

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

На правах рукописи

Ушанов Виталий Игоревич

**Оптические свойства метаматериалов и структур на основе  
AlGaAs/AsSb**

01.04.10 – физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
д.ф.-м.н. Чалдышев Владимир Викторович

Санкт-Петербург — 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>4</b>
<b>Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>10</b>
1.1. Оптические свойства объёмных материалов GaAs и AlGaAs .....	10
1.1.1. Моделирование дисперсионных соотношений для оптических констант .....	10
1.1.2. Экспериментальные исследования законов дисперсии $n(\omega)$ и $\varepsilon(\omega)$ .....	14
1.1.3. Оптическое поглощение в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах .....	15
1.2. Оптические свойства квантовых ям GaAs-AlGaAs .....	18
1.2.1. Оптические свойства экситонов в квантовых ямах .....	18
1.2.2. Резонансные брэгговские структуры с квантовыми ямами .....	24
1.3. Оптические свойства металлических нановключений в полупроводниковой матрице ..	29
1.3.1. Приближение эффективной среды .....	30
1.3.2. Оптическая экстинкция в металло-полупроводниковых материалах.....	32
1.3.3. Нановключения As и AsSb в GaAs .....	35
1.4. Формирование нановключений As и AsSb в эпитаксиальных слоях GaAs .....	36
1.4.1. Формирование избыточного As в пленках GaAs. Влияние легирования .....	37
1.4.2. Влияние термообработки на структуру и свойства слоев низкотемпературного GaAs. Формирование нановключений .....	39
1.4.3. Разработка микроструктуры композитного материала. Квазидвумерные слои нановключений As .....	41
1.4.4. Модификация структуры нановключений .....	44
1.5. Заключение .....	47
<b>Глава 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ .....</b>	<b>49</b>
2.1. Исследуемые наноструктуры .....	49
2.1.1. Неупорядоченные системы нановключений As и AsSb в $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ .....	50
2.1.2. Периодические системы нановключений AsSb в $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ .....	53
2.1.3. Периодические системы квантовых ям $GaAs_{0.975}P_{0.025}-Al_{0.3}Ga_{0.7}As_{0.975}P_{0.025}$ , содержащих массивы нановключений AsSbP .....	54
2.2. Методика эксперимента .....	59
2.2.1. Спектроскопия оптического отражения и пропускания .....	59
2.2.2. Оптическая модуляционная спектроскопия электроотражения .....	61
2.2.2.1. Экспериментальная установка .....	62
2.2.2.2. Анализ формы спектральных линий .....	62
2.3. Методики численного расчета .....	65

2.3.1. Диэлектрическая проницаемость объемного материала AlGaAs .....	65
2.3.2. Метод матриц переноса .....	69
2.4. Выводы .....	72
<b>Глава 3. ОПТИЧЕСКАЯ ЭКСТИНКЦИЯ В НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ СИСТЕМЕ AsSb-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As .....</b>	<b>73</b>
3.1. Оптическое отражение в неупорядоченных системах As и AsSb в Al <sub>0.3</sub> Ga <sub>0.7</sub> As .....	73
3.2. Оптическое поглощение в неупорядоченных системах As и AsSb в Al <sub>0.3</sub> Ga <sub>0.7</sub> As .....	77
3.3. Моделирование спектров оптической экстинкции в неупорядоченной системе AsSb-Al <sub>0.3</sub> Ga <sub>0.7</sub> As .....	80
3.4. Выводы .....	84
<b>Глава 4. РЕЗОНАНСНОЕ ОПТИЧЕСКОЕ ОТРАЖЕНИЕ ОТ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ СЛОЕВ AsSb-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As .....</b>	<b>87</b>
4.1. Экспериментальное исследование отражения света от периодических систем 12 и 24 слоев AsSb-Al <sub>0.3</sub> Ga <sub>0.7</sub> As .....	87
4.2. Численное моделирование спектров оптического отражения от систем 12 и 24 слоев AsSb-Al <sub>0.3</sub> Ga <sub>0.7</sub> As .....	91
4.2.1. Модель взаимодействия света со слоем металлических наночастиц .....	91
4.2.2. Расчет спектров оптического отражения .....	93
4.3. Выводы .....	97
<b>Глава 5. ОПТИЧЕСКОЕ ЭЛЕКТРООТРАЖЕНИЕ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ КВАНТОВЫХ ЯМ GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub>-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub>, δ-ЛЕГИРОВАННЫХ Sb И P .....</b>	<b>99</b>
5.1. Экспериментальное исследование электроотражения света в нестехиометрических квантовых ямах LTG-(GaAs <sub>0.975</sub> P <sub>0.025</sub> -Al <sub>0.3</sub> Ga <sub>0.7</sub> As <sub>0.975</sub> P <sub>0.025</sub> ) .....	100
5.2. Влияние δ-легирования Sb и P на диффузионное размытие квантовых ям GaAs <sub>0.975</sub> P <sub>0.025</sub> -Al <sub>0.3</sub> Ga <sub>0.7</sub> As <sub>0.975</sub> P <sub>0.025</sub> в процессе высокотемпературных отжига .....	102
5.3. Моделирование спектров оптического электроотражения .....	110
5.4. Температурная зависимость ширины экситонной линии $e1hh1$ .....	115
5.5. Выводы .....	121
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>123</b>
<b>ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>	<b>126</b>
<b>ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ .....</b>	<b>129</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>130</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы

Наноплазмоника, представляющая одно из основных направлений нанофотоники, исследует оптические свойства металлических наноструктур и наночастиц, характеризующихся собственными возбуждениями электронной плазмы. При этом взаимодействие света с наноразмерными объектами приводит к возникновению ряда интересных явлений, к примеру, локализации и усилению оптических полей на субволновых масштабах, которые оказываются возможны за счет взаимодействия световой волны с поверхностными электромагнитными модами на металло-диэлектрических интерфейсах (поверхностными плазмонами) [1]. В последние годы исследования в области плазмоники направлены на разработку эффективно преобразующих компоненты ближнего и дальнего поля плазмонных волноводов и оптических антенн, применяемых в оптоэлектронике, а также различных методов сенсорики, например, поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии, используемой в биомедицине [1].

Развитие наноплазмоники сопряжено с разработкой новых метаматериалов – композиционных материалов, свойства которых обусловлены коллективными эффектами и взаимодействием света с составляющими их элементами, размеры которых существенно меньше длины волны излучения. Примером метаматериала может служить полупроводниковая или диэлектрическая среда, содержащая нановключения металлической фазы, которые существенно модифицируют ее диэлектрические и оптические свойства. Наночастицы могут располагаться в окружающей матрице хаотически или образовывать пространственно упорядоченные структуры. В качестве основы для таких композитных плазмонных наноструктур могут применяться полупроводниковые твердые растворы GaAs или AlGaAs, широко используемые в современных оптоэлектронных приложениях. Непосредственное формирование метаматериала, при этом, оказывается возможным за счет использования промышленной технологии молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Данная технология при относительно низких температурах (200 – 300 °C по сравнению с традиционно используемыми 500 – 600 °C) в условиях высокого избытка атомов As являлась предметом интенсивных исследований [2, 3] и показала, что выращенные таким образом материалы LTG-GaAs (low-temperature-grown) обладают рядом интересных свойств. Данные эпитаксиальные слои содержат сверхстехиометрический (избыточный) мышьяк [3-5], который захватывается в растущий слой, образуя антиструктурные дефекты, преимущественно в виде атомов замещения  $As_{Ga}$ , концентрация которых значительно

превосходит равновесные значения и может достигать 2 ат. % [6]. Послеростовая термообработка при высокой температуре приводит к существенному понижению степени нестехиометричности материала и за счет термоактивационных процессов диффузии и самоорганизации в метастабильной среде происходит формирование преципитатов полуметаллического As нанометровых размеров [2, 3, 7-9]. При этом полупроводниковая матрица приобретает высокое кристаллическое качество, соответствующее стандартным режимам роста и формирования эпитаксиальной наноструктуры. Дополнительное легирование растущего слоя изовалентными примесями V группы, например, Sb и P обеспечивает изменение атомной структуры и размеров формирующихся нановключений [10-13], позволяя, соответственно, управлять оптическими свойствами композиционной среды. Пространственное конфигурирование распределения наночастиц может быть достигнуто при использовании модулированного легирования эпитаксиальной пленки, которое заключается в формировании тонких  $\delta$ -слоев, служащих прекурсорами для преципитации металлических нановключений в процессе высокотемпературного отжига [14].

Одной из ключевых и перспективных особенностей наноструктур на основе LTG-GaAs являются ультракороткие времена рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда ( $< 1$  пс) [15-17]. При этом в нестехиометрическом случае в отсутствие металлических нановключений и дополнительного легирования донорами и акцепторами, основными центрами рекомбинации выступают антиструктурные дефекты  $As_{Ga}^+$  и  $V_{Ga}^{3-}$ , эффективно захватывающие неравновесные электроны и дырки, соответственно [18]. В процессе отжига концентрация данных дефектов значительно уменьшается, однако, время жизни носителей сохраняется по-прежнему малым, вследствие смены доминирующего механизма рекомбинации [17, 18]. Вероятными центрами рекомбинации в отожженном материале выступают металлические нановключения. Ультракороткие времена релаксации оптических свойств делают метаматериалы на основе LTG-GaAs и LTG-AlGaAs привлекательными для использования в быстродействующей опто- и наноэлектронике для создания приемников инфракрасного излучения, оптических переключателей и других устройств, работающих в терагерцовом диапазоне частот.

### **Цели и задачи исследования**

**Целью** данной работы являлось исследование взаимодействия света с новыми металло-полупроводниковыми метаматериалами и структурами на основе полупроводниковой матрицы  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ , содержащей массивы металлических нановключений As и AsSb, а также системами квантовых ям  $GaAs_{0.975}P_{0.025}-Al_{0.3}Ga_{0.7}As_{0.975}P_{0.025}$  с металлическими нановключениями AsSbP.

Для этого были решены следующие **задачи**:

1. исследование особенностей отражения и экстинкции света в неупорядоченных системах металлических наночастиц As и AsSb в окне прозрачности полупроводниковой матрицы  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ ;

2. изучение оптического отражения от брэгговской системы слоев нановключений AsSb в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  в условиях формирования резонансной оптической моды, связывающей индивидуальные электронные возбуждения в нановключениях AsSb;

3. исследование оптического отклика экситонных состояний в квантовых ямах  $\text{GaAs}_{0.975}\text{P}_{0.025}-\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.975}\text{P}_{0.025}$ ,  $\delta$ -легированных примесями Sb и P, в нестехиометрическом случае, а также после формирования нановключений AsSbP. Анализ влияния легирования эпитаксиального слоя элементами V группы на диффузионное размытие квантовых ям в процессе высокотемпературных отжигов.

**Научная новизна** полученных результатов обусловлена тем, что в ходе работы впервые:

1. показано, что неупорядоченная система нановключений AsSb вызывает экстинкцию света в окне оптической прозрачности матрицы  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , обусловленную поглощением и рассеянием света плазмонными возбуждениями в AsSb, тогда как система наночастиц As не оказывает существенного влияния на оптические свойства композитной среды;

2. показано, что периодическая последовательность слоев металлических наночастиц AsSb в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  вызывает резонансное оптическое отражение за счет брэгговской дифракции света в системе плазмонных слоев;

3. исследованы и проанализированы особенности оптического отклика экситонных состояний в периодической системе квантовых ям  $\text{GaAs}_{0.975}\text{P}_{0.025}-\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.975}\text{P}_{0.025}$  в нестехиометрическом случае, а также после формирования систем нановключений AsSbP;

4. показано, что  $\delta$ -легирование изовалентными примесями Sb и P упорядоченной системы квантовых ям  $\text{GaAs}_{0.975}\text{P}_{0.025}-\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.975}\text{P}_{0.025}$  обеспечивает подавление процессов взаимодиффузии в катионной подрешетке GaAs, ответственных за нарушение морфологии эпитаксиальных интерфейсов и деградацию экситонного отклика в системе квантовых ям.

### **Практическая значимость работы**

Исследуемые металло-полупроводниковые метаматериалы на основе GaAs и AlGaAs представляют большой интерес для приборных приложений, поскольку демонстрируют усиленное взаимодействие света с веществом за счет собственных электронных возбуждений в системе металлических наночастиц. Технология роста таких композитных наноструктур

полностью совместима с промышленной технологией молекулярно-лучевой эпитаксии, но дополнительно обеспечивает ультракороткие времена релаксации оптических характеристик, что делает такие метаматериалы перспективными для быстродействующих приборных приложений. Режимы легирования, используемые в процессе низкотемпературного роста, обеспечивают подавление процессов диффузионной деградации оптических свойств при последующих термообработках и позволяют сформировать класс температурно-стабильных наноструктур с квантовыми ямами.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Неупорядоченная система металлических нановключений AsSb вызывает экстинкцию света в окне оптической прозрачности полупроводниковой матрицы  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ . Эта экстинкция согласуется с расчетной для плазмонного резонанса Фрелиха в системе нановключений AsSb в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ .  
При объемной доле нановключений 0.5% коэффициент оптической экстинкции достигает  $0.7 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Спектр оптической экстинкции соответствует резонансу Фрелиха с энергией 2.26 эВ и полной шириной на половине высоты 1.58 эВ.
2. В периодической системе квазидвумерных слоев плазмонных нановключений AsSb в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  при выполнении условия брэгговской дифракции света в области резонанса Фрелиха возникает резонансная оптическая мода.  
В спектре нормального оптического отражения от системы 24 слоев AsSb с периодом 110 нм наблюдается резонансный пик с энергией 1.60 эВ и амплитудой, достигающей 31% при объемной доле нановключений AsSb 0.5%.
3. Стабильность экситонного отклика в системе нестехиометрических квантовых ям  $\text{GaAs}_{0.975}\text{P}_{0.025}\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.975}\text{P}_{0.025}$  при термообработках свидетельствует о подавлении взаимодиффузии атомов Al-Ga в процессе формирования нановключений AsSbP и сохранении морфологии эпитаксиальных интерфейсов.  
Эффективный коэффициент взаимодиффузии атомов Al-Ga составляет  $(8.9 \pm 1) \times 10^{-19} \text{ см}^2/\text{с}$  для квантовых ям, выращенных при температуре 200 °С и отожженных при 750 °С.
4. Экситонный резонанс в нестехиометрических квантовых ямах  $\text{GaAs}_{0.975}\text{P}_{0.025}\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.975}\text{P}_{0.025}$  до отжига является преимущественно однородно уширенным (2.49 мэВ при 6 К) вследствие ультракороткого времени рекомбинации носителей заряда ( $\sim 264$  фс). Формирование системы нановключений AsSbP вызывает увеличение ширины экситонной линии за счет появления неоднородного вклада вследствие локальных флуктуаций ширины квантовых ям вблизи преципитатов AsSbP.

**Степень достоверности** полученных результатов обусловлена использованием квалифицированными специалистами отработанной промышленной технологии роста исследуемых наноструктур, применением современных экспериментальных и расчетных методов исследования, воспроизводимостью экспериментальных данных, а также сопоставлением результатов исследований с соответствующими данными из работ других авторов.

### **Апробация работы**

По основным результатам текущего диссертационного исследования были сделаны доклады на всероссийских и международных конференциях: 2012 Materials Research Society Fall Meeting. Symposium CC: Optically Active Nanostructures (Boston, USA, 2012), XI Российская конференция по физике полупроводников (Санкт-Петербург, 2013), Российская молодёжная конференция по физике и астрономии "Физика.СПб" (Санкт-Петербург, 2013), 15-ая всероссийская молодёжная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2013), XLII научно-практическая конференция с международным участием «НЕДЕЛЯ НАУКИ СПбГПУ» (Санкт-Петербург, 2013), 2013 Materials Research Society Fall Meeting. Symposium L: Photonic and Plasmonic Materials for Enhanced Optoelectronic Performance (Boston, USA, 2013), VIII Международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики 2014» (Санкт-Петербург, 2014), Российская молодёжная конференция по физике и астрономии "Физика.СПб" (Санкт-Петербург, 2014), 2014 Materials Research Society Fall Meeting. Symposium L: Optical Metamaterials and Novel Optical Phenomena Based on Nanofabricated Structures (Boston, USA, 2014), Школа-конференция с международным участием "Saint-Petersburg OPEN 2015" (Санкт-Петербург, 2015), XII Российская конференция по физике полупроводников (Звенигород, 2015), XI Международная конференция молодых учёных и специалистов «Оптика 2015» (Санкт-Петербург, 2015), 17-ая Всероссийская молодёжная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2015), XIX Symposium "Nanophysics & Nanoelectronics" (Nizhny Novgorod, Russia, 2015), 2015 Materials Research Society Fall Meeting. Symposium HH: Optical Metamaterials—From New Plasmonic Materials to Metasurface (Boston, USA, 2015), 23rd International symposium "Nanostructures. Physics and Technology" (Saint-Petersburg, Russia, 2015), XX Symposium "Nanophysics & Nanoelectronics", (Nizhny Novgorod, Russia, 2016), 38th Progress in Electromagnetics Research Symposium (PIERS), (Saint-Petersburg, Russia, 2017), 25th International Symposium "Nanostructures physics and technology", (Saint-Petersburg, Russia, 2017), XIII Российская конференция по физике полупроводников (Екатеринбург, 2017), X международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики-



2018» (Санкт-Петербург, 2018), International conference “Frontiers of 21st century physics and Ioffe Institute”, (Saint-Petersburg, Russia, 2018), XIV Российская конференция по физике полупроводников (Новосибирск, 2019).

