAs substrates.¹⁸ Indium incorporation into GaAs lattice moves the conduction band edge down with a rate of $\sim 15 \text{ meV}/\%\text{In}$.¹⁹ On the other hand, Bi-introduction affects both conduction and valence band edge energies. According to C. A. Broderick *et al.*,²⁰ the rates of change of these edges for low quantities of Bi in GaAs are equal to $\sim 28 \text{ meV}/\%\text{Bi}$ and $+ 53 \text{ meV}/\%\text{Bi}$, respectively. Vacuum level referred binding energies of deep impurities within a class of semiconducting compounds are nearly constant,²¹ one can expect, therefore, that by a proper selection of incorporated into GaAs lattice In and Bi contents, As_{Ga} level will always remain close to the middle of the energy bandgap of the so obtained quaternary alloy. Assuming linear dependences of the conduction and valence band edges on In and Bi parts in the quaternary compound Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}Bi_y, the condition for symmetric changes of the band edges relative to the bandgap center will be written as $x = 1.66y$. In Ref. 18 PCA fabricated from such quaternary material was used as THz detector activated by 1.5 μm pulses generated by femtosecond fiber laser. The aim of this letter is to demonstrate that a complete THz TDS system activated by femtosecond optical pulses at this wavelength can be constructed using (GaIn)(AsBi) antennas for both THz emitter and detector fabrication.

The (GaIn)(AsBi) structures for detectors and emitters were grown on semi-insulating (100) GaAs substrates in the molecular beam epitaxy (MBE) reactor SVT-A. The sources used in the MBE were metallic Ga, In, Bi, and As-valved cracker for As₂ production. The substrate temperature during the growth was 240°C as measured by a thermocouple, and the III to V group element ratio was approximately equal to 1.1. More details on growth conditions and parameters of (GaIn)(AsBi) layers can be found in Ref. 18. The layer composition and their relaxation level were determined from energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDX) and x-ray diffraction (XRD) measurements. Indium and bismuth concentrations in the layers were 12.5% and 8.5%, respectively; their ratio of 1.42 was close to its indicated above optimum value of 1.66. The layers had the relaxation level of $\sim 85\text{--}95\%$. (GaIn)(AsBi) layer used for THz emitter fabrication was 1.4 μm thick, whereas the layer used for fabricating THz detectors was 0.84 μm thick and was grown on a seven period AlAs/GaAs Bragg reflector (maximum reflectance at 1.53 μm) in order to increase the laser pulse absorption and to eliminate the effect of spurious optical reflections from the back side of the GaAs substrate. Figure 1 shows optical transmittance spectrum for the layer grown on the Bragg reflector and absorption spectrum measured on the thicker layer that was later used for THz emitter fabrication. The shapes of these spectra evidence that optical characteristics of the layers are close enough to optimal for the fabrication of THz PCAs operating with 1.55 μm laser pulses.

Electrical characteristics of the layers were determined from the Hall-effect measurement. Both layers had p-type conductivity, the resistivity was equal to 820 $\Omega\text{-cm}$, the hole concentration was $8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, and the hole mobility was 90 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Au contact line structures that were evaporated on the (GaIn)(AsBi) layer surfaces had the shape of a coplanar line with the linewidth of 20 μm and the distance between them of 50 μm . For THz detectors a Hertzian dipole type antenna with a 6 μm narrow gap was formed in the middle of the coplanar line structure. In order to increase

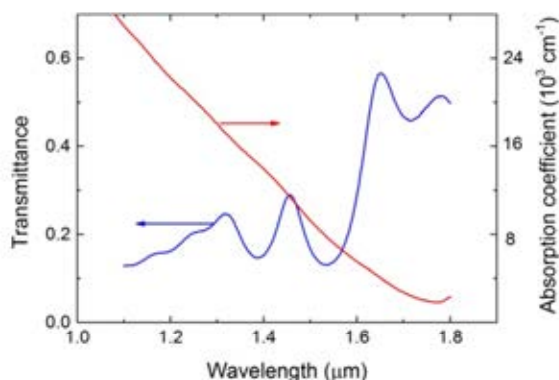


FIG. 1. Optical absorption and transmittance spectra measured at room temperature on (GaIn)(AsBi) layers used, respectively, for THz emitter and detector fabrication.

the dark resistivity of THz emitters, (GaIn)(AsBi) layer between the contact lines was mesa-etched everywhere except for $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ large photosensitive area. The dark resistance of the emitter antennas was larger than $1 \text{ M}\Omega$.

Carrier recombination properties in the layers were characterized by optical pump – THz probe measurement. This experimental set-up was based on the optical parametric oscillator (OPO) system PHAROS/ORPHEUS (Light Conversion Ltd.) generating tunable wavelength femtosecond optical pulses (150 fs duration, 200 kHz pulse repetition rate). THz probe pulses were generated and detected by PCAs fabricated from GaAsBi epitaxial layers (Teravil Ltd.) and activated by small parts of the 1030 nm wavelength Yb:KGW laser (PHAROS) beam. Figure 2 presents the results of this experiment. Optically induced THz absorption transients decay exponentially with a characteristic time of 0.85 ps for THz emitter material and of 0.7 ps for THz detector material, which, by taking into account the temporal resolution of the experiment of ~ 0.5 ps, means that electron lifetimes in both (GaIn)(AsBi) layers is much shorter than 1 ps. Measurements presented on Figure 2(a) were performed at two similar optical pump pulse wavelengths; a rather significant difference in the amplitude of both transients indicates that the material composition and the Bragg reflector design of the epitaxial structure used for THz detector fabrication are meeting planned expectations.

The performance of photoconductive THz components manufactured from (GaIn)(AsBi) epitaxial layers was investigated in a free-space THz TDS system based on femtosecond Er-doped fiber laser (Toptica) generating 1.55 μm wavelength, 100 fs duration, and 80 MHz repetition rate optical pulses. The generated THz radiation pulse and its Fourier spectrum are shown in Figure 3.