**Личный вклад** автора в работу заключался в участии в постановке целей и задач; проектировании и сборке экспериментальных установок и проведении исследований в рамках спектроскопии оптического отражения и пропускания, фотолюминесценции, модуляционного электроотражения света; анализе, интерпретации и моделировании полученных данных; написании статей и тезисов к конференциям; выступлении с устными и стендовыми докладами на конференциях.

### **Публикации**

По результатам диссертационного исследования опубликовано 7 работ в рецензируемых журналах, индексируемых Scopus и Web of Science и входящих в перечень ВАК, а также 22 тезиса докладов, представленных на российских и международных конференциях. Полный список публикаций представлен в конце работы.

### **Объем и структура работы**

Диссертационное исследование состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 143 страницы с 51 рисунком и 3 таблицами. Список литературы содержит 218 наименований.

## Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1. Оптические свойства объёмных материалов GaAs и AlGaAs

Полупроводниковые материалы GaAs и AlGaAs, а также гетероструктуры на их основе обладают большим потенциалом для реализации приборов высокоскоростной опто- и наноэлектроники, поскольку обладают малым значением параметра рассогласования кристаллических решеток ( $\sim 0.15\%$  при 300 K) и, как следствие, незначительной концентрацией нежелательных поверхностных состояний на гетерограницах. Технология производства тонких плёнок GaAs-AlGaAs высокого кристаллического качества, а также объёмных кристаллов сделала возможным наблюдение большого количества интересных явлений, связанных со структурными, электронными и оптическими свойствами. Среди них – переход к непрямой запрещенной зоне в AlGaAs, нелинейная композиционная зависимость ее ширины, эффективных масс носителей, частот фононов и т.д.

Гетероструктуры GaAs-AlGaAs используются для создания множества приборов. Из наиболее известных стоит отметить лазеры на гетеропереходах, транзисторы с высокой подвижностью электронов, электрооптические модуляторы, в том числе основанные на квантово-размерном эффекте Штарка, биполярные транзисторы на гетеропереходах, резонансные туннельные транзисторы и инфракрасные детекторы. В настоящее время на базе GaAs-AlGaAs разрабатывается большое количество новых концепций устройств, в том числе и с пониженными размерностями, 1D и 0D.

#### 1.1.1. Моделирование дисперсионных соотношений для оптических констант

Исследование оптических свойств полупроводниковых материалов удобно проводить в рамках формализма, использующего понятие комплексной диэлектрической функции  $\varepsilon(\omega)$ . Можно получить ряд соотношений, связывающих оптические константы с действительной и мнимой частями  $\varepsilon(\omega)$ , чрезвычайно полезными при анализе оптических данных [19].

Комплексная диэлектрическая функция

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1.1.1.1)$$

используется для описания оптических свойств среды при любых значениях энергии  $E = \hbar\omega$ . Из принципа причинности и принципа суперпозиции применительно к линейной среде могут быть получены фундаментальные соотношения Крамерса-Кронига, связывающие  $\varepsilon_1(\omega)$  и  $\varepsilon_2(\omega)$ :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (1.1.1.2a)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (1.1.1.2b)$$

Комплексный показатель преломления  $n^*(\omega)$  даётся выражением

$$n^*(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} = \sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)}, \quad (1.1.1.3)$$

где  $n(\omega)$  – показатель преломления (вещественный), а  $k(\omega)$  – коэффициент экстинкции, также называемый коэффициентом затухания. Оптические постоянные  $n(\omega)$  и  $k(\omega)$  являются положительными вещественными числами и могут быть получены из оптических измерений. Из выражения (1.1.1.3) следует, что

$$\varepsilon_1(\omega) = n(\omega)^2 - k(\omega)^2, \quad (1.1.1.4a)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega) \quad (1.1.1.4b)$$

и

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} + \varepsilon_1(\omega)}{2}}, \quad (1.1.1.5a)$$

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega)}{2}}. \quad (1.1.1.5b)$$

Соотношения Крамерса-Кронига также связывают между собой компоненты комплексного показателя преломления:

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' k(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (1.1.1.6a)$$

$$k(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{n(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (1.1.1.6b)$$

Коэффициент поглощения  $\alpha(\omega)$  зависит от обеих частей комплексной диэлектрической функции:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega), \quad (1.1.1.7)$$

где  $\lambda$  – длина волны света в вакууме.

Коэффициент нормального оптического отражения связан с показателем преломления следующим образом:

$$R(\omega) = \frac{(n(\omega) - 1)^2 + k(\omega)^2}{(n(\omega) + 1)^2 + k(\omega)^2}. \quad (1.1.1.8)$$

Выражение для диэлектрической проницаемости полупроводникового материала в области энергий ниже края фундаментального поглощения будет получено далее на основе упрощенных моделей межзонных переходов [20-22]. Для этого рассмотрим вклад в  $\varepsilon(\omega)$  переходов для

свободных электрон-дырочных пар. Вклад прямой запрещенной зоны  $E_0$  в  $\varepsilon_2(\omega)$  определяется как [22]:

$$\varepsilon_2^F(\omega) = A \frac{1}{(\hbar\omega)^2} (\hbar\omega - E_0)^{1/2}, \hbar\omega \leq E_0, \quad (1.1.1.9)$$

где

$$A = \frac{4}{3} \left(\frac{3}{2}\mu\right)^{3/2} P^2. \quad (1.1.1.10)$$

Здесь  $\hbar\omega$  – энергия фотона,  $\mu$  – эффективная масса плотности состояний,  $P$  – элемент матрицы момента импульса. Подставляя (1.1.1.9) в (1.1.1.2а) и полагая, что  $P$  не зависит от энергии электромагнитной волны, получим [22, 23]

$$\varepsilon_1^F(\omega) - 1 = AE_0^{-3/2} f(\chi), \quad (1.1.1.11)$$

где

$$f(\chi) = \chi^{-2} [2 - (1 + \chi)^{1/2} - (1 - \chi)^{1/2}], \chi = \frac{\hbar\omega}{E_0}. \quad (1.1.1.12)$$

Вклад экситонных переходов, представляющих дискретные серии экситонных линий в зоне  $E_0$  может быть получен с помощью [24]

$$\varepsilon_2^D(\omega) = \frac{f^D}{(\hbar\omega)^2} \sum_{n=1}^{\infty} |\varphi_0(0)|^2 \delta(E_{ex}^n - \hbar\omega), \quad (1.1.1.13)$$

где

$$|\varphi_0(0)|^2 = \frac{V_0}{\pi a_0^*{}^3 n^3}, \quad (1.1.1.14)$$

$$E_{ex}^n = E_0 + \frac{(\hbar\mathbf{K})^2}{2M} - R_{x1}/n^2. \quad (1.1.1.15)$$

В выражениях (1.1.1.13) – (1.1.1.15)  $f^D$  – сила осциллятора, пропорциональная квадрату элемента матрицы  $P$ ,  $\varphi_0(0)$  – огибающая функция для  $n$ -го экситонного состояния,  $V_0$  – объем элементарной ячейки,  $a_0^* = \hbar^2 \varepsilon_S / \mu e^2 = 0.053 \varepsilon_S m_0 / \mu$  – боровский радиус трехмерного экситона ( $\mu$  – приведенная масса экситона,  $\varepsilon_S$  – статическая диэлектрическая проницаемость материала,  $m_0$  – масса свободного электрона),  $\mathbf{K}$  – волновое число экситона, ( $\mathbf{K} = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h$ ),  $M$  – сумма эффективных масс электрона и дырки ( $M = m_e + m_h$ ),  $R_{x1} = \mu e^4 / 2 \hbar^2 \varepsilon_S^2 = 13.6 \mu / m_0 \varepsilon_S^2$  – трехмерный экситонный ридберг.

Вклад континуума экситонных состояний в  $\varepsilon_2(\omega)$  может быть представлен в виде:

$$\varepsilon_2^C(\omega) = \frac{f^C}{(\hbar\omega)^2} \sum_{\mathbf{k}} |\varphi_{\mathbf{k}}(0)|^2 \delta(E_{ex}^{\mathbf{k}} - \hbar\omega), \quad (1.1.1.16)$$

где

$$|\varphi_k(0)|^2 = \frac{\pi\alpha e^{\pi\alpha}}{N \sinh(\pi\alpha)} = \frac{2\pi\alpha}{N(1 - e^{-2\pi\alpha})}, \quad (1.1.1.17)$$

$$\alpha = |R_{x1}/(\hbar\omega - E_0)|^{1/2} = \left| R_{x1}/\frac{(\hbar\mathbf{k})^2}{2\mu} \right|^{1/2}. \quad (1.1.1.18)$$

В выражениях (1.1.1.16) – (1.1.1.18)  $f^C$  – амплитудный параметр, пропорциональный квадрату элемента матрицы  $P$ ,  $E_{ex}^k$  – энергия континуума состояний экситонов ( $E_{ex}^k = E_0 + \frac{(\hbar\mathbf{k})^2}{2M} + \frac{(\hbar\mathbf{k})^2}{2\mu}$ ),  $\varphi_k(0)$  – огибающая функция для континуума состояний экситонов,  $N$  – число элементарных ячеек в кристалле,  $\mu$  – приведенная масса экситона. Экситонные состояния в континууме соответствуют пассивным энергетическим решениям для известного водородоподобного уравнения и ведут себя как свободные частицы с эффективной массой  $\mu$  [20].

Преобразование Крамерса-Кронига для (1.1.1.13) дает следующее выражение для действительной части диэлектрической функции [23]:

$$\varepsilon_1^D(\omega) - 1 = F^D \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3 [(E_{ex}^n)^2 - (\hbar\omega)^2]}, \quad (1.1.1.19)$$

где  $F^D = 2E_{ex}^n n^3 f^D |\varphi_k(0)|^2 / \pi$ . Выражение (1.1.1.16) отвечает поглощению в континууме экситонных состояний при  $\hbar\omega - E_0 = 0$ , когда  $\alpha \rightarrow \infty$  [24]. Для случая  $\hbar\omega - E_0 \gg R_{x1}$ , когда  $\alpha \rightarrow 0$ ,  $\varepsilon_2^C(\omega)$  становится пропорциональной  $(\hbar\omega - E_0)^{1/2}$ . Если пренебречь экспонентой в знаменателе (1.1.1.17), т.е.

$$\frac{\pi\alpha e^{\pi\alpha}}{\sinh(\pi\alpha)} = \frac{2\pi\alpha}{(1 - e^{-2\pi\alpha})} \approx 2\pi\alpha, \quad (1.1.1.20)$$

преобразование Крамерса-Кронига дает для  $\varepsilon_1^C(\omega)$  следующее выражение [23]:

$$\varepsilon_1^C(\omega) - c1 = F^C \left( \frac{E_1}{4R_{x1}} \frac{1}{(\hbar\omega)^2} \ln \frac{E_0^2}{E_0^2 - (\hbar\omega)^2} \right), \quad (1.1.1.21)$$

где  $E_1$  – энергия основного состояния экситона,  $F^C$  – имеет аналогичный  $F^D$  физический смысл. Большинство переходов происходят близи критической точки  $\hbar\omega \approx E_0$  и данное приближение оправдано.

Окончательное выражение для  $\varepsilon_1(\omega)$  в области энергий фотонов ниже края фундаментального поглощения в данном приближении может быть представлено в виде:

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_1^F(\omega) + \varepsilon_1^D(\omega) + \varepsilon_1^C(\omega) + \varepsilon_{1\infty}(\omega), \quad (1.1.1.22)$$

где  $\varepsilon_{1\infty}(\omega)$  – фоновая диэлектрическая проницаемость, возникающая вследствие переходов, связанных с более высокими зонами,  $E_1$ ,  $E_1 + \Delta_1$  и  $E_2$ . Амплитудные параметры  $F^C$ ,  $F^D$ ,  $A$  могут быть получены из оптических измерений показателя преломления.

В работе [20] был выполнен расчет зависимостей  $\varepsilon_1^F(\omega)$ ,  $\varepsilon_1^D(\omega)$ ,  $\varepsilon_1^C(\omega)$  для GaAs ( $E_0 = 1.42 \text{ eV}$ ,  $E_0 + \Delta_0 = 1.76 \text{ eV}$ ,  $R_{x1} = 4.4 \text{ meV}$ ), который продемонстрировал резкое поведение члена

$\varepsilon_1^D(\omega)$ , соответствующего дискретному экситонному спектру, в сравнении с членами для непрерывного экситонного спектра  $\varepsilon_1^C(\omega)$  или для свободных электрон-дырочных пар  $\varepsilon_1^F(\omega)$ . Поведение компонент  $\varepsilon_1^C(\omega)$  и  $\varepsilon_1^F(\omega)$  оказалось схожим, т.к. в случае малой энергии связи экситона ( $R_{x1} \rightarrow 0$ ), переходы, связанные с экситонным континуумом, напоминают переходы для свободных электрон-дырочных пар. Более того, если  $R_{x1}$  мало, ( $a_0^* \rightarrow \infty$ ),  $|\varphi_k(0)|^2 \rightarrow 0$  и в таком случае  $\varepsilon_1^D(\omega) \ll \varepsilon_1^F(\omega)$ . Представленное приближение применимо для полупроводников типа  $A_3B_5$  [25].

Большинство полупроводников со структурой цинковой обманки в центре зоны Бриллюэна имеют прямые запрещенные зоны  $E_0$  и  $E_0 + \Delta_0$ . Вещественная часть диэлектрической функции может быть записана следующим образом [20]:

$$\varepsilon_1(\omega) = A \left\{ f(\chi) + \frac{1}{2} \left[ \frac{E_0}{E_0 + \Delta_0} \right]^{\frac{3}{2}} f(\chi_{so}) \right\} + B, \quad (1.1.1.23)$$

где

$$\chi_{so} = \frac{\hbar\omega}{(E_0 + \Delta_0)}, \quad (1.1.1.24a)$$

$$\chi = \frac{\hbar\omega}{E_0}. \quad (1.1.1.24б)$$

В выражении (1.1.1.23) первое и второе слагаемые в фигурных скобках соответствуют вкладу от свободных электрон-дырочных пар (с учетом вклада континуума экситонных состояний) для зон  $E_0$  и  $E_0 + \Delta_0$ . Слагаемое  $B$  соответствует переходам, связанным с более высокими зонами (аналогично  $\varepsilon_{1\infty}(\omega)$ ). В данном случае пренебрегается вкладом  $\varepsilon_1^D(\omega)$  (см. выше) и полагается, что элементы для  $P^2$  имеют одни и те же значения для переходов, соответствующих  $E_0$  и  $E_0 + \Delta_0$ . Значения параметров  $A$  и  $B$  могут быть определены путем сопоставления решений уравнения (1.1.1.23) с экспериментальными данными. В области энергий фотонов ниже края фундаментального поглощения материала  $\varepsilon_2(\omega)$  можно положить равной нулю; выражение для коэффициента преломления в таком случае принимает вид  $n(\omega) \approx \sqrt{\varepsilon_1(\omega)}$ .

### 1.1.2. Экспериментальные исследования законов дисперсии $n(\omega)$ и $\varepsilon(\omega)$

Экспериментальное исследование спектров  $\varepsilon_1(\omega)$  для GaAs методом призмной рефракции для энергий фотонов от 0.7 эВ вплоть до края фундаментального поглощения при температурах от 100 до 300 К было выполнено в работе [26]. Сравнение полученных экспериментальных результатов с расчетными данными в рамках рассмотренной выше модели межзонных переходов [20] показано на рисунке 1.1.2.1. Представленная в разделе 1.1.1.

аналитическая модель обеспечивает хорошее качественное и количественное согласие с экспериментальными данными в области прозрачности GaAs.

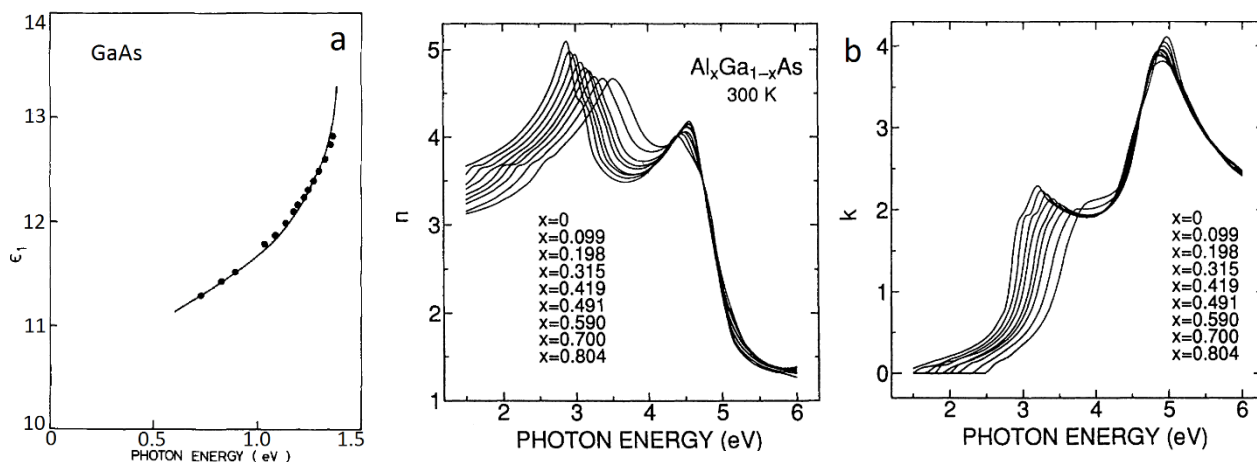


Рисунок 1.1.2.1. Сравнение расчетных [20] и экспериментальных [26] данных для  $\epsilon_1(\omega)$  GaAs в окне прозрачности материала (а), а также спектры  $n(\omega)$  и  $k(\omega)$  для  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  при различных концентрациях AlAs (увеличение  $x$  – слева направо) [28].