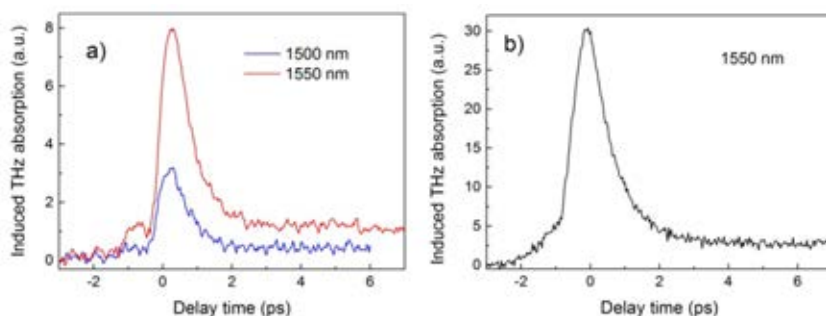


FIG. 2. Results of the optical pump – THz probe experiment for (GaIn)(AsBi) epitaxial layers used for fabrication of THz detectors (a) and THz emitters (b). Average optical pump beam power was equal to 37 mW in all measurements.

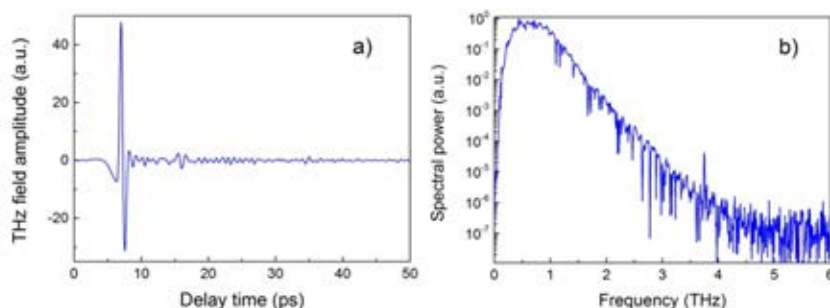


FIG. 3. THz transient (a) and its Fourier spectrum (b) for TDS system based on femtosecond Er: fiber laser and photoconductive components from (GaIn)(AsBi) epitaxial layers.

The measured THz pulse spectrum reaches frequencies close to 4.5 THz, its signal-to-noise ratio at 1 THz is larger than 65 dB, which presents a significant improvement as compared with a similar THz TDS system using p-InAs surface emitter for THz pulse generation (3.5 THz and 50 dB).¹⁸

Figure 4 presents generated THz pulse amplitude (peak-to-peak) as functions of the emitter (a) and detector (b) optical excitation levels. The emitter antenna was dc biased to 70 V in all measurements; the THz detector characteristics were measured with average optical power of 30 mW exciting THz emitter, when characterizing the emitter there was 20 mW average optical power in the beam impinging on the THz detector. Both characteristics evidence a rather early onset of the saturation: starting from ~10 mW for the emitter and from ~5 mW for the detector, which can indicate that photoexcited electron mobility in the bismide layers is rather high. Average power of the radiated THz signals as a function of the dc bias voltage was measured by a Golay cell (LOMO OAP-7) and presented in Figure 5. A rather late onset of THz emission at the voltages higher than 30 V observed on that Figure could be explained by the space-charge limited currents effect²² and the formation of a high electric field domain at the anode contact. This conclusion is additionally supported by the fact that THz pulse amplitudes are highest when the laser beam is focused in the vicinity of the anode. Optical-to-THz power conversion efficiency that can be determined from these data is equal to $1.25 \cdot 10^{-4}$, which is comparable with the best known pulsed THz sources.

In summary, we have grown epitaxial layers of quaternary (GaIn)(AsBi) alloy on GaAs substrates that contained 12.5%In and 8.5%Bi – a composition for which the position of the conduction and valence band edges has changed by the same amount leaving the charge state of deep levels in the middle of the energy band gap unchanged. The layers were photosensitive to 1.55 μm wavelength radiation, had relatively large resistivities, and subpicosecond carrier lifetimes – a set of material parameters necessary for fabrication of efficient ultrafast photoconductor devices. Photoconductive antennas made from these layers were used as THz emitters and detectors in a time-domain spectroscopy system activated by femtosecond Er-doped fiber laser pulses. The frequency

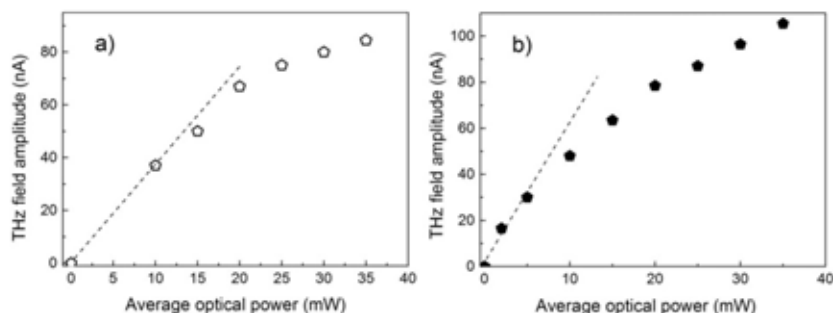


FIG. 4. THz field amplitude as a function of the average optical power incident on the emitter (a) and the detector (b).

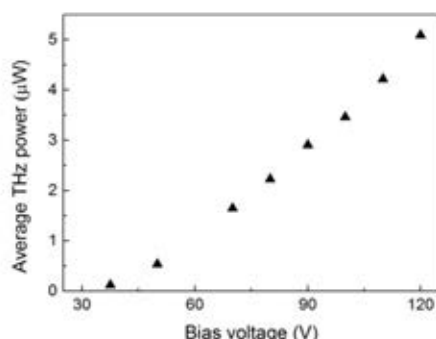


FIG. 5. Average THz power dependence on the bias voltage measured by the Golay cell on PCA emitter excited by average optical power of 40 mW.

limit of this system was 4.5 THz, its signal-to-noise ratio was equal to 65 dB – parameters comparable with typical values of much larger solid-state laser based systems.

This work is supported by Research Council of Lithuania (grant No. MIP-058/2014).

- ¹ M. Tonouchi, *Nat. Photonics* **1**, 97 (2007).
- ² Y. C. Shen, T. Lo, P. F. Taday, B. E. Cole, W. R. Tribe, and M. C. Kemp, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 241116 (2005).
- ³ A. G. Davies, A. D. Burnett, W. Fan, E. H. Linfield, and J. E. Cunningham, *Materials Today* **11**, 18 (2008).
- ⁴ K. Serita, S. Mizuno, H. Murakami, I. Kawayama, Y. Takahashi, M. Yoshimura, Y. Mori, J. Darmo, and M. Tonouchi, *Opt. Express* **20**, 12959 (2012).
- ⁵ Ch. Wiegand, M. Herrmann, S. Bachtler, J. Klier, D. Molter, J. Jonuscheit, and R. Beigang, *Opt. Express* **18**, 5595 (2010).
- ⁶ H. R. Park, X. Chen, N. C. Nguen, J. Peraire, and S. H. Oh, *ACS Photonics* **2**, 417 (2015).
- ⁷ K. Ajito, J. Y. Kim, Y. Ueno, H. I. Song, K. Ueda, W. Limwikrant, K. Yamamoto, and K. Morie, *J. Electrochem. Soc.* **161**, B171 (2014).
- ⁸ A. Krotkus, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 273001 (2010).
- ⁹ C. Baker, I. S. Gregory, W. R. Tribe, I. V. Bradley, M. J. Evans, M. Withers, P. F. Taday, V. P. Wallance, E. H. Linfield, A. G. Davies, and M. Missous, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4113 (2003).
- ¹⁰ V. Pačebutas, A. Bičiūnas, S. Balakauskas, A. Krotkus, G. Andriukaitis, D. Lorenc, A. Pugžlys, and A. Baltuška, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 031111 (2010).
- ¹¹ G. Pettinari, A. Patane, A. Polimeni, M. Capizzi, X. Lu, and T. Tiedje, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 092109 (2012).
- ¹² H. Kuenzel, J. Boettcher, R. Gibis, and G. Urmann, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1347 (1992).
- ¹³ A. Takazato, M. Kamakura, T. Matsui, J. Kitagawa, and Y. Kadoya, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 011102 (2007).
- ¹⁴ C. D. Wood, O. Hatem, J. E. Cunningham, E. H. Linfield, A. G. Davies, P. J. Cannard, M. J. Robertson, and D. G. Moodie, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 194104 (2010).
- ¹⁵ B. Sartorius, H. Roehle, H. Kuenzel, J. Boettcher, M. Schlak, D. Stanze, H. Venghaus, and M. Schell, *Opt. Express* **16**, 9565 (2008).
- ¹⁶ M. Tani, K. S. Lee, and X. C. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1396 (2000).
- ¹⁷ A. Jooshesh, V. Bahrami-Yekta, J. Zhang, T. Tiedje, T. E. Darcie, and R. Gordon, *Nano Lett.* **15**, 8306 (2015).
- ¹⁸ V. Pačebutas, A. Urbanowicz, P. Ciecina, S. Stanionytė, A. Bičiūnas, I. Nevinskas, and A. Krotkus, *Semicond. Sci. Technol.* **30**, 094012 (2015).
- ¹⁹ K.-H. Goetz, D. Bimberg, H. Jurgensen, J. Selders, A. V. Solomonov, G. F. Glinskii, and M. Razeghi, *J. Appl. Phys.* **54**, 4543 (1983).
- ²⁰ C. A. Broderick, M. Usman, S. J. Sweeney, and E. P. O'Reilly, *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 094011 (2012).
- ²¹ M. J. Caldas, A. Fazio, and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 671 (1984).
- ²² J. K. Luo, H. Thomas, D. V. Morgan, and D. Westwood, *J. Appl. Phys.* **79**, 3622 (1996).

3 publikacija / 3rd publication

Bismides: 2D structures and quantum dots

V. Pačebutas, R. Butkutė, B. Čechavičius, **S. Stanionytė**, E. Poizingytė,
M. Skapas, A. Selskis, A. Gežutis, A. Krotkus.
Journal of Physics D: Applied Physics **50** 364002 (2017)
DOI: 10.1088/1361-6463/aa7bdb

Perspausdinta su *Journal of Physics D: Applied Physics* leidimu.
© IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1088/1361-6463/aa7bdb

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1088/1361-6463/aa7bdb

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1088/1361-6463/aa7bdb

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1088/1361-6463/aa7bdb

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1088/1361-6463/aa7bdb

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1088/1361-6463/aa7bdb

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1088/1361-6463/aa7bdb

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1088/1361-6463/aa7bdb

4 publikacija (*priimtas rankraštis*) /
4th publication (*author's accepted manuscript*)

**Impact of thermal treatments on epitaxial $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ layers
luminescent properties**

S. Stanionytė, V. Pačebutas, B. Čechavičius, A. Bičiūnas, A. Geižutis,
V. Bukauskas, R. Butkutė, A. Krotkus.

Journal of Materials Science **53** 8339 (2018)

DOI: 10.1007/s10853-018-2145-3

Perspausdinta su *Journal of Materials Science* leidimu.
Reprinted with permission from *Journal of Materials Science*.

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1007/s10853-018-2145-3

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1007/s10853-018-2145-3

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1007/s10853-018-2145-3

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1007/s10853-018-2145-3

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1007/s10853-018-2145-3

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1007/s10853-018-2145-3

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1007/s10853-018-2145-3

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1007/s10853-018-2145-3

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1007/s10853-018-2145-3

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1007/s10853-018-2145-3

5 publikacija / 5th publication

Thick epitaxial GaAsBi layers for terahertz components: the role of growth conditions

S. Stanionytė, A. Vailionis, V. Bukauskas, S. Tumėnas, A. Bičiūnas, A. Arlauskas, R. Butkutė, A. Krotkus.

Lithuanian Journal of Physics **58** 126 (2018)

DOI: 10.3952/physics.v58i1.3658

Perspausdinta su *Lithuanian Journal of Physics* leidimu.
Reprinted with permission from *Lithuanian Journal of Physics*.

THICK EPITAXIAL GaAsBi LAYERS FOR TERAHERTZ COMPONENTS: THE ROLE OF GROWTH CONDITIONS

S. Stanionytė ^a, A. Vailionis ^b, S. Tumėnas ^a, A. Bičiūnas ^a, A. Arlauskas ^a, R. Butkutė ^a, and
A. Krotkus ^a

^a Department of Optoelectronics, Center for Physical Sciences and Technology, Saulėtekio 3, Vilnius, Lithuania

^b Geballe Laboratory for Advanced Materials, Stanford University, McCullough Bldg. 126A, CA94305, USA

Email: renata.butkute@ftmc.lt

Received 2018; revised 2018; accepted 2018

A series of 1.5 μm -thick epitaxial GaAsBi layers have been grown by molecular beam epitaxy on semi-insulating GaAs(100) substrates at temperatures ranging from 300 to 370°C. Complex studies were carried out with a focus to optimize the technological parameters for application of these layers in photoconductive THz components. The investigation of crystalline structure, layer morphology, optical properties, and characteristics of carrier dynamics was performed. Up to 12% of Bi incorporation has been confirmed by optical and structural analyses of GaAsBi layers grown at relatively low temperatures of about 300°C. The carrier lifetimes of these layers varied from 1 to 3 ps. Thick GaAsBi layers grown at higher than 350°C temperatures exhibited higher crystalline quality and longer carrier lifetimes reaching even tens of picoseconds. The Bi content in high-temperature-grown GaAsBi varied from 3 to 8% Bi.