Экспериментальные исследования зависимостей  $n(\omega)$  и  $\epsilon(\omega)$  для выращенных методом жидкофазной эпитаксии тонких пленок  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  в рамках спектроскопии двухлучевого отражения света и эллипсометрии при комнатной температуре были выполнены в работах [27] и [28] в широком диапазоне значений мольной доли AlAs. Аналитические выражения для композиционных зависимостей параметров  $A$  и  $B$  из формулы (1.1.1.17) были получены на основе линейной интерполяции экспериментальных результатов из [27] в работе [29]:

$$A = 6.3 + 19.0x, \quad (1.1.2.1)$$

$$B = 9.4 - 10.2x \quad (1.1.2.2)$$

Расчет компонент комплексного показателя преломления на основании измеренных в [28] спектров диэлектрической функции  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  с уточнением фактических значений концентрации AlAs был проведён в [30]. Результаты приведены на рисунке 1.1.2.1б.

### 1.1.3. Оптическое поглощение в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах

Вблизи края фундаментального поглощения показатель преломления GaAs и AlGaAs не демонстрирует значимых особенностей в оптических спектрах, вследствие чего детальное исследование оптических свойств оказывается затруднительным. Более информативным экспериментальным методом является исследование собственного поглощения. Выражение для коэффициента оптического поглощения прямозонного полупроводника было получено в модели [24], учитывающей электрон-дырочное взаимодействие, а также наличие набора экситонных линий поглощения при энергиях незначительно меньших края фундаментального поглощения:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\gamma_x\alpha_0(\omega)}{1 - e^{-2\pi\gamma_x}}, \quad (1.1.3.1)$$

где безразмерный параметр

$$\gamma_x = \sqrt{\frac{R_{x1}}{\hbar\omega - E_0}}, \quad (1.1.3.2)$$

а

$$\alpha_0(\omega) = (\xi/\hbar\omega)\sqrt{\hbar\omega - E_0}, \quad \hbar\omega \geq E_0. \quad (1.1.3.3)$$

Коэффициент  $\xi$  в уравнении (1.1.3.3) определяется эффективными массами в валентной зоне и зоне проводимости, а также матричным элементом межзонного перехода. Можно показать, что выражение (1.1.3.1) асимптотически стремится к  $\alpha_0(\omega)$  при энергиях существенно больших края фундаментального поглощения. Однако нужно принимать во внимание, что выражение для  $\alpha_0(\omega)$ , в свою очередь, требует уточнения в силу непараболичности зон GaAs и AlGaAs. Особенностью (1.1.3.1) также является то, что при  $\hbar\omega \rightarrow E_0$  со стороны больших значений энергии коэффициент оптического поглощения остается большим. При пороговом значении  $\hbar\omega = E_0$  значение  $\alpha(\omega)$  остается равным  $2\pi\xi/E_0\sqrt{R_{x1}}$ . Согласно (1.1.3.1) межзонное поглощение должно исчезать при энергиях света, меньших  $E_0$ .

Представленное рассмотрение показывает, что комбинация межзонного и экситонного поглощения в чистом GaAs, не содержащем внутренних напряжений, должна представлять ступенчатую функцию, демонстрирующую сильное поглощение для  $\hbar\omega \simeq E_0 - R_{x1}$ , растущее с гораздо меньшей интенсивностью при энергиях выше пороговой. Экситонные пики для основного и возбужденных состояний должны быть разрешимы при низких температурах.

Определение энергии связи основного состояния экситона в объемном материале GaAs осуществлялось во многих работах, например, [31-34]. В [31] методом фотолюминесценции при температуре 4.2 К было получено значение  $R_{x1}$ , которое составило 4.4 мэВ, что хорошо согласуется с численными расчетами, выполненными в работах [32, 33] на основании вариационного принципа и теории возмущений. Исследование оптического поглощения в слоях GaAs высокого кристаллического качества, выращенных методом газофазной эпитаксии, было выполнено в работе [34]. Значение  $R_{x1}$  составило  $4.2 \pm 0.2$  мэВ.

На рисунке 1.1.3.1 показаны экспериментальные спектры коэффициента поглощения GaAs, содержащие пики, отвечающие основному состоянию экситона, разрешимые вплоть до 200 К [35]. Результаты были получены путем пропускания света через отполированный слой полуизолирующего GaAs толщиной 6.5 мкм. Соответствующий экситонный пик при энергии  $\hbar\omega = E_0 - R_{x1}$  отчетливо проявлялся для трех самых низких температур, 21, 90 и 186 К.



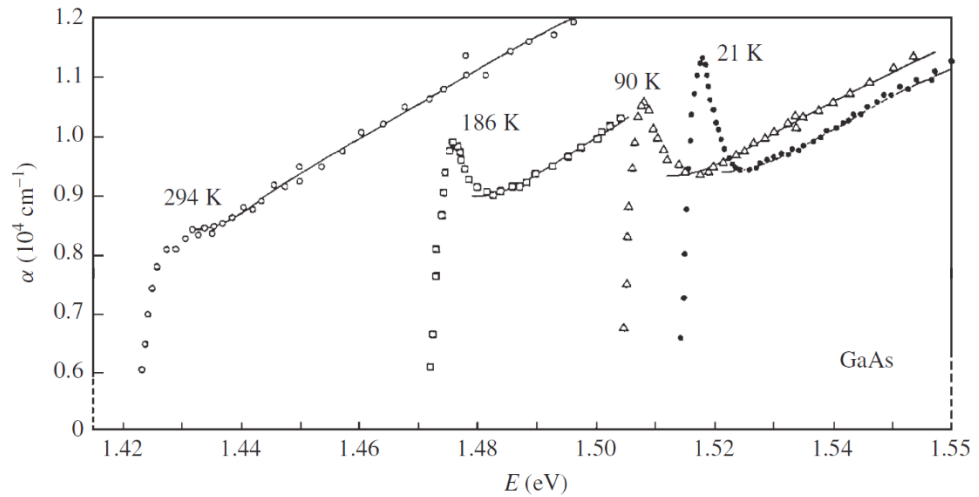


Рисунок 1.1.3.1. Спектры оптического поглощения в объемном GaAs, полученные при температурах 21, 90, 186 и 294 К [35]. Пики экситонного поглощения различимы для трех самых низких температур

В работе [34] в спектрах оптического поглощения удалось наблюдать пики для основного и первого возбужденного состояний экситона в GaAs при  $T \approx 2$  К.

Следует отметить, что формализм, представленный в работе [24], не объясняет отклонение дисперсии коэффициента оптического поглощения в чистом GaAs от ступенчатого вида вблизи края фундаментальной полосы поглощения при высоких температурах. Исследованные в работе [36] спектральные зависимости  $\alpha(\omega)$  для чистого GaAs при комнатной температуре показывают, что уменьшение коэффициента поглощения с  $8000 \text{ см}^{-1}$  до  $10 \text{ см}^{-1}$  происходит плавно на протяжении  $\sim 50$  мэВ. В работе [37] Урбахом было отмечено, что подобные «хвосты» поглощения являются экспоненциально затухающими (рисунок 1.1.3.2):

$$\alpha \simeq e^{A(\hbar\omega - B)}. \quad (1.1.3.4)$$

В работе [38] было предложено объяснение такого экспоненциального наклона и размытия края фундаментального поглощения чистого прямозонного материала наличием эффекта Франца-Келдыша. Оптическая пороговая энергия представляет собой микроскопическую функцию координаты внутри образца, на которую влияют микроскопические электрические поля, возникающие вследствие неоднородностей легирования (если таковые имеются) или внутренних напряжений.

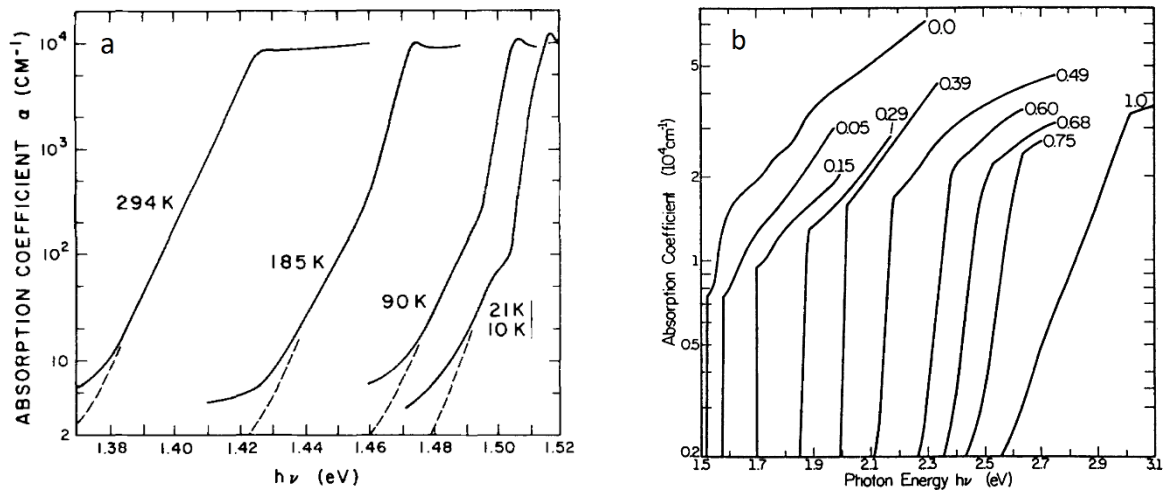


Рисунок 1.1.3.2. Экспериментальные спектры вблизи края собственного поглощения в полуизолирующем GaAs для различных температур (пунктирные участки обусловлены эффектом вычитания примесного поглощения [35]) (а) и аналогичные спектры оптического поглощения в  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , для различных концентраций AlAs при 3 K [39] (б).

Спектры на рисунке 1.1.3.2 также показывают, что степень наклона края поглощения становится более заметной при низких температурах.

## 1.2. Оптические свойства квантовых ям GaAs-AlGaAs

В объемных прямозонных полупроводниках оптические переходы вблизи края фундаментального поглощения в значительной степени определяются экситонными эффектами, поскольку большую роль играет взаимодействие между фотовозбужденными электронами и дырками. Корректное описание оптических явлений в гетероструктурах первого типа (когда ширина запрещенной зоны одного материала лежит внутри запрещенной зоны другого материала – в этом случае потенциальные ямы для электронов и дырок располагаются в одном слое) также должно включать экситонные эффекты и учитывать пространственное ограничение движения носителей заряда в одном из направлений, что, вообще говоря, является непростой задачей. Тем не менее, наличие большого количества экспериментальных данных позволило достаточно полно изучить основные особенности линейных оптических эффектов в данных гетероструктурах типа. Аккуратное описание наблюдаемых явлений было получено в рамках моделей, основанных на приближении эффективной массы.

### 1.2.1. Оптические свойства экситонов в квантовых ямах

Движение носителей заряда в плоскости квантовой ямы (КЯ) является свободным, тогда как движение перпендикулярно слоям гетероструктуры является ограниченным вследствие скачка потенциала на гетероинтерфейсе. Несмотря на то, что в современных гетероструктурах

разрыв потенциала может быть велик даже на масштабах порядка размера элементарной ячейки, метод эффективной массы позволяет корректно описывать одночастичные состояния в рассматриваемой системе. В данном приближении динамика носителей обусловлена объемными зонными параметрами соответствующих компонент гетероструктуры, такими как, например, эффективная масса. В пренебрежении кулоновским взаимодействием, движения носителей в направлениях, параллельном и перпендикулярном плоскости КЯ, являются независимыми.

Для описания структуры энергетических уровней электронов и дырок в КЯ в одночастичном приближении удобно использовать понятие плотности состояний, характеризующей количество разрешенных состояний частиц в интервале энергий на единицу объема в двумерном случае. Рассмотрение идеализированного случая КЯ, расположенной между барьерами с бесконечно высокими стенками, позволяет получить аналитическое выражение для плотности состояний носителей заряда в двумерном случае:

$$\rho^{2D}(\omega) \simeq \frac{m^*}{\pi \hbar^2 L_z} \sum_{n_z} \theta(\hbar\omega - E_g - E_{n_z}^e - E_{n_z}^h), \quad (1.2.1.1)$$

где  $\theta$  – функция Хэвисайда,  $m^*$  – эффективная масса,  $L_z$  – ширина КЯ, индексы  $e$  и  $h$  относятся к электронам и дыркам, соответственно. В двумерном случае плотность состояний представлена ступенчатым набором плато, соответствующих разрешенным переходам  $n_z^e = n_z^h$  (рисунок 1.2.1.1):

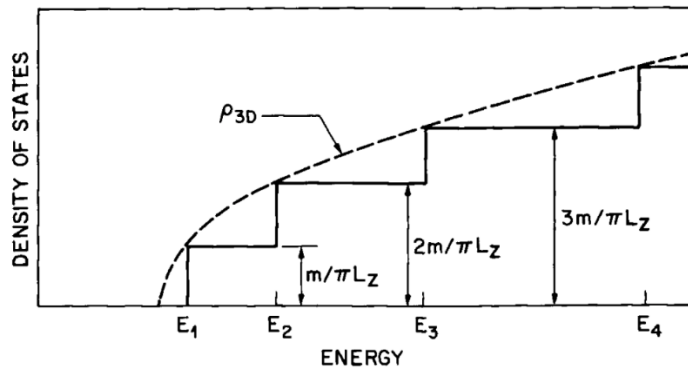


Рисунок 1.2.1.1 Одночастичная плотность состояний для трехмерного случая и случая КЯ с бесконечно высокими стенками.

Рассмотрим теперь реальный случай полупроводниковой КЯ, глубина которой, определяемая разрывами валентных зон и зон проводимости  $\Delta E_{c,v}$ , конечна. Волновые функции частиц представляются синусоидами в КЯ, экспоненциально затухающими в области барьерных слоёв [40], и для каждого типа носителей существует конечное число дискретных состояний с энергиями меньше  $\Delta E_{c,v}$ . Аналогично случаю барьеров бесконечной высоты, данные состояния соответствуют движению носителей перпендикулярно плоскости ямы и характеризуются квантовым числом  $n_z = 1, 2, \dots$ . В случае барьеров конечной высоты в спектре присутствуют состояния с энергиями, превышающими высоты барьеров. Данные состояния формируют

расширенные трехмерные континуумы, в которых плотность состояний имеет резонансы при определенных энергиях, аналогичных собственным модам оптических резонаторов [41].

В плоскости КЯ движение электронов, относящихся к невырожденному минимуму зоны проводимости в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна, является простым, и волновые функции представлены плоскими волнами с параболическим законом дисперсии и эффективной массой  $m_e$ , отвечающей трехмерному случаю. Поведение дырок является более сложным. В объемных соединениях  $A_3B_5$  при  $\mathbf{k} = 0$  валентная зона состоит из мультиплета верхней валентной зоны  $J = 3/2$  и нижней спин-отщепленной валентной зоны с  $J = 1/2$  [42, 43]. Состояния с  $J = 3/2$  являются вырожденными в центре зоны, но при  $\mathbf{k} > 0$  их дисперсионные кривые различаются для тяжёлых ( $hh$ ) ( $J_z = \pm 3/2$ ) и легких дырок ( $lh$ ) ( $J_z = \pm 1/2$ ).

В предположении, что тяжелые и легкие дырки не взаимодействуют, а также, пренебрегая пространственным ограничением в одном из направлений, можно получить при помощи гамильтониана Латтинжера для мультиплетных состояний с  $J = 3/2$ , что дисперсионные кривые для движения легких и тяжелых дырок в плоскости ямы являются параболическими и пересекаются при каком-то значении  $k_{x,y} > 0$ . В случае барьеров с бесконечно высокими стенками данное значение может получено аналитически:  $k = \pi\sqrt{2}/L_z$ . Учет пространственного ограничения в рамках  $\mathbf{k}\mathbf{p}$ -теории возмущений позволяет устранить нефизичное пересечение дисперсионных кривых. Возникающее в результате антипересечение приводит к сильно непараболическому закону дисперсии для движения в плоскости КЯ с плоскими зонами для тяжёлых дырок, а также перемешиванию зон [44] (рисунок 1.2.1.2).

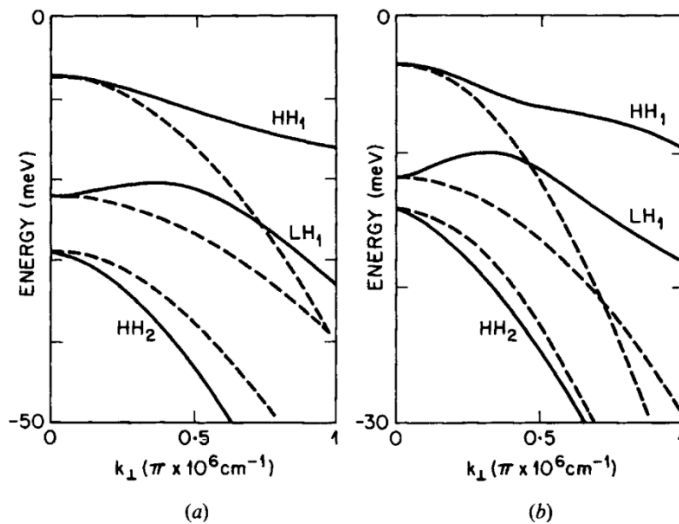


Рисунок 1.2.1.2. Дисперсия валентной зоны при движении в плоскости КЯ для двух КЯ GaAs- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  ( $L_z = 10$  (a) и 15 нм (b)). Штриховыми линиями показаны законы дисперсии в случае пренебрежения перемешиванием зон [45].