Keywords: molecular beam epitaxy, GaAsBi, high resolution X-ray diffraction, atomic force microscopy, photoluminescence, THz spectroscopy

PACS: 81.15.Hi, 61.10.Nz, 78.55.Cr, 68.37.Ps, 81.07.St

1. Introduction

In the last decade a lot of attention has been paid to the development of THz photoconductors sensitive to wavelengths in the spectral range from 1 to 1.5 μm , because of the availability of more compact than the Ti-sapphire laser solid-state and fibre lasers operating in this spectral range [1]. The most popular material for photoconductive THz components is the so-called low-temperature-grown (LTG) epitaxial GaAs. Usually, these layers are deposited using molecular-beam-epitaxy (MBE) at substrate temperatures of about 200°C [2]. THz components manufactured from

LTG-GaAs are sensitive to 1 μm wavelength radiation only if they are not annealed or annealed at lower than 400°C temperature [3], however the efficiency of these components is rather low.

In [4] LTG-GaAsBi layers have been successfully used for fabrication of photoconductive THz frequency range components sensitive to long wavelength laser excitation. This ternary compound is attractive due to its unique properties such as the huge energy bandgap reduction by introducing Bi atoms to the arsenic site in the GaAs lattice and low energy bandgap sensitivity to temperature variation. It is known that in $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ with $x < 0.4\%$ of Bi the energy bandgap reduces by

about 88 meV, for compounds containing a larger amount of Bi this effect is lower and the energy bandgap reduces by 65 meV/% Bi. It was predicted that the optical absorption edge of bismide becomes equal to 1 μm when $x = 0.06$, and introducing 10% Bi the 1.5 μm wavelengths can be achieved [5]. Since Bi mainly affects the valence band states, the electron mobility in bismides is like in high-temperature-grown GaAs and exceeds 2000 cm^2/Vs [6]. On the other hand, the electron mobility is significantly larger than in LTG-GaAs. Moreover, the electron trapping times in GaAsBi can be precisely manipulated by thermal annealing of the layers. In contrast to LTG-GaAs, for which thermal annealing results in the increase of the electron trapping times, annealing of bismides at 600°C and higher temperature leads to the reduction of trapping times to values shorter than 1 ps [7]. THz time-domain-spectroscopy (TDS) systems using photoconductive components made of GaAsBi with 6% Bi and activated by Yb:KGW and Yb-doped fibre lasers, both emitting at 1030 nm wavelength, were already demonstrated in [8, 9], respectively. However, the yield of devices was quite low due to the poor crystalline quality of LTG-GaAsBi. For manufacturing of these components the bismide layers were grown in a solid-state MBE reactor using an As₂ molecular source. The structural characterization demonstrated inhomogeneous bismuth distribution. The surfaces of bismide layers were rough and had numerous Bi-droplets on the top.

In this article we present a systematic study of GaAsBi technological conditions with a focus to apply these layers in photoconductive THz components. The complex characterization performed for the determination of the influence of technological parameters on thick GaAsBi layers crystalline structure, morphology, surface roughness, optical properties, and characteristics of carrier dynamics is described.

2. Growth and structural characterization of thick GaAsBi layers

The GaAsBi layers were grown using the solid-source molecular beam epitaxy (MBE) SVT-A technique equipped with conventional Knudsen effusion cells for metallic Ga and Bi. To provide As₂ dimers as well for a highly controlled arsenic

flux supply, a two-temperature-zone valved-cracking source was used. The samples were deposited on semi-insulating GaAs substrates oriented in the (100) crystallographic plane. The substrate temperature was monitored by thermocouple readings with an accuracy of 1°C. Beam equivalent pressures (BEP) of Ga, As₂, and Bi were measured with the retractable ion gage. The cleaning of wafers and growth was *in situ* monitored by the reflection high energy electron diffraction (RHEED) system. Prior to the growth the native oxide was removed at 630°C temperature supplying a maximum arsenic flux. For smoothing of the surface the GaAs buffer layer was grown under standard conditions: at substrate temperature of 600°C and at arsenic over-pressure with a considerable As₂/Ga BEP ratio exceeding 10. The sufficient smoothing of the substrate was determined by the appearance of streaky reflexes of (2×4) surface reconstruction in a RHEED screen. The thickness of buffer layers varied from 100 to 200 nm for different samples. At high temperature and arsenic overpressure, Bi incorporation is negligible because bismuth atoms tend to segregate to the surface and act as surfactants. To enhance the Bi incorporation, growth temperatures as low as 300–400°C are used. Thus, after the buffer layer growth the process was interrupted for temperature reduction and stabilization of the BEP ratio As₂/Ga. The series of GaAsBi layers were grown at substrate temperatures ranging from 300 to 370°C. The (2×1) surface reconstructions observed from the beginning to the end on the RHEED pattern for high temperature grown GaAsBi allowed us to assume that the epitaxial growth was accomplished in a layer-by-layer mode. The significant diminishing of the electron diffraction pattern registered for GaAsBi layers grown at lower substrate temperatures and higher bismuth fluxes suggested the 3D growth process. The BEP ratio of As₂ and Ga varied from 1.033 to 1.090. In order to incorporate a larger bismuth content to the GaAs lattice, a metallic bismuth source was heated up to 500–540°C temperatures. The GaAsBi layer growth rate varied from 350 to 700 nm/h, and the thickness was 1500 nm. The technological parameters of characteristic GaAsBi layers' growth are presented in Table 1.

The crystalline structure and surface morphology of samples were characterized by high resolution X-ray diffraction (HR-XRD) and atomic force microscopy (AFM) measurements, using

Table 1. Main parameters of GaAsBi layers grown by MBE: d , thickness of layer; T_g , growth temperature; BEP, beam equivalent pressure ratio (As/Ga); T_{Bi} , bismuth source temperature; V , growth rate of bismide layer; Bi%, bismuth content evaluated from X-ray diffraction measurements; R_{ms} , surface roughness; τ_1 , carrier life times determined from terahertz spectroscopy of as-grown GaAsBi layer.

Sample	d , nm	T_g , °C	BEP (As/Ga)	T_{Bi} , °C	V , nm/h	Bi% (XRD)	R_{ms} , nm	τ_1 , ps
B266	1500	300	1.033	534	675	12	6.1	1
B770	1500	350	1.085	520	350	8	0.7	16
B771	1500	370	1.088	500	500	3.3	0.5	38

a SmartLab diffractometer (Rigaku, Japan) and a Dimension 3100 SPM system with a Nanoscope IVa controller (Veeco Instruments Inc., USA), respectively. The bismuth content in GaAsBi thick layers was evaluated from the measurements of rocking curves of the (400) reflex. The compressive strain relaxation was defined from reciprocal space maps (RSM) scanned for the (004) reflex and using grazing incident angle geometry for the (224) reflex. The AFM images were studied to evaluate the surface roughness of GaAsBi layers and to inspect the morphology in the case of metallic droplets.

The high resolution X-ray diffraction scan measured from (004) planes for the as-grown thick epitaxial GaAsBi layer (sample B266) is shown in Fig. 1(a). The main peak corresponds to the GaAs substrate, while the peak on the left is attributed to the compressively strained epitaxial GaAsBi layer. The separation of these two peaks corresponds to the mismatch between the GaAsBi layer and GaAs substrate lattices. Dynamical simulations of XRD scans made by assuming the absence of tetragonal distortion were used for determination of the layer composition. Evaluating Bi content, the Vegard's law was assumed, and the value for the GaBi lattice

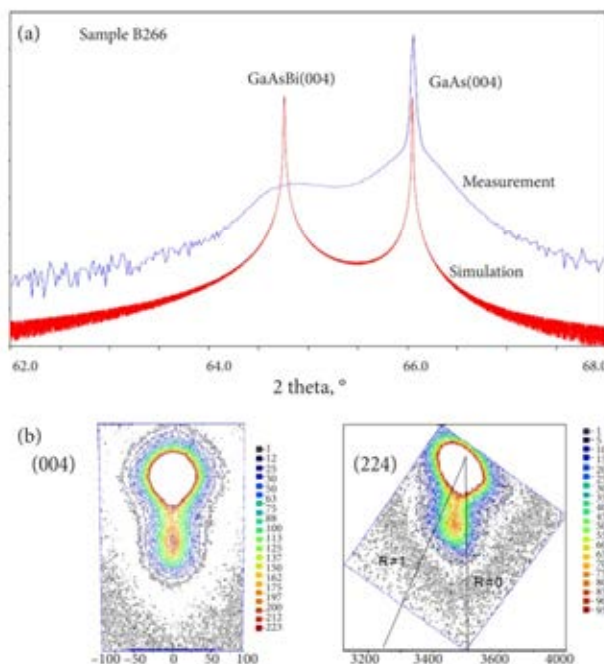


Fig. 1. High resolution X-ray diffraction scans of the 1500 nm-thick GaAsBi layer grown at 300°C temperature using the BEP ratio of As/Ga – 1.033. (a) presents the ω - 2θ scan showing the curves of measurement (blue online) and simulation (red online), (b) demonstrates the reciprocal space maps for (004) reflex on the left and (224) reflex on the right. The colour (online) scales exhibit the intensity. To highlight the GaAsBi peak, the intensity of GaAs substrate (400) and (224) reflexes in RSM was zoomed in.

constant of $6.33 \text{ \AA}$ was used [11]. The XRD curve of the as-grown GaAsBi was fitted yielding the GaAsBi composition of $x \sim 12\%$ for the sample grown at 300°C temperature. On the other hand, the rocking curve scan of the reflex (see Fig. 2) obtained for GaAsBi with 7% Bi (sample B770) and 3.3% Bi (sample B771) layers grown at relatively higher temperatures of about 350 and 370°C , respectively, demonstrated enhanced peak intensity and narrower full width at half maximum (FWHM) evidencing much higher crystalline quality. The double peak in Fig. 2(a) is attributed

to two GaAsBi layers containing the same Bi content, but differing in compressive strain relaxation levels. Investigation of the X-ray diffraction reciprocal space mapping (RSM) of reflexes (004) and using grazing incident angle geometry for (224), presented for sample B266 on Fig. 1(b), revealed that thick epitaxial GaAsBi layers are partially relaxed. In the case of sample B266 the relaxation reaches 50.7%. The evaluated relaxation level for thick GaAsBi layers grown in the whole range of temperatures varied from 40% in GaAsBi with 3.3% Bi to 51% in layers with 12% Bi.

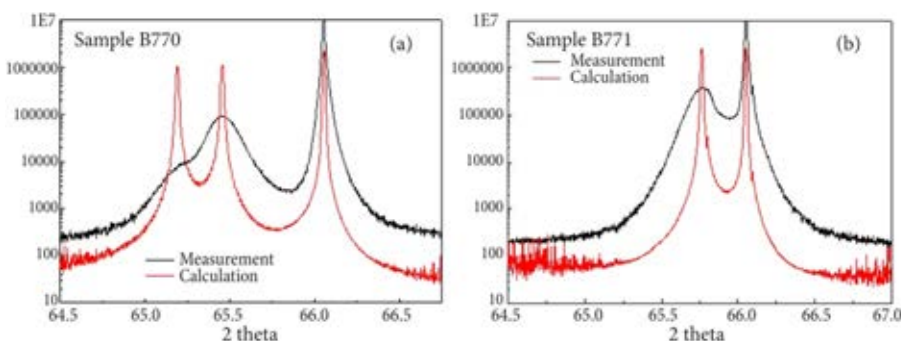


Fig. 2. HR-XRD ω - 2θ scan of the (004)-plane reflex measured for GaAsBi layers containing 7% Bi ((a), sample B770) and 3.3% Bi ((b), sample B771) grown at temperatures of about 350°C and 370°C , respectively.