На рисунке 1.2.1.2 приведены расчётные дисперсионные кривые для движения легких и тяжелых дырок в плоскости КЯ для двух КЯ GaAs-Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As толщиной 10 и 15 нм [45], соответственно. Сплошные линии представляют непараболическое поведение закона дисперсии для  $n_z = 1$  ( $hh$  и  $lh$ ), а также для  $n_z = 2$  ( $hh$ ). В случае  $hh$  при  $n_z = 1$  дисперсионная кривая уплощена. Более того, вследствие значительного влияния состояния с  $n_z = 2$  для  $hh$  на состояние с  $n_z = 1$  для  $lh$ , дисперсионная кривая для последних демонстрирует наличие локального экстремума [46]. Штрихованные линии соответствуют параболическим законам дисперсии и показывают пересечение, полученное в предположении, что дырочные подзоны не взаимодействуют.

Сила оптических переходов определяется произведением квадрата межзонного дипольного матричного элемента ( $|er_{cv}|^2$ ), интеграла перекрытия огибающих волновых функций для электронов и дырок, а также плотности состояний. Таким образом, спектр поглощения в рамках одночастичного приближения в двумерном случае и без учета экситонных эффектов представляет набор ступеней (для переходов  $hh \rightarrow e$  и  $lh \rightarrow e$ ) высоты  $m/\pi$ , где  $m$  – соответствующая приведенная масса ( $m^{-1} = m_e^{-1} + m_{hh,lh}^{-1}$ ). Вблизи  $k = 0$  квадраты межзонных дипольных матричных элементов для  $hh \rightarrow e$  и  $lh \rightarrow e$  в случае поляризации электромагнитного излучения, параллельной плоскости КЯ, пропорциональны 3/4 и 1/4, соответственно, и 0 и 1 для ортогонального случая. Из-за разности эффективных масс, электронные и дырочные волновые функции проникают в барьерные области по-разному, вызывая нарушение правила отбора для переходов,  $\Delta n_z = 0$ . Однако, как правило, переходы с  $n_{e,z} \neq n_{h,z}$  остаются слабыми и именуется «запрещенными переходами».

Учет электрон-дырочного взаимодействия модифицирует спектры оптического поглощения и обеспечивает наличие сильных пиков на энергиях соответствующих экситонных состояний. Решение водородоподобного уравнения Шредингера в двумерном случае дает энергии связанных состояний:  $E_n^{2D} = E_g - R/(n - 1/2)^2$  [47]. Аналогичное выражение для энергии экситонных состояний в трехмерном случае:  $E_n^{3D} = E_g - R/n^2$ . В идеальном двумерном случае энергия связи экситона для основного состояния оказывается в 4 раза больше таковой для трехмерного случая. На практике же в силу конечной ширины КЯ и эффектов локализации энергия связи квазидвумерного экситона имеет максимум в диапазоне  $2R_x < E_0 < 3R_x$  при  $1/4 < L_z/a_B < 1$ , где  $R_x$  и  $a_B$  – экситонный Ридберг и боровский радиус в трехмерном случае, соответственно. На рисунке 1.2.1.3 представлены примеры зависимостей энергии связи основных состояний  $hh$ - и  $lh$ -экситонов от ширины КЯ GaAs-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As, сосчитанные в работах [48, 49], для трех различных значений глубины КЯ.

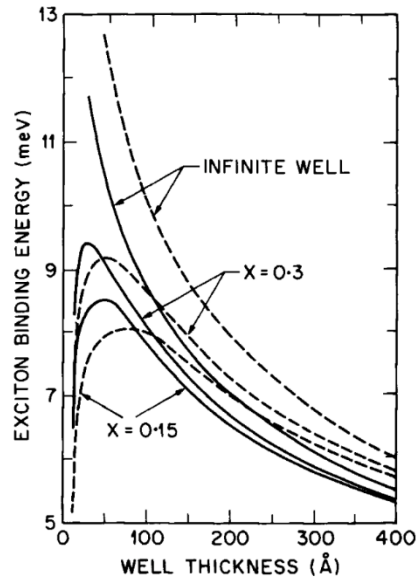


Рисунок 1.2.1.3. Вариация энергии связи экситона в КЯ GaAs-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As, как функция ширины КЯ. Сплошные и штрихованные кривые отвечают экситонам с тяжелыми и легкими дырками, соответственно. Рассмотрен случай бесконечно глубокой КЯ, а также случаи для  $\Delta E_g \approx 190$  мэВ ( $x \approx 0.15$ ) и  $\Delta E_g \approx 380$  мэВ ( $x \approx 0.3$ ), соответственно [49].

Линии, соответствующие случаю КЯ бесконечной глубины, демонстрируют монотонное возрастание при уменьшении ширины КЯ. Наоборот, кривые при  $\Delta E_c \approx 228$  и  $114$  мэВ и  $\Delta E_v \approx 152$  и  $76$  мэВ, соответствующие долям AlAs в барьерных слоях  $x \approx 0.3$  и  $x \approx 0.15$ , соответственно, имеют максимум при  $E_0 \approx 2R_x$  (т.е.  $E_0 \approx 9$  мэВ) для  $L_z/a_B \approx 0.4$  (т.е.  $L_z \approx 5$  нм).

На рисунке 1.2.1.4 представлено сравнение экспериментальных спектров оптического поглощения для GaAs высокого кристаллического качества в объемном случае и для системы 50 КЯ шириной 10 нм, разделенных барьерами Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As шириной 10 нм.

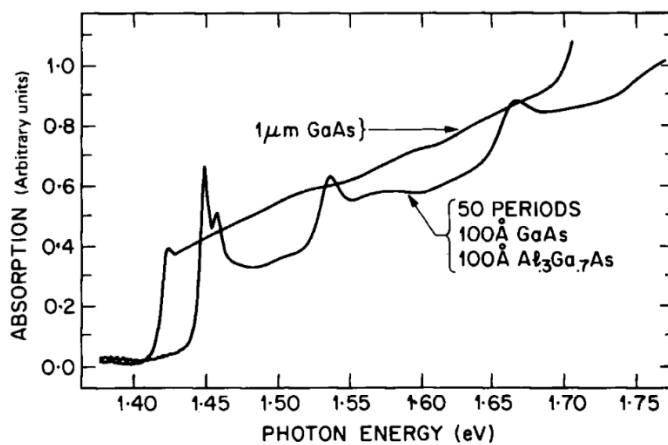


Рисунок 1.2.1.4. Сравнение спектров оптического поглощения при комнатной температуре для объемного GaAs и системы 50 КЯ GaAs-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As шириной 10 нм [50].

Спектр оптического поглощения в трехмерном случае имеет резкий край, содержащий особенность экситонного поглощения при 300 К, а также равномерный континуум при больших энергиях. Спектр поглощения в системе КЯ демонстрирует край поглощения, сдвинутый относительно объемного случая, на энергию квантования, а также содержит ярко выраженные экситонные особенности и ступенчатую систему плато, отвечающую форме двумерной плотности состояний. Экситонные резонансы для  $n_z = 1$  отчетливо различимы для  $hh$  и  $lh$ ; для  $n_z = 2$  резонанс по-прежнему наблюдается для  $hh$ , но для  $lh$  практически отсутствует; для  $n_z = 3$  различим только  $hh$ -экситон. В области континуума для  $n_z = 1$  непосредственно перед экситонной особенностью для  $n_z = 2$  присутствует небольшой изгиб, соответствующий запрещенному переходу. Существенные уширения экситонных линий обусловлены высокой температурой и наличием примесей в образце. При понижении температуры экситонные резонансы становятся уже. Тем не менее, даже при существенно низких температурах их ширина конечна вследствие моноатомных флуктуаций толщины структуры, упругих напряжений из-за незначительного рассогласования параметров решетки, интерфейсных дефектов, обеспечивающих неоднородное уширение пиков [51, 52]. Для не слишком узких КЯ ( $L_z \sim 10$  нм) экситонные пики в оптическом поглощении хорошо описываются линиями гауссовой формы [53]. Исследование температурной зависимости параметров  $hh$ -экситонных линий показывает, что ширина пика зависит от плотности продольных оптических (LO) фононов [53-55]:

$$\Gamma(T) \simeq \Gamma_0 + \frac{\Gamma_{LO}}{\exp\left(\frac{\omega_{LO}}{T}\right) - 1}. \quad (1.2.1.2)$$

В выражении (1.2.1.2)  $\Gamma_0$  определяет вклад в ширину линии, соответствующий неоднородному уширению, а  $\Gamma_{LO}$  описывает взаимодействие с LO-фононами, рассеяние на которых считается доминирующим механизмом, уменьшающим время жизни экситонных состояний. Значительные ширины экситонных пиков при  $n_z > 1$ , в частности,  $lh$ -экситона при  $n_z = 2$ , обусловлены межподзонным взаимодействием [50]. Т.к. данные резонансы лежат по энергии выше континуума, соответствующего  $n_z = 1$ , время жизни таких возбуждений уменьшено вследствие процессов межподзонного рассеяния, например, кулоновского взаимодействия или рассеяния на фононах.

Следует отметить «эфемерность» экситонов при комнатной температуре [50]. Если рассматривать уширение экситонных линий, зависящее от температуры, как уменьшение времени жизни вследствие столкновений с LO-фононами, можно получить оценку на время жизни экситонных возбуждений в КЯ GaAs: 400 фс. Интерпретация такого короткого времени жизни заключается в том, что энергия LO-фонона ( $\sim 36$  мэВ) гораздо больше энергии связи экситона. Таким образом, каждое столкновение ионизирует экситон, превращая его в свободную электрон-дырочную пару с существенным избытком энергии. При высоких температурах

высокая плотность ЛО-фононов увеличивает частоту столкновений, и функциональная форма ширины экситонной линии дается выражением (1.2.1.2). При комнатной температуре поглощение фотона создает экситон, который, практически, одновременно взаимодействует с ЛО-фононом, превращаясь в свободную электрон-дырочную пару.

### 1.2.2. Резонансные брэгговские структуры с квантовыми ямами

Периодическая модуляция диэлектрической проницаемости в наноструктурах позволяет создавать резонансные оптические среды, в которых выполнение условия брэгговской дифракции обеспечивает формирование энергетических зон для отражения и пропускания света. Подобные резонансные структуры могут быть получены путем периодического упорядочения слоев материалов, показатели преломления которых различаются, а поглощение в исследуемой области мало. Особый тип резонансных оптических наноструктур может быть сформирован, когда периодическая модуляция диэлектрической функции обусловлена наличием собственных электронных возбуждений. В работе [56] было впервые показано, что периодическая система полупроводниковых КЯ способна демонстрировать резонансные оптические свойства, когда периодичность расположения КЯ обеспечивает условие брэгговского резонанса при энергии фотона, равной энергии экситон-поляритона в КЯ. Важной особенностью таких резонансных брэгговских структур (РБС) является возможность точно контролировать их оптические свойства путем приложения электрического поля, взаимодействующего с экситонными возбуждениями в КЯ.

Рассмотрим РБС, представляющую упорядоченную систему КЯ и барьеров, период которой  $d = a + b$  ( $a$  и  $b$  – толщины ямы и барьера, соответственно) удовлетворяет условию брэгговской дифракции на частоте  $\omega_0$  резонансного отклика экситонных возбуждений в КЯ [56]:

$$q(\omega_0) \cos \theta = \frac{\pi}{d}. \quad (1.2.2.1)$$

Здесь  $q(\omega_0) = (\omega_0/c)\sqrt{\varepsilon_b}$ , где  $\varepsilon_b$  – диэлектрическая проницаемость материала КЯ,  $\theta$  – угол падения света на периодическую структуру. Аналитические выражения для амплитудных коэффициентов оптического отражения и пропускания одиночной КЯ могут быть записаны следующим образом [57]:

$$r(\omega) = \frac{i\Gamma_0}{\omega_0 - \omega - i(\Gamma + \Gamma_0)}, \quad (1.2.2.2a)$$

$$t(\omega) = 1 + r(\omega), \quad (1.2.2.2b)$$

где параметры  $\Gamma$  и  $\Gamma_0$  характеризуют нерадиационное и радиационное затухания возбуждения в отдельном слое, соответственно. Дисперсионное соотношение для движения экситонных поляритонов вдоль направления  $z$  в РБС, связывающее частоту  $\omega$  и волновой вектор  $\mathbf{k}$ , для случая



нормального падения света в области частот близких к резонансной частоте экситонного возбуждения ( $|\omega - \omega_0| \ll \omega_0$ ) дается выражением [56, 57]:

$$k = \frac{\pi}{d} \pm Q, \quad (1.2.2.3)$$

где

$$Q = \frac{\pi}{d} \sqrt{\left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}\right)^2 - \frac{2\Gamma_0}{\pi\omega_0} \frac{\omega - \omega_0}{\omega - \omega_0 + i\Gamma}}. \quad (1.2.2.4)$$

В выражении (1.2.2.4) следует отметить отсутствие в знаменателе параметра  $\Gamma_0$ , характеризующего радиационное затухание экситонного возбуждения в сравнении с выражением (1.2.2.2а). Данная особенность отвечает основному свойству экситонных поляритонов, а именно: поляритоны представляют устойчивые возбуждения в отсутствие потерь энергии экситона; взаимодействие экситонов со светом не приводит к поглощению.

На рисунке 1.2.2.1 показаны дисперсионные кривые для РБС, полученные из уравнения (1.2.2.3) вблизи значения волнового вектора  $\pi/d$ :

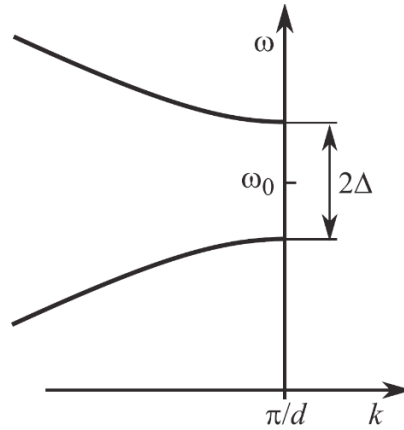


Рисунок 1.2.2.1. Кривые дисперсии экситон-поляритонов  $\omega(k)$  для РБС на основе периодической системы КЯ.

В случае  $\Gamma = 0$  значения  $Q$  являются либо вещественными, либо мнимыми, что формирует разрешенные минизоны и стоп-зону, соответственно. Интервал частот, в которых располагается стоп-зона, составляет  $\omega_0 - \Delta \div \omega_0 + \Delta$ , где  $\Delta = \sqrt{2\Gamma_0\omega_0/\pi}$ . Если период структуры отличается от брэгговского, в области стоп-зоны формируется узкая зона разрешенных состояний вблизи  $\omega_0$  [58].

Если в брэгговской системе  $N$  КЯ экситон-фотонная связь не мала, т.е.,  $N\Gamma_0$  сопоставима с  $\Gamma$ , при анализе спектров оптического отражения и пропускания необходимо учитывать процессы многократного отражения света. Использование метода матриц переноса позволяет получить

аналитические выражения для амплитудных коэффициентов оптического отражения и пропускания в брэгговской системе  $N$  КЯ, период расположения которых одинаков:

$$r_N = \frac{\tilde{r} \sin Nkd}{\sin Nkd - \tilde{t} \sin(N-1)kd}, \quad (1.2.2.5a)$$

$$t_N = \frac{\tilde{t} \sin kd}{\sin Nkd - \tilde{t} \sin(N-1)kd}, \quad (1.2.2.5b)$$

где  $\tilde{r} = re^{iqd}$ ,  $\tilde{t} = te^{iqd}$  – амплитудные коэффициенты, формирующие компоненты матрицы переноса в системе барьер-яма-барьер. В случае  $N|Q|d \ll 1$  данные выражения существенно упрощаются:

$$r_N = \frac{iN\Gamma_0}{\omega_0 - \omega - i(\Gamma + N\Gamma_0)}, \quad (1.2.2.6a)$$

$$t_N = (-1)^N \frac{\omega_0 - \omega - i\Gamma}{\omega_0 - \omega - i(\Gamma + N\Gamma_0)}. \quad (1.2.2.6b)$$

В системе  $N$  КЯ, как и в системе  $N$  связанных осцилляторов, имеется  $N$  собственных частот  $\omega_j$ , соответствующих комплексным частотам экситон-поляритонных мод. Одиночной КЯ соответствует собственная частота  $\omega_0 - i(\Gamma + \Gamma_0)$ . Для случая резонансной брэгговской последовательности КЯ, когда выполнено условие (1.2.2.1) знаменатель в (1.2.2.6a) и (1.2.2.6b) обращается в ноль при единственном значении частоты  $\omega_0 - i(\Gamma + N\Gamma_0)$ , т.е. в РБС среди  $N$  собственных мод оптически активной оказывается только одна (сверхизлучательная мода). В данной моде сила осциллятора и радиационное затухание оказываются увеличенными в  $N$  раз по сравнению с одиночной КЯ, что также хорошо видно из сравнения выражений (1.2.2.6a) и (1.2.2.2a), где параметр  $\Gamma_0$  фактически оказывается замененным на  $N\Gamma_0$  для случая  $N$  КЯ [57].