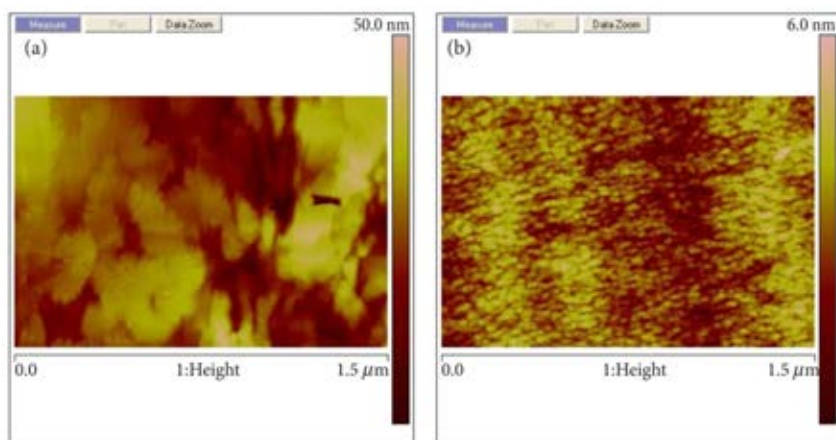


Fig. 3. AFM images of two investigated GaAsBi samples grown by molecular beam epitaxy at 300°C (a) and 350°C (b). $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ images are taken on the sample GaAsBi with 12% Bi (a) and GaAsBi with 7% Bi (b). The scale bar represents the peak-to-peak (from minimum to maximum) value.

Figure 3 shows the atomic force microscopy (AFM) images of two investigated GaAsBi samples grown at different substrate temperatures, 300°C ((a), sample B266) and 350°C ((b), sample B770). The image taken on the sample GaAsBi with 7% Bi reveals a quite smooth morphology. One can point out that the surfaces of both samples are free from the metallic droplets. However, the surface quality is critically sensitive to the layer growth conditions, especially to the substrate temperature, the BEP ratio of As₂ and Ga, and the growth rate. It is clearly seen from the images that the surface roughness of the thick GaAsBi layer deposited at 300°C with a higher growth rate and lower BEP As₂/Ga is almost by one order higher in comparison to the bismide layer grown at 350°C substrate temperature.

3. Optical characteristics

Several experimental techniques were employed for determination of the electron energy band structure parameters of the investigated GaAsBi layers. Optical absorption was used for measurement of the energy bandgaps, whereas the energy position of subsidiary, high effective mass conduction band valleys was found by terahertz emission spectroscopy [11]. The latter parameter is determining the THz photoconductor sensitivity at a short wavelength side of the laser spectrum. Figure 4 shows the optical absorption spectra measured on three GaAsBi layers with a different Bi composition. For direct gap semiconductors, the dependence of the squared absorption coef-

ficient on the photon energy gives a linear plot intersecting with the x axis at the energy bandgap value. In the case of our measurements on 1.5 μm thick GaAsBi layers, such a procedure could be applied successfully only for the samples with $x < 10\%$ Bi (see, e.g. graphs for layers B770 and B771 in Fig. 4). For larger Bi contents, no unambiguous intersection with the x axis was visible on the $(\alpha d)^2$ spectral dependences, possibly because of a limited sensitivity of the Ge detector in a long wavelength range.

The ϵ_{TX} is the energy position of subsidiary conduction band valleys in the GaAsBi material. The values for GaAsBi with a different Bi content were found from the THz excitation spectroscopy – an experiment where the amplitude of a THz pulse emitted by the surface of a semiconductor illuminated by a femtosecond laser pulse is measured as a function of the laser photon energy [12]. The excess energy of electrons excited in the conduction band increases with increasing the photon energy, thus leading to an enhancement of photoelectron velocity and a larger spatial separation between the electrons and holes. Dynamic polarization caused by this separation leads to the emission of the THz pulse; its amplitude increases with growing photon energy as long as the electron excess energy becomes larger than ϵ_{TX} and intense inter-valley scattering begins to impede the electron movement. Therefore, THz excitation spectra measured on GaAsBi layers with various Bi composition can be used for determining the inter-valley energy separation in the conduction

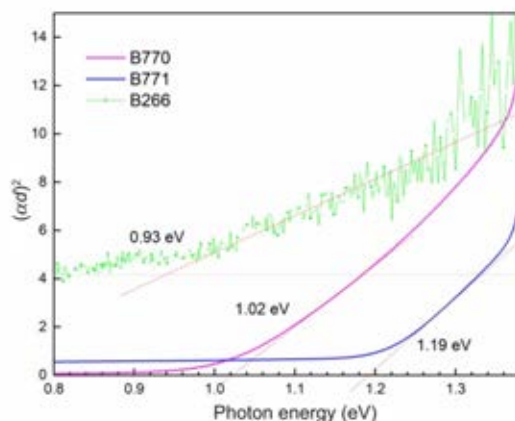


Fig. 4. Square of the absorption coefficient multiplied by the thickness of GaAsBi layers containing different Bi compositions as a function of photon energy measured at room temperature.

band. These spectra were measured by using 140 to 160 fs duration, 200 kHz repetition rate optical pulses generated by an amplified laser/optical parametric amplifier (OPA) system (PHAROS/ORPHEUS from *Light Conversion Ltd.*). The laser wavelength was tuneable in the range from 640 to 2600 nm. Clear maxima of the excited THz pulse spectra have been observed on the samples with a relatively low Bi content. Only a monotonous increase of the THz pulse amplitude was evidenced for the layers with the largest Bi content (>10%Bi), moreover, the THz emission efficiency in these layers is much lower than in the layers containing less bismuth. Hall effect measurements (not presented in this paper) show a significant increase of the hole concentration (up to 10^{17} cm^{-3} and more) with a simultaneous reduction of their mobility, therefore, the failure to observe inter-valley scattering from the THz excitation spectroscopy experiment on these layers does not necessarily indicate the direct-indirect bandgap transition at a large Bi content. The energy position of subsidiary conduction band valleys as well as the values of the energy bandgap versus the Bi content in GaAsBi layers is summarized in Fig. 5.

4. Electron dynamics

The electron trapping time is a critical parameter for materials used as substrates of THz photoconductive components. Carrier dynamics in

the GaAsBi layers was investigated by the optical pump–THz probe technique with a mode-locked Yb:KGW laser (1030 nm wavelength, pulse duration of 70 fs, and pulse repetition rate of 76 MHz) and photoconductive antennas manufactured from $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ that were used for THz pulse generation and detection. The dependence of the transient THz signal at its maximum amplitude was measured at different delays of the optical pump pulse with a temporal resolution of ~ 800 fs. At time delays where optical-pump and THz-probe pulses do not overlap, optically induced changes in the probe pulse amplitude will depend solely on sample's conductivity due to photoexcited current carriers [14, 15]. When the thickness of the conducting film is sufficiently smaller than the wavelength of THz radiation, this time-dependent change in the conductivity $\Delta\sigma(t)$ can be evaluated from the change in the THz electrical field amplitude $\Delta E(t)$ normalized to its incident value E_0 using the formula [14]

$$\sigma(t) = eN(t)\mu(t) = \frac{1+n}{Z_0 d} \left[\frac{1}{1 + \Delta E(t)/E_0} - 1 \right] \quad (1)$$

where N is the electron density, μ is the mobility, n is the refractive index of the substrate, d is the optical absorption length, and Z_0 is the free-space impedance. When $\Delta E(t)/E_0 \ll 1$, relation (1) becomes linear and the conductivity dynamics can be directly determined from the measurements