На рисунке 1.2.2.2 показаны расчетные спектры нормального отражения света в РБС с упорядоченной системой КЯ для двух значений параметра  $\Gamma$  при различном числе КЯ. Следует отметить, что при не слишком большом числе КЯ (несколько десятков) сохраняется отношение  $N\Gamma_0 \ll 2\Delta$ , при котором спектральная ширина коэффициента оптического отражения линейно возрастает с увеличением числа КЯ. В данном режиме брэгговская система КЯ демонстрирует когерентный оптический отклик, проявляя сверхизлучательные свойства. При дальнейшем увеличении числа КЯ происходит переход в режим фотонного кристалла, в результате чего в оптических спектрах возникает стоп-зона, ширина которой стремится к  $2\Delta$  с ростом числа ям [57]. Экспериментальное исследование брэгговской системы КЯ GaAs-AlGaAs осуществлялось в работах [59-61]. В работе [61] исследуемые образцы представляли упорядоченную систему 60 периодов GaAs-AlGaAs, каждый из которых содержал две близкорасположенные КЯ GaAs шириной 7.8 нм, разделенные барьером AlAs шириной 4.8 нм. Толщина основного барьера  $\text{Al}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}$  между соседними ячейками составляла 97.4 нм.

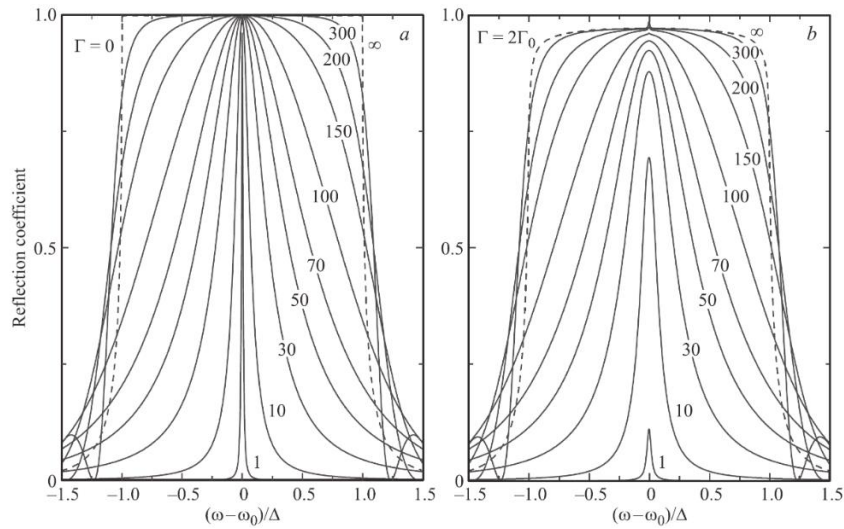


Рисунок 1.2.2.2. Зависимости нормального отражения света в РБС при различном числе КЯ для  $\Gamma = 0$  и  $\Gamma = 2\Gamma_0$  ( $\hbar\Gamma_0 = 50$  мкэВ,  $\hbar\omega_0 = 1.5$  эВ).

Малое расстояние между КЯ в отдельной элементарной ячейке обеспечивало перекрытие волновых функций носителей, в соответствующих квантованных состояниях, что позволяло в  $\sqrt{2}$  раз увеличить эффективное радиационное затухание основного состояния экситонного возбуждения [62]. Для оценки полученных результатов в работе была выращена референтная наноструктура, содержащая одну элементарную ячейку.

На рисунке 1.2.2.3 представлены спектры отражения при нормальном падении, а также при падении света под углами 23, 45, 67° при температуре 4.2 К для наноструктуры с 60 парами КЯ GaAs-AlGaAs. Для сравнения приведен спектр нормального отражения света в референтном образце с одной элементарной ячейкой.

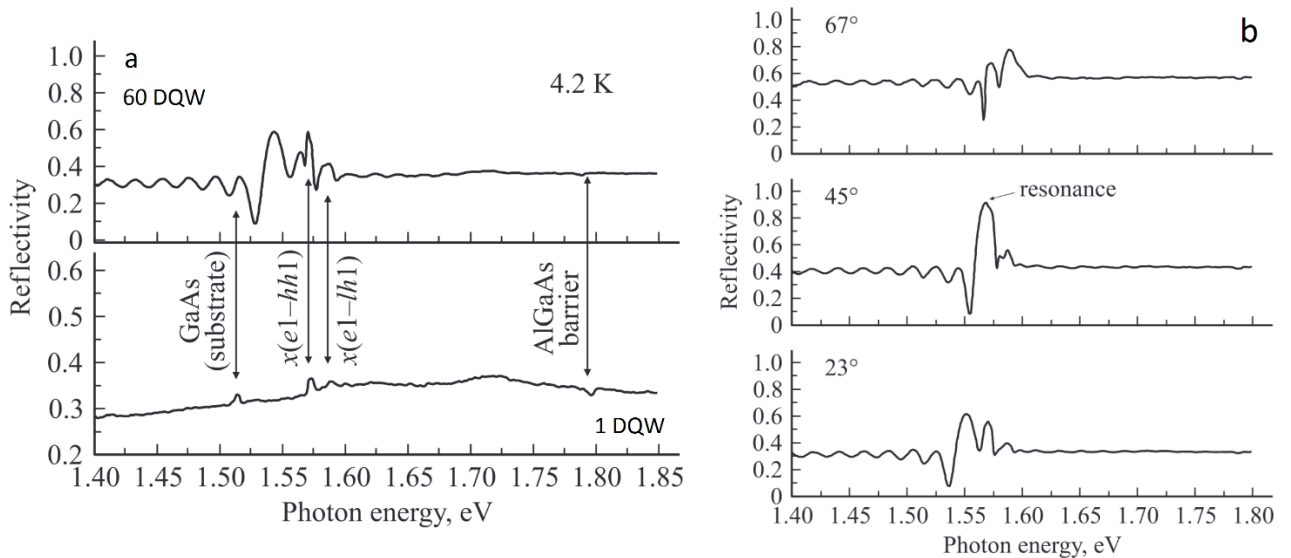


Рисунок 1.2.2.3. Спектры оптического отражения при нормальном падении (а), и падении под углами 23, 45, 67° (б), соответственно, в образце с 60 парами sdвоенных КЯ GaAs-AlGaAs при 4.2 К. Для сравнения приведены данные для референтного образца при 4.2 К. Экситонные особенности в КЯ GaAs указаны стрелками [61].

В спектрах для обоих образцов наблюдались особенности, связанные с экситонными возбуждениями в КЯ GaAs. Знакопеременный сигнал вблизи 1.53 эВ в образце, содержащем РБС GaAs-AlGaAs, соответствовал брэгговской дифракции света в слоистой системе КЯ – барьер [63, 64].

Для изучения коллективной суперизлучательной экситон-поляритонной моды в РБС, содержащей 60 пар КЯ GaAs-AlGaAs в [61], были исследованы спектры оптического отражения при различных углах падения s-поляризованного света (рисунок 1.2.2.3б). Совпадение по энергии брэгговского и экситон-поляритонного резонансов для основного состояния  $e1hh1$  было получено при угле падения света  $\sim 45^\circ$ , в результате чего в системе возникала экситон-поляритонная мода, вызванная коллективным откликом экситонных возбуждений в КЯ GaAs. Возникающая при этом полоса отражения имела ширину 16 мэВ, а коэффициент отражения достигал 90%, что характеризовало исследованную РБС, как эффективный отражатель при резонансном возбуждении оптической решетки  $hh$ -экситонов в состоянии  $e1hh1$ . Величина радиационного уширения в КЯ была  $\sim 40$  мкэВ [65].

Следует заметить, что для экситон-фотонного взаимодействия в РБС на основе периодической системы КЯ не обязательно наличие равновесной концентрации носителей в каком-то квантовом состоянии. В отличие от светоизлучающих устройств, в которых обычно используются основные состояния дискретного спектра, РБС могут быть построены на любом разрешенном экситонном состоянии в КЯ. В работе [60] исследовалась РБС на основе 60 периодов КЯ GaAs и барьеров AlGaAs толщиной 13 и 94 нм, соответственно, настроенная на резонансное коллективное возбуждение экситонных поляритонов во втором квантовом состоянии  $e2hh2$ . Исследование оптического отражения при температуре 4.2 К было выполнено для углов падения света от 0 до  $68^\circ$  при s-поляризации (рисунок 1.2.2.4). В условиях нормального падения света хорошо различимы экситонная  $e2hh2$  и брэгговская особенности, сближение которых происходило за счет увеличения угла падения света. Условие двойного резонанса в отражении наблюдалось при угле падения света  $23^\circ$ , вследствие чего формировалась коллективная экситон-поляритонная мода. Дальнейшее увеличение угла падения приводило к рассогласованию резонансных особенностей, и, следовательно, уменьшению амплитуды отражения.

Численное моделирование наблюдаемых особенностей для угла падения  $23^\circ$  было выполнено методом матриц переноса [66] с учетом экситонных параметров  $\hbar\omega_0 = 1.629$  эВ,  $\hbar\Gamma_0 = 40$  мкэВ и  $\hbar\Gamma = 3$  мэВ и показало хорошее качественное и количественное согласие с экспериментальными данными. Для оценки степени влияния экситонного состояния на оптические свойства РБС в условиях двойного резонанса был проведен аналогичный расчет, не учитывающий экситон  $e2hh2$  (рисунок 1.2.2.4). Резонансный пик, вызванный брэгговской

дифракцией света, по-прежнему присутствовал в оптическом спектре вследствие диэлектрического контраста между компонентами слоистой наноструктуры.

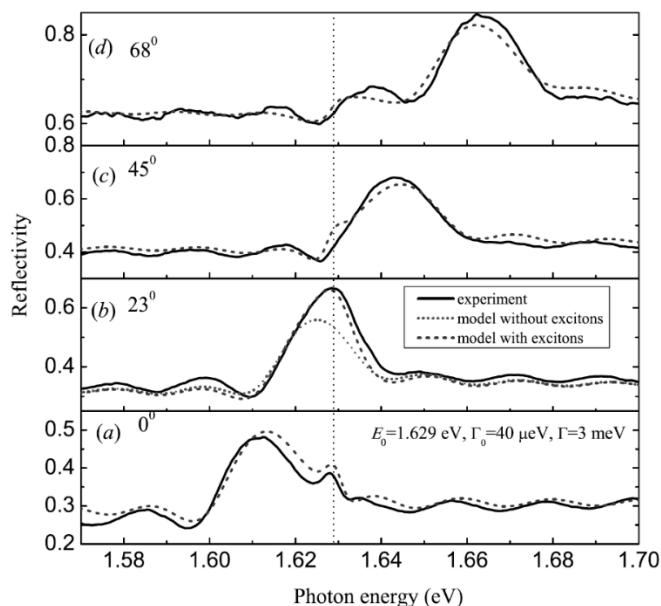


Рисунок 1.2.2.4. Спектры отражения от РБС с 60 КЯ GaAs-AlGaAs при углах падения s-поляризованного света  $0^\circ$  (a),  $23^\circ$  (b),  $45^\circ$  (c) и  $68^\circ$  (d), соответственно, при 4.2 К. Штриховыми линиями представлен численный расчет; точечными – расчет, не учитывающий экситонный вклад. Вертикальная точечная линия отмечает положение экситонного возбуждения  $e2hh2$  [60].

Однако исключение экситонного вклада в оптическое отражение вызывало существенное рассогласование экспериментальных и расчетных результатов вблизи резонансной энергии состояния  $e2hh2$ . Сравнение полученных спектров позволило заключить, что в условиях двойного резонанса отражение света оптической решеткой экситонов в состоянии  $e2hh2$  (аналогично оптическому отражению решеткой экситонов в основном состоянии  $e1hh1$  из [61]) оказалось усиленным, а наноструктура представляла эффективный брэгговский отражатель.

### 1.3. Оптические свойства металлических нановключений в полупроводниковой матрице

Металло-полупроводниковые композитные материалы, в которых металлические наночастицы распределены в кристаллической полупроводниковой матрице, представляют большой интерес с точки зрения исследования новых оптических свойств и потенциальных приборных приложений для фотоники. Электронные, диэлектрические и оптические характеристики таких систем оказываются смешанными и варьируются в зависимости от величины объемной доли металлических нановключений в полупроводнике. Металло-

полупроводниковые композитные материалы с точки зрения оптики во многом похожи на коллоидные дисперсии наночастиц металлов в твердых или жидких изоляторах. Для описания свойств подобных диспергированных систем было выполнено большое количество экспериментальных и теоретических исследований в отношении нелинейных оптических эффектов [67-70], резонансного поглощения света плазмонными возбуждениями [71-74], а также были разработаны модели эффективной среды [75-79]. В случае малых концентраций наночастиц металла, вклад отдельного нановключения в полное сечение экстинкции композитной среды полагается линейным. Однако, когда нановключения становятся существенно малы, их оптические свойства начинают отличаться от оптических свойств объемных металлов [80-83]. В противоположном случае, когда концентрация наночастиц металла высока, электронные свойства композитной среды могут быть существенно модифицированы вследствие эффектов перколяции в системе металлических кластеров [84]. Методы оптической спектроскопии, применяемые в исследованиях соответствующих характеристик диспергированных систем металлических наночастиц, оказываются чрезвычайно полезными для изучения эффектов модифицированного диэлектрического отклика композитного материала.

### 1.3.1. Приближение эффективной среды

Для изучения диэлектрических свойств композитных сред, в которых нерегулярности носят статистический характер используется понятие эффективной диэлектрической проницаемости [85]. Поскольку описание взаимодействия электромагнитной волны с веществом в конечном счете является статистическим, для его корректности необходимо, чтобы компоненты вещества были малы по сравнению с длиной волны. В данном приближении описание оптических свойств однородных веществ, состоящих из молекул, при помощи диэлектрической функции аналогично описанию материалов, составленных из малых частиц, каждая из которых в свою очередь содержит достаточное количество молекул и может быть также описана с использованием формализма диэлектрической функции. Тем не менее, поиск эффективной диэлектрической проницаемости неоднородной среды по известным диэлектрическим свойствам ее составляющих представляет сложную задачу, поскольку учет взаимодействия между компонентами может быть выполнен только с помощью приближенных методов. Вследствие этого в научной литературе существует большое количество моделей, наиболее признанным из которых является приближение эффективной среды Максвелла Гарнетта [85].

В данной модели рассматривается двухкомпонентная среда, состоящая из включений с комплексной диэлектрической проницаемостью  $\tilde{\epsilon}$ , встроенных в однородную матрицу с комплексной диэлектрической проницаемостью  $\tilde{\epsilon}_m$ . Для простоты рассматриваются включения, представляющие эллипсоиды различного объема, формы и ориентации, состав которых

идентичен. В приближении электростатики путем усреднения электрического поля и поляризации по большому числу включений [86] и с учетом того, что включения занимают долю объема  $f$  относительно полного объема системы, можно получить общее выражение для комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала:

$$\tilde{\epsilon}_{eff} = \frac{(1-f)\tilde{\epsilon}_m + f\beta\tilde{\epsilon}}{1-f+f\beta}. \quad (1.3.1.1)$$

Здесь  $\beta$  – параметр, связывающий геометрические факторы для эллипсоидных включений,  $L_{1,2,3}$  с функцией распределения включений по формам  $P(L_1, L_2)$ .

Надо заметить, что выражение (1.3.1.1) не инвариантно относительно обращения матрицы и включений, т.е., при заменах  $\tilde{\epsilon}_m \rightarrow \tilde{\epsilon}$ ,  $\tilde{\epsilon} \rightarrow \tilde{\epsilon}_m$  и  $f \rightarrow 1-f$  эффективная диэлектрическая проницаемость, вообще говоря, изменится. Поэтому при использовании (1.3.1.1) необходимо учитывать, какая компонента композитного материала отвечает матрице, а какая включениям. Граничные случаи, тем не менее, не зависят от  $\beta$ :

$$\lim_{f \rightarrow 1} \tilde{\epsilon}_{eff} = \tilde{\epsilon}, \quad (1.3.1.2a)$$

$$\lim_{f \rightarrow 0} \tilde{\epsilon}_{eff} = \tilde{\epsilon}_m. \quad (1.3.1.2b)$$

Выражение (1.3.1.1) может быть обобщено для описания многокомпонентных систем:

$$\tilde{\epsilon}_{eff} = \frac{(1-f)\tilde{\epsilon}_m + \sum_j f_j \beta_j \tilde{\epsilon}_j}{1-f + \sum_j f_j \beta_j}, \quad (1.3.1.3)$$

где  $f_j$  – объемная доля включений  $j$ -го типа с диэлектрической проницаемостью  $\tilde{\epsilon}_j$ ,  $\sum_j f_j = f$ .

Полезно разложить (1.3.1.1) по степеням  $\delta = (\tilde{\epsilon} - \tilde{\epsilon}_m)/\tilde{\epsilon}_m$ :

$$\tilde{\epsilon}_{eff} = \tilde{\epsilon}_m \left[ 1 + f\delta - \frac{f(1-f)}{3}\delta^2 + \frac{f(1-f)(3\langle L^2 \rangle - f)}{9}\delta^3 + \dots \right], \quad (1.3.1.4)$$

где  $\langle L^2 \rangle = \iint P(L_1, L_2)(L_1^2 + L_2^2 + L_3^2)dL_1 dL_2$ .

Видно, что  $\tilde{\epsilon}_{eff}$  не зависит от формы включений до членов порядка  $\delta^2$  включительно и является симметричной функцией относительно включений и матрицы вплоть до членов порядка  $\delta$ . Также видно, что при рассмотрении композиционных материалов, компоненты которых близки по диэлектрическим характеристикам ( $|\delta| \ll 1$ ), становится неважно, какую из компонент именовать матрицей, а какую включениями и, тем более, учитывать их форму.

Наконец, в случае, когда включения обладают сферической формой,  $\beta = \tilde{\epsilon}_m/(\tilde{\epsilon} + 2\tilde{\epsilon}_m)$  [85] и выражение (1.3.1.1) преобразуется к виду, впервые полученному Максвеллом Гарнеттом в работе [87]:

$$\tilde{\epsilon}_{eff} = \tilde{\epsilon}_m \left[ 1 + \frac{3f \left( \frac{\tilde{\epsilon} - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon} + 2\tilde{\epsilon}_m} \right)}{1 - f \left( \frac{\tilde{\epsilon} - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon} + 2\tilde{\epsilon}_m} \right)} \right]. \quad (1.3.1.5)$$

### 1.3.2. Оптическая экстинкция в металло-полупроводниковых материалах

В последнее время большой интерес сосредоточен вокруг композитных материалов, в которых металлические наночастицы хаотически распределены в кристаллической полупроводниковой матрице. Этому, в частности, способствовало развитие технологии молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой температуре ( $\sim 200$  °C) (LT-МЛЭ) для роста наноструктур на основе сильно нестехиометрического GaAs, количество атомарного избыточного As в котором может достигать 2 ат. % [6]. Металлические преципитаты As могут быть получены в рамках последующего высокотемпературного отжига [6, 14, 88]. Ключевой особенностью подобных наноструктур является возможность точно настраивать их оптические свойства путем контроля плотности распределения и размеров преципитатов металлической фазы.

Оптическая экстинкция в неоднородных средах вызвана поглощением и рассеянием, которые вносят вклад в амплитуду рассеяния вперед  $S(0)$ , определяющую сечение экстинкции:

$$C_{ext} = 4\pi Re\left(\frac{S(0)}{\tilde{k}^2}\right), \quad (1.3.2.1)$$

где  $\tilde{k} = \tilde{n}k_{vac}$  – комплексный волновой вектор в среде, а  $\tilde{n} = n + ik$  – комплексный показатель преломления. В случае, когда неоднородностями среды являются сферы случайного радиуса  $r = a$ , сечения экстинкции и рассеяния могут быть получены с помощью теории Ми [85]:

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{\tilde{k}^2} \sum_{i=1}^{\infty} (2i + 1) Re(a_i + b_i), \quad (1.3.2.2a)$$

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{\tilde{k}^2} \sum_{i=1}^{\infty} (2i + 1) (|a_i|^2 + |b_i|^2), \quad (1.3.2.2b)$$

где  $a_i$  и  $b_i$  – коэффициенты ряда рассеяния:

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{i2x^3 \tilde{m}^2 - 1}{3 \tilde{m}^2 + 2} - \frac{i2x^5 (\tilde{m}^2 - 1)(\tilde{m}^2 - 2)}{5 (\tilde{m}^2 + 2)^2} + \frac{4x^6 (\tilde{m}^2 - 1)}{9 (\tilde{m}^2 + 2)} \\ &\quad + O(x^7), \\ b_1 &= -\frac{ix^5}{45} (\tilde{m}^2 - 1) + O(x^7), \\ a_2 &= -\frac{ix^5 \tilde{m}^2 - 1}{15 (2\tilde{m}^2 - 3)} + O(x^7), \\ b_2 &= O(x^7). \end{aligned} \quad (1.3.2.3)$$

Здесь  $\tilde{m}^2 = \tilde{\epsilon}_{sph}/\tilde{\epsilon}_m$ , где  $\tilde{\epsilon}_{sph}$  и  $\tilde{\epsilon}_m$  – комплексные диэлектрические проницаемости сферических включений и кристаллической матрицы, соответственно,  $x = nk_{vac}a$ , где  $k_{vac}$  – волновой вектор для света в вакууме. Таким образом, выражения для сечений экстинкции и рассеяния преобразуются:



$$C_{ext} = 4\pi a^2 x \operatorname{Im} \left[ \frac{n^2(\tilde{m}^2 - 1)}{\tilde{n}^2(\tilde{m}^2 + 2)} \left( 1 + \frac{x^2(\tilde{m}^2 - 1)\tilde{m}^4 + 27\tilde{m}^2 + 38}{15(\tilde{m}^2 + 2)(2\tilde{m}^2 + 3)} \right) \right] + \frac{32\pi}{3} a^2 x^4 \operatorname{Re} \left[ \frac{n^2(\tilde{m}^2 - 1)^2}{\tilde{n}^2(\tilde{m}^2 + 2)^2} \right], \quad (1.3.2.4a)$$

$$C_{sca} = \frac{32\pi}{3} a^2 x^4 \left| \frac{\tilde{m}^2 - 1}{\tilde{m}^2 + 2} \right|^2. \quad (1.3.2.4b)$$

В случае, когда концентрация наночастиц мала, вклад отдельных нановключений в общую экстинкцию является независимым и приблизительно линейным, а коэффициент поглощения определяется сечением экстинкции и объемной долей рассеивающих центров [89]:

$$\alpha = \frac{3}{4} \frac{f}{\pi a^3} C_{ext}, \quad (1.3.2.5)$$

Если размеры нановключений существенно меньше длины волны света, т.е.  $x \ll 1$ , в выражении (1.3.2.4a) можно оставить только первое слагаемое. Полная оптическая экстинкция в данном случае определяется преимущественно поглощением, которое много больше рассеяния:

$$\alpha = \alpha_m + 3fnk_{vac} \operatorname{Im} \left( \frac{n^2 \tilde{m}^2 - 1}{\tilde{n}^2 \tilde{m}^2 + 2} \right), \quad (1.3.2.6)$$

где  $\alpha_m$  – оптическое поглощение в полупроводниковой матрице. Результирующее оптическое поглощение в случае малых по сравнению с длиной волны частиц зависит только от их объемной доли, но не от размера, что совпадает с результатами, полученными в рамках приближения эффективной среды Максвелла Гарнетта (раздел 1.3.1). При дальнейшем уменьшении размера нановключений, когда становятся существенными квантово-размерные эффекты, оптические свойства наночастиц начинают отличаться от таковых в объемном случае, и картина оптического поглощения в композитном материале меняется [90-92].

Коэффициент экстинкции в формуле (1.3.2.6) характеризует диссипацию энергии электромагнитной волны в системе металлических наночастиц вследствие различных процессов: теплового нагрева, межзонных переходов в металлах, фотоэмиссии электронов из металла в полупроводник [93]. Наиболее интересной особенностью поглощения является случай, когда знаменатель в выражении (1.3.2.6) обращается в ноль, т.е. при выполнении условия

$$\tilde{\epsilon}_{sph} = -2\tilde{\epsilon}_m, \quad (1.3.2.7)$$

что соответствует поглощению электромагнитной энергии поверхностными плазмонами в металлических нановключениях (плазмонный резонанс (ПР)) [85]. Условие (1.3.2.7) может быть выполнено, когда одна из компонент композита является металлом с отрицательной действительной частью диэлектрической функции. На практике данное условие никогда не выполняется точно, т.к. диэлектрические функции комплексны, а отклонение от сферичности наночастиц приводит к смещению и расщеплению ПР [85].

Когда объемная доля нановключений металла мала ( $f < 1\%$ ), оптическое поглощение в металло-полупроводниковом материале хорошо описывается выражением (1.3.2.6). Для объемных долей нановключений  $> 1\%$  необходимо учитывать изменения показателя преломления самосогласованным образом, что, как правило, осуществляется введением эффективной диэлектрической проницаемости (раздел 1.3.1). Если полупроводниковая матрица является непоглощающей, приближение эффективной среды и оптическая теорема для малых  $f$  дают одинаковые результаты. В области фундаментального поглощения полупроводника это неверно. В частности, в GaAs при энергиях больше  $E_g$  рассогласование подходов оказывается существенным даже при малых  $f$ .

Для количественного описания рассмотренных свойств металло-полупроводниковых материалов необходимо знание диэлектрической функции металлических нановключений, расчет которой может быть осуществлен в рамках модели Друде:

$$\tilde{\epsilon}_{sph} = \epsilon_{\infty} \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau} \right), \quad (1.3.2.8)$$

где  $\epsilon_{\infty}$  – высокочастотная диэлектрическая проницаемость,  $\tau$  – время свободного пробега электрона,  $\omega_p^2 = 4\pi N e^2 / \epsilon_{\infty} m_e$  – квадрат плазменной частоты. При  $\epsilon_{\infty} = 1$  и  $N = 4.4 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$   $\omega_p = 2.4 \times 10^{16} \text{ с}^{-1}$ , что соответствует дальнему ультрафиолету.

Сосчитанные спектры оптического поглощения в системе наночастиц металла Друде в вакууме, стекле и GaAs для  $f = 1\%$  приведены на рисунке 1.3.2.1 [89].

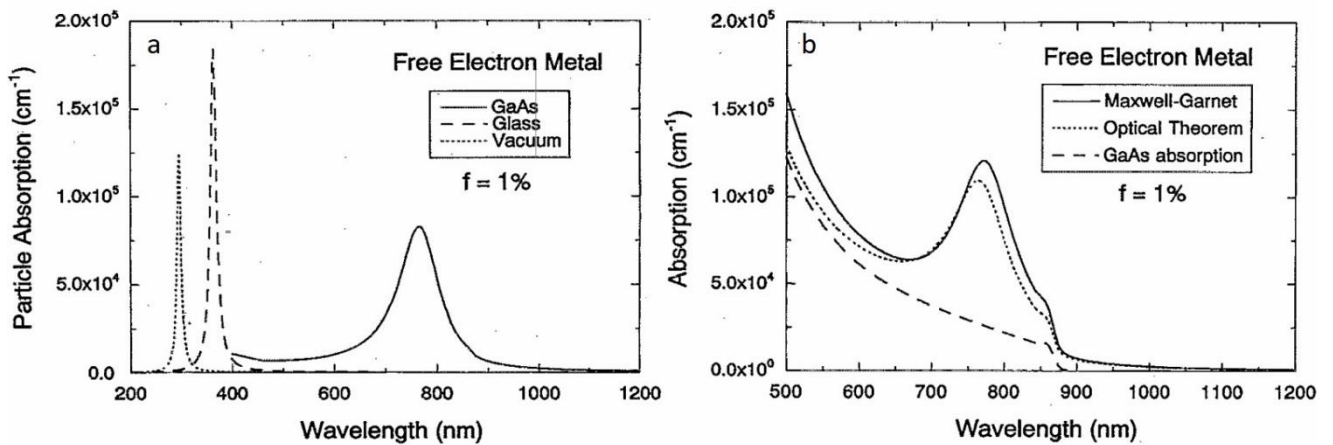


Рисунок 1.3.2.1. Спектры поглощения света наночастицами металла Друде в вакууме, стекле и GaAs(a), а также сравнение расчетных результатов по оптическому поглощению на основе оптической теоремы и приближения эффективной среды Максвелла Гарнетта, для нановключений металла Друде в GaAs для  $f = 1\%$ ,  $\epsilon_{\infty} = 2.9$  и  $\tau = 5 \text{ фс}$  (б) [89].

Комплексная диэлектрическая проницаемость GaAs была смоделирована на основе [94]. Используемые в расчете значения  $\epsilon_{\infty}$  и  $\tau$  равнялись 2.9 и 5 фс, соответственно, что отвечало

модельным наночастицам Ag. ПР для свободных наночастиц в вакууме располагался в дальнем ультрафиолете вблизи длины волны 300 нм. Использование стекла с  $\varepsilon = 2.25$  в качестве внешней среды приводило к смещению резонансной длины волны до 365 нм, при этом поглощение в системе увеличивалось. Значительно большая диэлектрическая проницаемость GaAs обеспечивала сдвиг длины волны ПР до 776 нм. Большое поглощение GaAs в данном диапазоне вносило существенный вклад в мнимую компоненту диэлектрической функции композитной среды и приводило к уширению пика ПР.

Сравнение сосчитанных в рамках оптической теоремы и приближения эффективной среды Максвелла Гарнетта спектров оптического поглощения в металло-полупроводниковом материале показано на рисунке 1.3.2.1(б) для  $f = 1\%$ ,  $\varepsilon_\infty = 2.9$  и  $\tau = 5$  фс [89]. В области прозрачности матрицы GaAs обе модели дают хорошее качественное и количественное согласие в случае малой объемной доли нановключений ( $f = 1\%$ ). Спектр коэффициента экстинкции, полученный в рамках приближения эффективной среды, в области поглощения GaAs оказывается незначительно смещенным и усиленным, причем, с ростом  $f$  подобная разница в спектрах будет увеличиваться [89].

### 1.3.3. Нановключения As и AsSb в GaAs

Важный класс металло-полупроводниковых композитных материалов представляют структуры As-GaAs, в которых матрица GaAs, выращенная методом ЛТ-МЛЭ, содержит неупорядоченную систему нановключений полуметалла As. Размеры нановключений варьируются и зависят от температур послеростовой термообработки [3, 14, 95].

Исследования оптических свойств метаматериалов As-GaAs открыли некоторые интересные особенности. Например, было обнаружено, что времена жизни носителей в них ультракороткие (менее 1 пс) [15-17], что делает наноструктуры As-GaAs привлекательными для использования в фотодетекторах и сверхбыстрых оптических переключателях [96]. Значительный фотоотклик, связанный с процессами внутренней фотоэмиссии из металлических нановключений [93], ниже края фундаментального поглощения делает возможным применение данных метаматериалов в детекторах дальнего инфракрасного излучения [96]. С точки зрения рассматриваемых оптических свойств, а также потенциальной приборно-элементной базы необходимо понимание влияния системы нановключений As на полную экстинкцию света в таком метаматериале.

Спектры поглощения света в As-GaAs, сосчитанные в приближении эффективной среды Максвелла Гарнетта, а также с использованием формализма оптической теоремы, представлены на рисунке 1.3.3.1a [89]. As является полуметаллом с необычной поверхностью Ферми [97], межзонные переходы в котором вызывают нарушение условия (1.3.2.7), вследствие чего в

оптических спектрах пик ПР непосредственно не наблюдается (рисунок 1.3.3.1б). Тем не менее, поглощение света, вызванное системой нановключений As, значительное и простирается вплоть до 1500 нм. В области прозрачности матрицы GaAs расчетные модели (рисунок 1.3.3.1а) аналогично случаю металла Друде дают одинаковый результат.

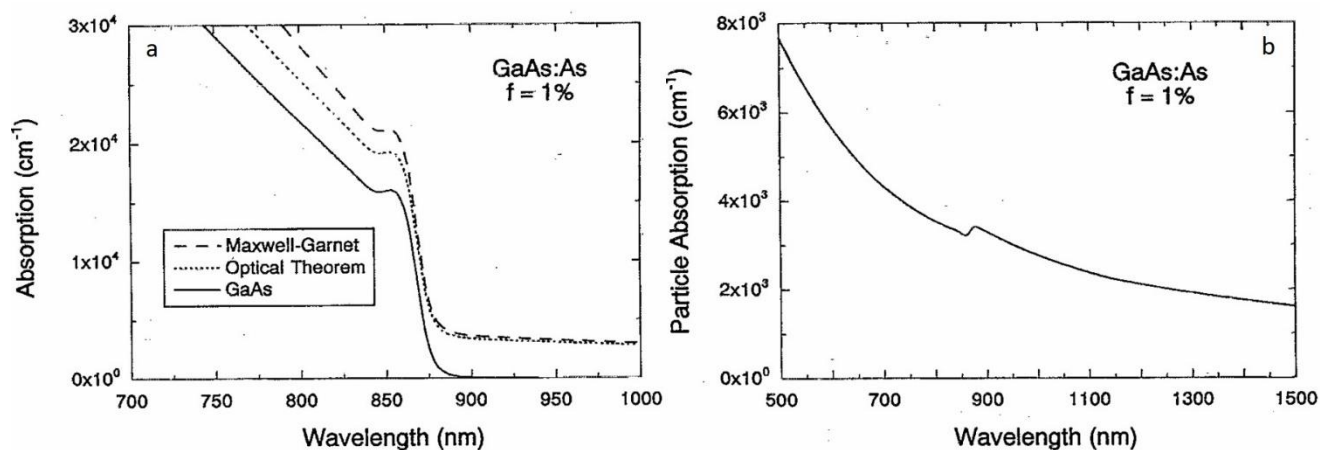


Рисунок 1.3.3.1. Суммарная оптическая экстинкция в системе As-GaAs, сосчитанная на основе оптической теоремы и приближения эффективной среды Максвелла Гарнетта (а). Спектр поглощения света нановключениями As в GaAs (б) [89].

Оптические свойства наночастиц модифицированного состава, AsSb, в матрице GaAs исследовались в работе [98] в рамках спектроскопии оптического отражения и пропускания. Нановключения в полупроводниковой среде располагались в квазидвумерных слоях, которые образовывали брэгговскую решетку с длиной волны резонансного отражения  $\sim 1400$  нм. В области полупроводниковой матрицы GaAs между слоями наночастиц AsSb была сформирована трехмерная хаотическая система нановключений As. В спектрах оптического отражения и пропускания полученного композитного материала не было выявлено особенностей, которые можно было бы связать с хаотической системой нановключений As, тогда как исследование оптического поглощения в периодической системе нановключений AsSb показало наличие существенных хвостов в области прозрачности матрицы GaAs. В спектрах оптического отражения при различных углах падения и поляризациях света система AsSb-GaAs показала наличие резонансного пика, вызванного брэгговской дифракцией света на слоях нановключений AsSb. Амплитуда пика резонансного отражения света была мала и не превышала  $\sim 5\%$ .