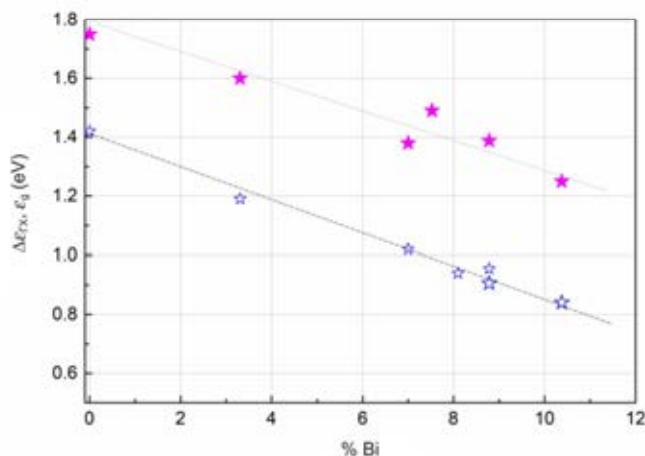


Fig. 5. The energy position of subsidiary conduction band valleys ϵ_{tx} shown by magenta (online) filled star symbols and energy bandgap ϵ_g marked by the dependence of blue (online) open star symbols on the Bi content in thick GaAsBi layers.

of the optically excited THz pulse transmittance transients. As the electrons are more mobile than the holes, optically induced changes of THz transmittance are usually interpreted in terms of the electron characteristics. The electron trapping time is found from the exponential decay of the THz transient, whereas the amplitude of this transient at its maximum is approximately proportional to the electron mobility.

Typical results of the optical pump–THz probe measurement of GaAsBi (sample B266) are presented in Fig. 6. The carrier lifetime was extracted from the fitted curve (see the equation in the inset). It must be noted that electron trapping times τ were the shortest for GaAsBi grown at a lower temperature of about 300°C, τ of GaAsBi with the largest 12% Bi content was 0.95 ps, which is close to the temporal resolution of the measurement. The lifetime values obtained for thick GaAsBi layers grown at higher than 350°C temperatures reached tens of picoseconds (see Table 1). The clear correlation between the trapping time and the amplitude of the optically induced THz absorbance, related to the electron mobility (not presented in this paper), evidences that both

carrier scattering and their mobility are affected by the same defects, whose density depends more on the layer growth conditions than on its composition.

Conclusions

A series of thick epitaxial GaAsBi layers were grown by molecular beam epitaxy on semi-insulating GaAs (100). The growth temperatures were kept in a range of 300–370°C. The growth rate varied from 350 to 750 nm/h, and the thickness of GaAsBi layers was 1500 nm. The Bi content in GaAsBi layers was evaluated from rocking curves measured on the (004) reflex and varied from 3.3 to 12%. The thick GaAsBi layers grown at higher than 350°C temperatures demonstrated a higher crystalline quality. The carrier dynamics measurements performed using an optical pump–THz probe method showed that the lifetimes of GaAsBi layers grown at lower temperatures varied from 1 to 3 ps, while the bismides deposited at higher than 350°C temperatures exhibited longer lifetimes of about few tens of picoseconds. These achievements display the prospective applications of thick epitaxial

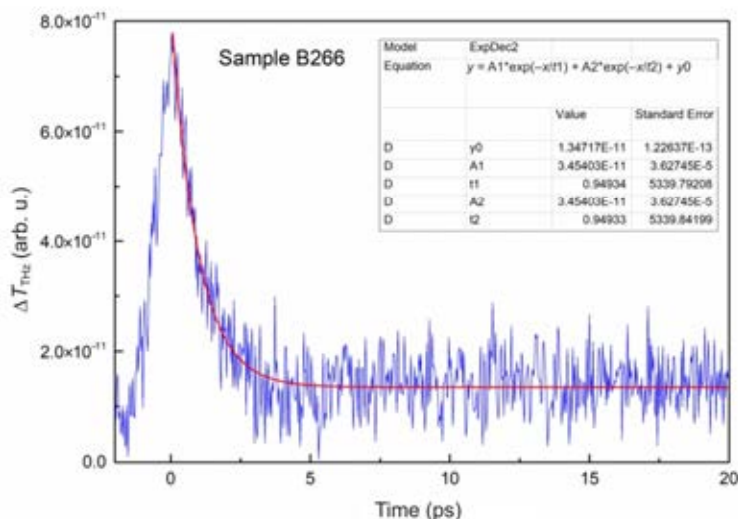


Fig. 6. The optical pump–THz probe carrier dynamic obtained for low-temperature-grown GaAsBi with 12% of Bi. The blue (online) curve presents the data of measurement; the red (online) curve was calculated using the equation shown in the inset of the figure. The carrier lifetime was extracted as the parameter from the fitting curve.

GaAsBi layers in photoconductive THz components, detectors and emitters.

Acknowledgements

This work was partially supported by the Research Council of Lithuania under Grant No. 09.3.3-LMT-K-712-02-0149.

References

- [1] A. Krotkus, Semiconductors for terahertz photonics applications, *J. Phys. D* **43**(27), 273001 (2010), <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/27/273001>
- [2] F.W. Smith, H.Q. Le, V. Diadiuk, M.A. Hollis, A.R. Calawa, S. Gupta, M. Frankel, D.R. Dykaar, G.A. Mourou, and T.Y. Hsiang, Picosecond GaAs-based photoconductive optoelectronic detectors, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 890 (1989), <https://doi.org/10.1063/1.100800>
- [3] A. Biciunas, J. Adamonis, and A. Krotkus, Terahertz time-domain-spectroscopy system using a 1 micron wavelength laser and photoconductive components made from low-temperature-grown GaAs, *J. Infrared Millim. Terahertz Waves* **33**(2), 183–191 (2012), <https://doi.org/10.1007/s10762-011-9857-7>
- [4] K. Bertulis, A. Krotkus, G. Aleksejenko, V. Pacebutas, R. Adomavičius, G. Molis, and S. Marcinkevicius, GaBiAs: A material for optoelectronic terahertz devices, *Appl. Phys. Lett.* **88**(20), 201112 (2006), <https://doi.org/10.1063/1.2205180>
- [5] V. Pacebutas, K. Bertulis, G. Aleksejenko, and A. Krotkus, Molecular-beam-epitaxy grown GaBiAs for terahertz optoelectronic applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **20**, 363–366 (2009), <https://doi.org/10.1007/s10854-008-9625-1>
- [6] D.G. Cooke, F.A. Hegmann, E.C. Young, and T. Tiedje, Electron mobility in dilute GaAs bismide and nitride alloys measured by time-resolved terahertz spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* **89**(12), 122103 (2006), <https://doi.org/10.1063/1.2349314>
- [7] B. Čechavičius, R. Adomavičius, A. Koroliov, and A. Krotkus, Thermal annealing effect on photoexcited carrier dynamics in GaBi_{1-x}As_x, *Semicond. Sci. Technol.* **26**(8), 085033 (2011), <https://doi.org/10.1088/0268-1242/26/8/085033>
- [8] V. Pacebutas, A. Biciunas, K. Bertulis, and A. Krotkus, Optoelectronic terahertz radiation system based on femtosecond 1 μ m laser pulses and GaBiAs detector, *Electron. Lett.* **44**(19), 1154 (2008), <https://doi.org/10.1049/el:20081630>
- [9] V. Pacebutas, A. Biciunas, S. Balakauskas, A. Krotkus, G. Andriukaitis, D. Lorenc, A. Pugzlys, and A. Baltuska, Terahertz time-domain-spectroscopy system based on femtosecond Yb:fibre laser and GaBiAs photoconducting components, *Appl. Phys. Lett.* **97**(3), 031111 (2010), <https://doi.org/10.1063/1.3458826>
- [10] R. Butkutė, V. Pačebutas, B. Čechavičius, R. Adomavičius, A. Koroliov, and A. Krotkus, Thermal annealing effect on the properties of GaBiAs, *Phys. Status Solidi C* **9**, 1614 (2012), <https://doi.org/10.1002/pssc.201100700>
- [11] S. Tixier, M. Adamczyk, T. Tiedje, S. Francoeur, A. Mascarenhas, P. Wei, and F. Schiettekatte, Molecular beam epitaxy growth of GaAs_{1-x}Bi_x, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2245 (2003), <https://doi.org/10.1063/1.1565499>
- [12] A. Arlauskas and A. Krotkus, THz excitation spectra of AlInBV semiconductors, *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 115015 (2012), <https://doi.org/10.1088/0268-1242/27/11/115015>
- [13] V. Pačebutas, K. Bertulis, L. Dapkus, G. Aleksejenko, A. Krotkus, K.M. Yu, and W. Walukiewicz, Characterization of low-temperature molecular-beam-epitaxy grown GaBiAs layers, *Semicond. Sci. Technol.* **22**, 819 (2007), <https://doi.org/10.1088/0268-1242/22/7/026>
- [14] M.C. Beard, G.M. Turner, and C.A. Schmuttenmaer, Transient photoconductivity in GaAs as measured by time-resolved terahertz spectroscopy, *Phys. Rev. B* **62**, 15764 (2000), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.15764>
- [15] K.P.H. Lui and F.A. Hegmann, Ultrafast carrier relaxation in radiation-damaged silicon on sapphire studied by optical-pump-terahertz-probe experiments, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3478 (2001), <https://doi.org/10.1063/1.1375841>

**STORIEJI EPITAKSINIAI GaAsBi SLUOKSNIAI TERAHERCINIAMS
KOMPONENTAMS: AUGINIMO SĄLYGŲ SVARBA SLUOKSNIŲ SAVYBĖMS**S. Stanionytė ^a, A. Vailionis ^b, S. Tumėnas ^a, A. Bičiūnas ^a, A. Arlauskas ^a, R. Butkutė ^a, A. Krotkus ^a^a Fizinių ir technologijos mokslų centras, Vilnius, Lietuva^b Gebalė pažangiųjų medžiagų laboratorija, Stanfordo universitetas, JAV**Santrauka**

1,5 μm storio epitaksiniai GaAsBi sluoksniai buvo auginti molekulių pluošto epitaksijos būdu ant puslaidininkių GaAs (100) padėklų esant 300–370°C temperatūroms. Technologinių parametrų optimizavimas buvo vykdomas turint tikslą storus GaAsBi sluoksnius taikyti teraherciniuose komponentuose – detektoriuose ir emiteriuose. Atlikti kompleksiniai kristalinės sandaros, paviršiaus morfologijos, optinių savybių ir krūvininkų gyvavimo trukmių tyrimai atskleidė, kad auginant sluoksnius šiame temperatūrų intervale GaAs gardeleje

galima pakeisti nuo 3,3 iki 12,0 % arseno atomų bismuto atomais. Įvedus iki 12,0 % bismuto draustinių energijų tarpas susiaurėjo nuo 1,42 iki 0,93 eV. Žemose temperatūrose (300°C) užauginti GaAsBi sluoksniai pasižymėjo 1–3 ps krūvininkų gyvavimo trukmėmis, o bismidai, auginti 350°C ir aukštesnėse temperatūrose, buvo tvarkingesnės kristalinės sandaros, jų gyvavimo laikas siekė net dešimtis pikosekundžių. Pasięti rezultatai rodo, kad storieji GaAsBi sluoksniai gali būti naudojami terahercinių detektorių ir emiterių gamyboje.

6 publikacija / 6th publication

Terahertz excitation spectra of GaAsBi alloys

V. Pačebutas, **S. Stanionytė**, A. Arlauskas, R. Norkus, R. Butkutė,
A. Geižutis, B. Čechavičius, A. Krotkus.

Journal of Physics D: Applied Physics **58** 126 (2018)

DOI: 10.1088/1361-6463/aadb11

Perspausdinta su *Journal of Physics D: Applied Physics* leidimu.
© IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1088/1361-6463/aadb11

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1088/1361-6463/aadb11

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1088/1361-6463/aadb11

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1088/1361-6463/aadb11

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1088/1361-6463/aadb11

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1088/1361-6463/aadb11

Puslapis pasiekiamas tik spausdintinėje versijoje /
Page available only in a print version

DOI: 10.1088/1361-6463/aadb11

Vilniaus universiteto leidykla
Universiteto g. 1, LT-01513 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt,
www.leidykla.vu.lt
Tiražas 20 egz.