#### 1.4. Формирование нановключений As и AsSb в эпитаксиальных слоях GaAs

Большое разнообразие наномасштабных объектов в твердом теле может быть получено с использованием процессов самоорганизации [7], протекание которой возможно в объеме или на поверхности. В последнем случае атомный транспорт происходит намного быстрее, и

самоорганизация возможна в процессе эпитаксиального роста без дополнительных прерываний. К примерам данного подхода можно отнести рост самоупорядоченных полупроводниковых структур, а также формирование полупроводниковых квантовых точек [99, 100]. В случае, когда самоорганизация протекает в объеме, необходима двухступенчатая процедура, в рамках первого этапа которой создается метастабильная среда. На втором шаге при обеспечении соответствующих условий становится возможным непосредственное протекание процессов объемной самоорганизации. В качестве примера здесь может выступать формирование системы нанокластеров As в пленках GaAs, выращенных методом ЛТ-МЛЭ.

#### 1.4.1. Формирование избыточного As в пленках GaAs. Влияние легирования

Оптимальная температура роста пленок GaAs высокого кристаллического качества методом МЛЭ составляет  $\sim 600$  °С. При высоком соотношении атомарных потоков As/Ga (3 – 30) эпитаксиальные пленки GaAs являются стехиометрическими и обладают малой концентрацией собственных точечных дефектов, величина которой возрастает при понижении температуры роста. Типичные параметры роста пленок LTG-GaAs следующие [3]:

1. температура подложки GaAs варьируется в диапазоне 150 – 300 °С;
2. плотность потока атомов Ga составляет  $10^{14} - 10^{15}$  атомов/(см<sup>2</sup> × с);
3. отношение атомарных потоков As/Ga: 1 – 30;
4. скорость роста GaAs ограничена потоком атомов Ga и обычно составляет 1 мкм/час (т.е. 1 монослой/с).

При данных условиях роста в полупроводниковую матрицу GaAs захватывается избыточный мышьяк в форме антиструктурных дефектов: атомов замещения  $As_{Ga}$ , а также межузельных атомов  $As_i$  [4, 5]. Дефекты  $As_{Ga}$  характеризуются уровнями EL2 вблизи середины запрещенной зоны GaAs ( $E_c = 0.8$  эВ), ответственными за полуизолирующие свойства кристаллов GaAs. Другим типом точечных дефектов кристаллической решетки LTG-GaAs служат вакансии галлия,  $V_{Ga}$ , концентрация которых однозначно связана с концентрацией избыточного мышьяка [3]. Антиструктурные дефекты  $As_{Ga}$  и вакансии галлия  $V_{Ga}$  находятся либо в нейтральном ( $As_{Ga}^0, V_{Ga}^0$ ), либо в ионизированном зарядовом состояниях ( $As_{Ga}^+, V_{Ga}^-$ ) [3].

Избыток As в LTG-GaAs может быть определен при помощи различных методов [101], наиболее точные и распространенные из которых базируются на исследовании оптического ИК-поглощения и рентгеновской дифракции (РД) [14]. Для первого случая в работе [102] была получена калибровка, связывающая концентрацию нейтральных дефектов  $As_{Ga}$  с коэффициентом оптического поглощения на длинах волн 1.0 и 1.06 мкм, соответственно. Во втором случае исследуется влияние концентрации дефектов  $As_{Ga}$  на величину параметра рассогласования кристаллических решеток эпитаксиальной пленки LTG-GaAs и подложки GaAs.

Предполагается, что основными дефектами, ответственными за увеличение постоянной решетки пленки LTG-GaAs, служат антиструктурные дефекты мышьяка на месте галлия  $As_{Ga}$ . Расчетное значение длины связи As – As в структуре тетраэдрического нанокластера  $As_{Ga} - 4As_{As}$  на основе корреляционной зависимости составляет 0.265 нм, что значительно превышает длину связи Ga – As в GaAs (0.245 нм), а также длину связи As – As в ромбоэдрической мышьяковой решетке (0.251 нм). Стоит также отметить, что определенное значение длины тетраэдрической связи As – As в нанокластере хорошо согласуется с теоретическими расчетами [103, 104].

На рисунке 1.4.1.1 представлены спектры коэффициента оптического поглощения, демонстрирующие значительное увеличение концентрации точечных дефектов  $As_{Ga}$  вследствие понижения температуры эпитаксиального роста. Вариация соотношения потоков As/Ga в диапазоне 3 – 30 оказывала слабый эффект [88, 105, 106]. В случае, когда температура роста оказывалась ниже 150 °С, степень нестехиометричности LTG-GaAs становилась критической, что непосредственно влияло на кристаллическое совершенство структуры [14]. Максимальное достижимое значение концентрации антиструктурных дефектов  $As_{Ga}$  в пленках LTG-GaAs высокого кристаллического качества составляло  $(2 - 3) \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  [14].

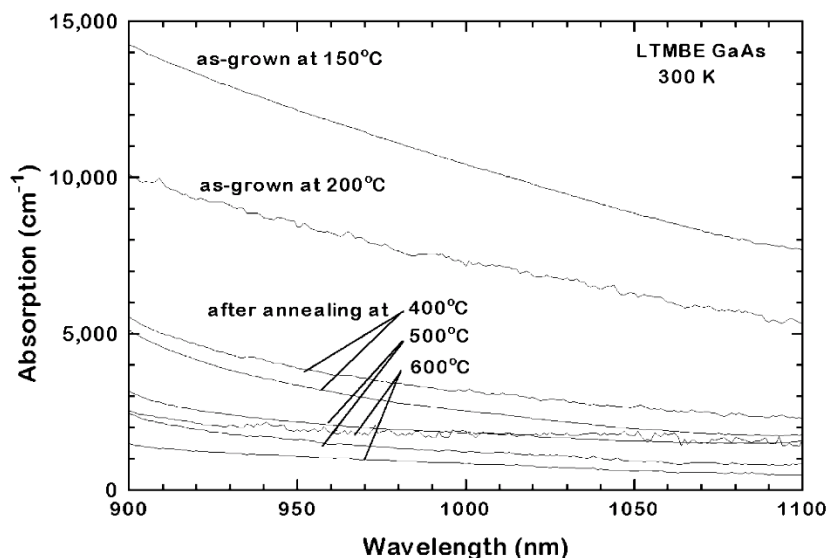


Рисунок 1.4.1.1. Оптическое поглощение антиструктурными дефектами As в пленках LTG-GaAs, выращенных и отожженных при различных температурах [14].

Формирование избыточного As в процессе низкотемпературного эпитаксиального роста зависит от легирования [107, 108]. В работах [3, 107-112] исследовалось влияние легирования примесями Si, Be и In на микроструктуру и свойства слоев LTG-GaAs. Было экспериментально показано, что легирование LTG-GaAs донорными или акцепторными примесями Si и Be при сохранении отношения потоков As/Ga и температуре роста 250 °С приводило к понижению концентрации избыточного As.

Микроструктурные исследования методом рентгеновской дифракции показали, что при увеличении количества легирующей примеси наблюдалось сближение рефлексов от эпитаксиальной пленки и подложки. При значениях концентрации примеси  $\sim 1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  пики рефлексов окончательно сливались, что означало, что постоянные решетки пленки LTG-GaAs и подложки GaAs становились одинаковыми [110]. Одновременно с этим наблюдалось уменьшение концентрации антиструктурных дефектов  $\text{As}_{\text{Ga}}$  (с  $3 \times 10^{19}$  до  $\sim 4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), а также происходил переход от прыжковой к электронной или дырочной проводимости, характерной для GaAs, легированного Si или Be. В условиях конкуренции за места в галлиевой подрешетке Si и Be имели больший приоритет и вытесняли избыточный As, что наблюдалось в широком диапазоне условий эпитаксиального роста [3].

При легировании пленок LTG-GaAs изовалентной примесью In ситуация была совершенно иная [113]. При концентрации In 0.2 ат. % концентрация дефектов  $\text{As}_{\text{Ga}}$  увеличивалась на 15% по сравнению со значением для нелегированных слоев LTG-GaAs (с  $5.7 \times 10^{19}$  до  $\sim 6.5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). Таким образом, изовалентные и электрически активные легирующие примеси в LTG-GaAs влияли на захват избыточного As по-разному.

#### **1.4.2. Влияние термообработки на структуру и свойства слоев низкотемпературного GaAs.**

##### **Формирование нановключений**

Количество избыточного мышьяка, в пленках LTG-GaAs, выращенных методом ЛТ-МЛЭ, существенно выходит за пределы области однородности материала. Данное метастабильное состояние оказывается замороженным при температуре роста вследствие малых коэффициентов диффузии точечных дефектов, которая может быть активирована в процессе послеростовой термообработки, что приводит к фазовым превращениям и формированию нановключений As. Уже в ранних работах [8, 105] было показано, что отжиг слоев LTG-GaAs в ростовой камере при температуре  $t_a > 400 \text{ }^\circ\text{C}$  существенно модифицировал микроструктуру и свойства материала. Удельное сопротивление отожженных слоев возрастало с  $10^2 - 10^3$  до  $10^6 - 10^8 \text{ Ом} \times \text{см}$ , тогда как рассогласование параметров решетки  $\Delta a/a$  уменьшалось [3]. Изменение параметра решетки эпитаксиальной пленки, выращенной при температуре  $t_a$  и отожженной при  $t_g$ , показано на рисунке 1.4.2.1 [88]. Видно, что послеростовой отжиг при температуре  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 15 мин обеспечивал значение постоянной решетки эпитаксиальной пленки LTG-GaAs, соответствующее стехиометрическому материалу GaAs. Исследование полуширин линий дифракции также подтверждало высокое кристаллическое качество отожженных структур [3].

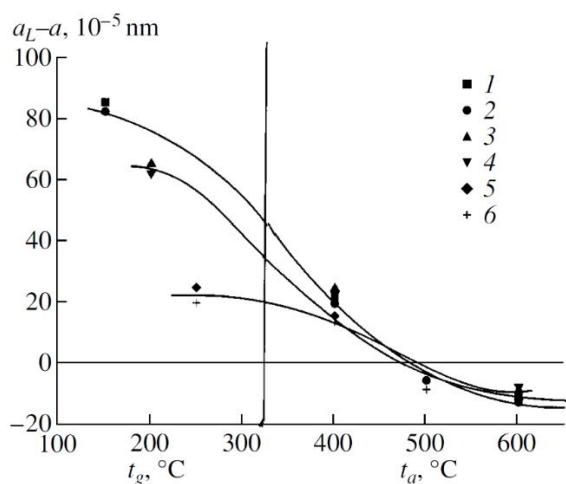


Рисунок 1.4.2.1. Зависимость разницы параметров решетки эпитаксиальной пленки LTG-GaAs  $a_L$  и подложки GaAs  $a$  от  $t_g$  и  $t_a$ . Время отжига 15 мин. Точки 1, 3, 5 и 2, 4, 6 соответствуют различным отношениям потоков As/Ga [88].

Термообработка пленок LTG-GaAs обеспечивает уменьшение концентрации антиструктурных дефектов  $\text{As}_{\text{Ga}}$  вследствие процессов диффузии, энергия активации которых варьируется от 1.4 эВ [114] до 1.6 эВ [107]. Концентрация галлиевых дефектов снижается также, однако, остается существенной. После высокотемпературных отжигов они служат основными точечными дефектами микроструктуры [115]. Как следствие, параметр решетки термообработанного при 600 °C LTG-GaAs становится меньше постоянной решетки подложки GaAs (рисунок 1.4.2.1).

Исследования микроструктуры отожженного материала LTG-GaAs методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показали наличие развитой системы мышьяковых преципитатов, расположение которых в объеме эпитаксиальной пленки было неупорядоченным [3]. Типичная концентрация и средний линейный размер нановключений составляли  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и  $\sim 5 \text{ нм}$ , соответственно [3]. Следует отметить, что данные значения зависели от отношения потоков As/Ga, а также от температуры и длительности отжига, увеличение которых обеспечивало рост наночастиц As. Тем не менее, данный процесс (оствальдовское созревание) был ограничен диффузией мышьяка в объеме эпитаксиального слоя [107]. На рисунке 1.4.2.2 представлен пример неупорядоченного распределения нановключений As в объеме полупроводниковой матрицы GaAs [9].

Анализ наблюдаемой картины муара свидетельствовал о кристаллической структуре нановключений As, которая зависела от их размеров. Наночастицы, диаметр которых превышал 3 нм, имели гексагональную кристаллическую структуру, характерную для As, которая несколько искажалась упругими напряжениями на границах раздела. Нановключения меньшего размера имели кубическую решетку. Несмотря на то, что кристаллические структуры



преципитатов и полупроводниковой матрицы GaAs существенно различны, нановключения As встраивались в GaAs практически бездефектно (без дислокаций, дефектов упаковки и т.д.) и формировали слабые локальные поля напряжений в окружающей матрице LTG-GaAs [14].

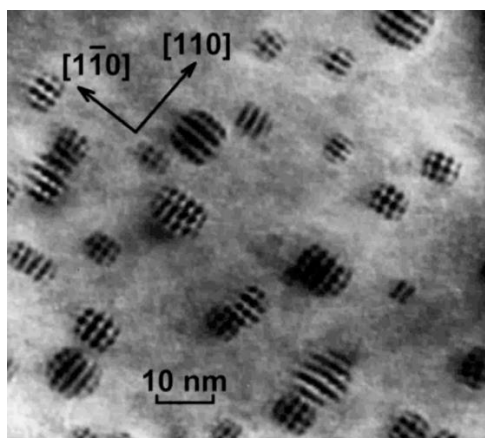


Рисунок 1.4.2.2. Светлопольное ПЭМ-изображение пленки нелегированного LTG-GaAs, выращенной при температуре 200 °C и отожженной при 600 °C. Проекция вдоль оси (001) [9].

Наночастицы As играют определяющую роль в формировании свойств материала LTG-GaAs, подвергнутого послеростовому отжигу [8]. Известно, что уровень Ферми на границе GaAs и металла фиксирован и расположен вблизи центра запрещенной зоны GaAs, что приводит к образованию областей обеднения заряда вблизи нановключений. Поскольку концентрация нановключений As в LTG-GaAs довольно велика ( $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), среднее расстояние между ними меньше удвоенной толщины области обеднения заряда. В результате матрица GaAs приобретает полуизолирующие свойства. Кроме того, электрические поля вблизи металло-полупроводниковых интерфейсов обеспечивают захват и высокую скорость рекомбинации неравновесных носителей заряда, в результате чего времена жизни в отожженных слоях LTG-GaAs не превышают 1 пс [3, 15-17].

### 1.4.3. Разработка микроструктуры композитного материала. Квазидвумерные слои нановключений As

Значительное пересыщение LTG-GaAs избыточным мышьяком приводит к гомогенному зарождению нановключений As металлической фазы в процессе послеростового отжига. В силу стохастической природы процесса нуклеации, пространственное распределение нановключений As в объеме LTG-GaAs оказывается случайным (рисунок 1.4.2.2). Для получения возможности контролируемого распределения наночастиц должна быть создана соответствующая неоднородная среда, которая может быть сформирована путем неравномерного легирования донорными, акцепторными или изовалентными примесями, формирования p-n- или

гетеропереходов, при помощи внешних или внутренних напряжений [116-120]. Рассмотрим более детально процесс  $\delta$ -легирования изовалентными примесями. Важным преимуществом такого подхода является точное (в атомном масштабе) пространственное формирование профиля легирования в направлении роста, а также прекрасная совместимость существующими ростовыми и приборными технологиями. Влияние изовалентных примесей на систему нановключений не сопровождается напрямую изменением электронных свойств матрицы GaAs [121, 122]. Таким образом, электронные свойства композитного материала оказываются модифицированными именно вследствие структурных преобразований.

$\delta$ -легирование изовалентными примесями может быть реализовано в рамках процесса ЛТ-МЛЭ путем прерывания потоков Ga или As и активизацией потоков Al, In или Sb. Номинальное количество легирующей примеси в  $\delta$ -слое варьируется в широком диапазоне с верхним пределом 1 – 1.5 ML [10, 116, 123]. Полученные таким образом тонкие слои оказываются когерентны спейсерам полупроводниковой матрицы GaAs.

Основная идея процесса  $\delta$ -легирования заключается в понижении барьера нуклеации избыточного As в LTG-GaAs, для чего подходят изовалентные примеси In и Sb. На рисунке 1.4.3.1а представлено светлопольное ПЭМ-изображение поперечного сечения образца, выращенного при температуре 200 °С,  $\delta$ -легированного In и отожженного при 500 °С в течение 15 мин [14].

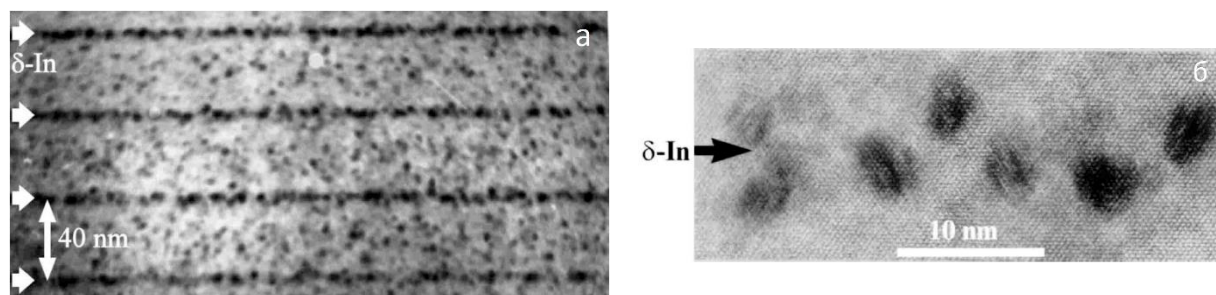


Рисунок 1.4.3.1. ПЭМ- и ВРЭМ-изображения пленки LTG-GaAs выращенной при температуре 200 °С,  $\delta$ -легированной In и отожженной при 500 °С в течение 15 мин [14].

Отчетливо различимы квазидвумерные слои наночастиц металла, которые совпадали с расположением  $\delta$ -слоев In. Исследование наноструктуры материала, выполненное методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ) (рисунок 1.4.3.1б), показало, что нуклеация нанокластеров As происходила на  $\delta$ -слоях In, однако их последующий неравномерный рост в различных направлениях приводил увеличению пространственной дисперсии [14]. ПЭМ-исследования образцов LTG-GaAs( $\delta$ -In), выращенных и отожженных при

различных условиях, показали, что эффективную толщину слоя нановключений As можно оценить, как удвоенное среднее значение диаметра нановключений As.

При отжиге пленок LTG-GaAs,  $\delta$ -легированных In, помимо гетерогенной нуклеации нановключений As вблизи  $\delta$ -слоев In имеют место процессы гомогенного образования зародышей As в объеме спейсеров GaAs. Подобное формирование 2D и 3D систем нановключений As в пленке LTG-GaAs хорошо заметно на рисунке 1.4.3.1a. Гетерогенное зародышеобразование обеспечивает более низкий барьер, и поэтому средний размер наночастиц As  $\delta$ -слоях In больше, чем в областях спейсеров GaAs, что важно для процесса оствальдовского созревания [122], в рамках которого большие нановключения растут, а малые растворяются. В результате, можно ожидать, что двумерное распределение нановключений окажется преобладающим после продолжительного высокотемпературного отжига. Однако данное предположение оказывается корректным только в определенном диапазоне условий послеростовой термообработки, в рамках которых можно обеспечить формирование более 90% наночастиц As вблизи  $\delta$ -слоев In [109, 124, 125].

На рисунке 1.4.3.2 приведены зависимости среднего объема нановключений As от температуры послеростового отжига в случае хаотического (в объеме пленки LTG-GaAs, 3D) и упорядоченного (на  $\delta$ -слоях, 2D) распределений In [14].

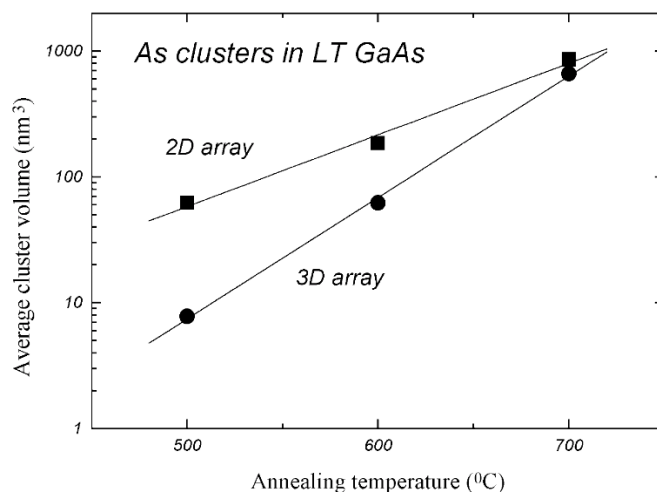


Рисунок 1.4.3.2. Средний объем нановключений As как функция температуры послеростового отжига для двух подсистем нанокластеров As в LTG-GaAs. Двумерное распределение нановключений As обеспечено  $\delta$ -легированием LTG-GaAs примесью In в процессе роста [14].

Хотя после отжига при 500 °C средний размер наночастиц As на  $\delta$ -слоях In значительно больше такового в объеме спейсеров GaAs, скорость роста в случае трехмерной самоорганизации ощутимо выше, и после отжига при температуре 700 °C размеры нановключений в обеих системах сравниваются. Дальнейшая самоорганизация в двумерной системе не протекает [122],

и вся система нановключений окончательно приобретает неупорядоченное распределение в соответствии с теорией Лифшица-Слезова.

#### 1.4.4. Модификация структуры нановключений

Мышьяковые нановключения располагаются в пленках LTG-GaAs бездефектно, практически не вызывая упругих напряжений в окружающей матрице [9, 88, 126]. С одной стороны, данная особенность позволяет легко формировать различные содержащие нанокластеры структуры без дополнительных дефектов, таких как дислокации, дефекты упаковки и т.д. С другой стороны, слабые поля упругих напряжений ограничивают взаимодействие и самоорганизацию в системе нановключений. Для создания локальных деформаций кластерная структура должна быть модифицирована.

В работе [10] было показано, что замена примеси In на изовалентную примесь Sb в процессе  $\delta$ -легирования LTG-GaAs вызвала изменение кристаллической структуры образующихся в процессе отжига металлических нановключений. Причиной данной модификации выступала сегрегация изовалентной Sb в нановключениях As, вызывающая значительную анизотропную деформацию в окружающей матрице LTG-GaAs. Результат исследования микроструктуры модифицированных нановключений AsSb на  $\delta$ -слоях Sb методом ВРЭМ показан на рисунке 1.4.4.1.

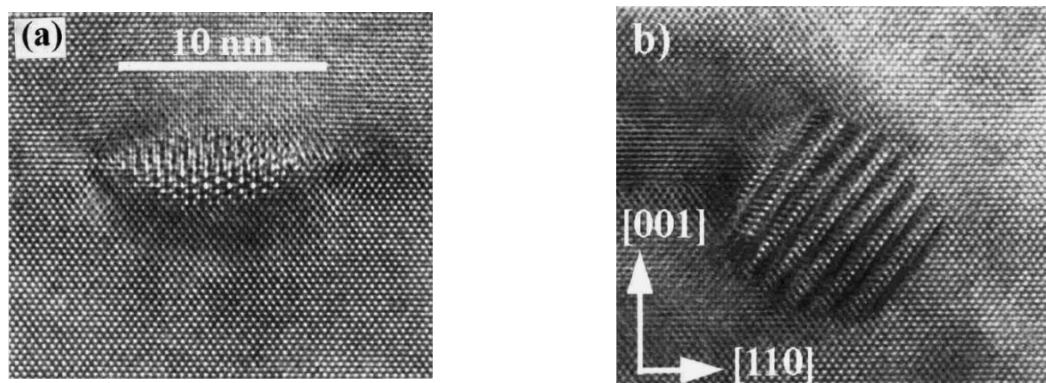


Рисунок 1.4.4.1. ВРЭМ-изображения сформированных вблизи  $\delta$ -слоев Sb нановключений AsSb в LTG-GaAs. Показаны ранняя стадия формирования нановключения (линзообразная форма) (а) и стадия с развитой ромбоэдрической структурой (б) [10].

Малые наночастицы AsSb имели линзоподобную структуру, тогда как в нелегированных или  $\delta$ -легированных In пленках LTG-GaAs форма нановключений As была сферическая [9, 126]. Более того, структура преципитатов также отличалась от ромбоэдрической, наблюдаемой ранее для нановключений As в LTG-GaAs с размерами свыше 3 нм [9, 126], что, по-видимому, было вызвано наличием локальных упругих напряжений в матрице LTG-GaAs. Увеличение

температуры отжига вызывало модификацию внутренней структуры нановключений AsSb до ромбоэдрической, а их форма приобретала сферическую. Оценка общего содержания Sb в модифицированных нановключениях составила несколько десятков ат.%. Преципитаты AsSb обладали большими межплоскостными расстояниями по сравнению с обычными наночастицами As в LTG-GaAs в отсутствие легирования Sb. При среднем диаметре нановключений AsSb до 7 – 8 нм они располагались на  $\delta$ -слоях Sb и оказывались когерентно напряженными. Формирование нановключений больших размеров сопровождалось образованием в плоскости  $\delta$ -слоев Sb межузельных дислокационных петель, что указывало на сильное пересыщение междуузлиями As, а также обеспечивало релаксацию напряжений в GaAs [11].

В работе [127] при помощи методов РД высокого разрешения и ПЭМ исследовалось формирование хаотической системы преципитатов AsSb в матрице LTG-GaAs. Исследуемые образцы были выращены методом LT-МЛЭ при температуре 200 °С и подвергнуты однородному легированию изовалентной примесью Sb. Термообработка в диапазоне температур 700 – 885 °С приводила к существенному уменьшению интенсивности и уширению пиков РД вследствие формирования большого количества дислокаций и других непрерывных дефектов структуры в эпитаксиальном слое. Высокотемпературный отжиг обеспечивал формирование развитой неупорядоченной системы нановключений в объеме эпитаксиального слоя LTG-GaAs, наблюдаемой в рамках ПЭМ-исследований. Размер нановключений увеличивался с ростом температуры отжига. На рисунке 1.4.4.2 представлено ПЭМ-изображение в режиме светлого поля в направлении (001) исследуемого образца LTG-GaAs, однородно легированного Sb и термообработанного при температуре 703 °С.

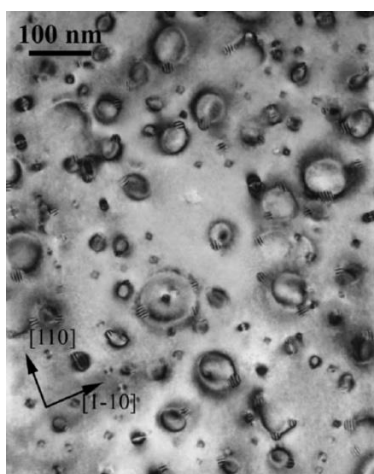


Рисунок 1.4.4.2. ПЭМ-изображение в режиме светлого поля пленки LTG-GaAs в направлении (001), легированной Sb и отожженной при температуре 703 °С [127].

Картина ПЭМ демонстрировала наличие хаотических массивов нановключений с характерными паттернами муара, микроструктура которых была аналогична таковой для нановключений As в LTG-GaAs в отсутствие легирования Sb [127]. Вблизи наночастиц наблюдались дислокационные петли, образованные за счет релаксации существенных упругих напряжений в матрице LTG-GaAs, возникавших вследствие сегрегации Sb в нановключениях As. Формирование дислокационных петель наблюдалось, когда диаметр наночастиц превышал 8 нм. Дислокационные петли увеличивались с ростом нановключений, что определяло резкое снижение качества кривых рентгеновской дифракции.

Выполненное в работе [10] сравнение образцов с системами  $\delta$ -слоев In и Sb показало, что скорость роста нановключений с температурой отжига была существенно выше в случае  $\delta$ -легирования Sb: формирование нановключений происходило уже после 15-минутного отжига при температуре 400 °C, тогда как в системе  $\delta$ -слоев In, а также в спейсерах GaAs сформированную систему нановключений выявить не удалось. На рисунке 1.4.4.3 приведены изображения  $\delta$ -слоев In и Sb с развитой системой нановключений As, сформированной в процессе отжига при температуре 500 °C в течение 10 мин [10].

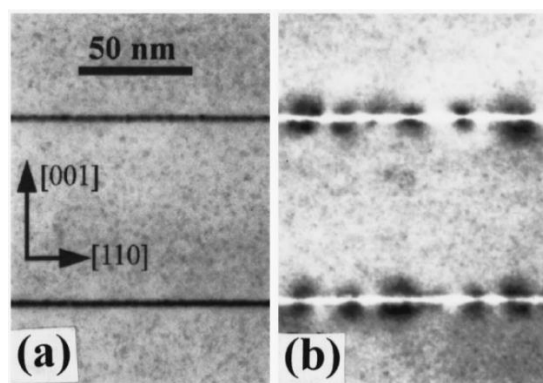


Рисунок 1.4.4.3. ПЭМ-изображения в режиме темного поля поперечного сечения образцов,  $\delta$ -легированных In (а) и Sb (б), отожженных при температуре 500 °C в течение 10 мин. Вблизи наночастиц AsSb наблюдаются упругие поля деформаций окружающей матрицы LTG-GaAs, представленные темным контрастом [10].

Как видно, повышение температуры отжига до 500 °C вызывало формирование нановключений на  $\delta$ -слоях для обоих типов легирующей примеси. В областях разделительных слоев LTG-GaAs контраст, обеспеченный нановключениями, был слаб вследствие их малого размера ( $\sim 2$  нм). Области темного контраста для образца с  $\delta$ -слоями In представляли композицию соответствующих контрастов от нановключений As и самих  $\delta$ -слоев (рисунок 1.4.4.3а). Светлый контраст на рисунке 1.4.4.3б представлял нановключения, сформированные на

$\delta$ -слоях Sb, сопровождающиеся локальными упругими напряжениями в матрице LTG-GaAs, отмеченными темным контрастом, не наблюдаемым в наноструктуре с  $\delta$ -слоями In.

Средний размер наночастиц в системе  $\delta$ -слоев In после отжига при 500 и 600 °C составлял 3 и 7 нм, соответственно, тогда как в системе  $\delta$ -слоев Sb при аналогичных условиях термообработки – 7 и 18 нм, соответственно. Данное наблюдение свидетельствует, что процесс преципитации избыточного As в LTG-GaAs зависит от типа легирующей примеси.

Перераспределение избыточного мышьяка при отжиге происходит благодаря диффузии антиструктурных дефектов  $As_{Ga}$ , чему способствует высокая концентрация вакансий галлия. Дополнительная разница между химическими потенциалами, необходимая для гетерогенной нуклеации избыточного As на  $\delta$ -слоях, по-видимому, связана с упругими напряжениями, создаваемыми рассогласованием параметров решеток GaAs, InAs, GaSb [14]. Отжиг  $\delta$ -легированных пленок LTG-GaAs сопровождается не только диффузией и преципитацией избыточного As вблизи границ  $\delta$ -слоев, но и взаимодиффузией In и Ga или Sb и As, соответственно. Эффективные коэффициенты самодиффузии должны существенно отличаться от таковых для стехиометрического материала GaAs, вследствие высокой концентрации собственных точечных дефектов  $V_{Ga}$  и  $As_i$ , влияющих на скорость протекания диффузионных процессов в катионной и анионной подрешетках GaAs, соответственно [128-130]. Экспериментальные исследования диффузионного размытия  $\delta$ -слоев In, Sb и Al подтверждают данное предположение [10, 116, 123, 131]. Было установлено, что эффективные коэффициенты самодиффузии в катионной и анионной подрешетках эпитаксиальных слоев LTG-GaAs в интервале температур отжига 400 – 700 °C на несколько порядков превышали значения, характерные для стехиометрического материала, тогда как энергии активации взаимодиффузии атомов In-Ga и Al-Ga в LTG-GaAs оказывались значительно пониженными. Энергия активации взаимной диффузии In-Ga составляла 1.1 эВ, что существенно меньше энергии активации миграции галлиевых вакансий в GaAs (1.9 эВ). Значительное уменьшение энергии активации взаимодиффузии являлось следствием того факта, что концентрации вакансий галлия и других точечных дефектов изменялись в процессе высокотемпературного отжига пленок LTG-GaAs.

## 1.5. Заключение

Металло-полупроводниковые композиционные метаматериалы на основе матриц LTG-GaAs и LTG-AlGaAs представляют большой интерес для фотоники и соответствующих приборных приложений. Технология роста данных наноструктур полностью совместима с промышленной технологией молекулярно-лучевой эпитаксии и отличается от последней пониженной температурой роста, использование которой приводит к ряду интересных явлений.

Одним из наиболее примечательных свойств наноструктур на основе LTG-GaAs служат ультракороткие времена рекомбинации неравновесных электронов и дырок, которые не превышают 1 пс [15-17]. Благодаря сверхбыстрым механизмам релаксации оптических характеристик, данные материалы оказываются привлекательными для использования в фотодетекторах, сверхбыстрых оптических переключателях и модуляторах [96]. Важной особенностью наноструктур на основе LTG-GaAs является возможность точно контролировать их оптические свойства, вообще говоря, отличающиеся от таковых в стехиометрическом случае, благодаря высоким концентрациям антиструктурных дефектов или формированию развитых систем металлических наночастиц. Пространственное распределение, размеры, объемная доля и химический состав нановключений могут быть варьируемы за счет температуры эпитаксиального роста, соотношений атомарных потоков, способов легирования примесями, а также условий последующей термообработки.

Наличие металлических нановключений приводит к модификации диэлектрических и оптических свойств окружающей полупроводниковой матрицы, а также потенциально позволяет усилить взаимодействие света с веществом, благодаря плазмонным возбуждениям в системе наночастиц. Эффективность взаимодействия метаматериала с электромагнитным излучением определяется резонансными характеристиками нановключений в данной оптической области, а также степенью диэлектрического контраста между компонентами композитной наноструктуры.

Исследования оптических свойств метаматериалов на основе полупроводниковой матрицы AlGaAs, содержащей неупорядоченные системы нановключений Ag, не выявили существенных особенностей взаимодействия света с системой наночастиц в области оптической прозрачности полупроводника [132]. Основной причиной этого, по-видимому, служила слишком большая энергия ПР для нановключений Ag, который располагался далеко в области фундаментального поглощения матрицы AlGaAs. Анализ оптических свойств матрицы GaAs с системой нановключений полуметаллического As продемонстрировал бóльшую степень влияния данных наночастиц на оптические свойства полупроводниковой среды. Расчетные [89] и экспериментальные [98] спектры экстинкции света показали широкие бесструктурные хвосты поглощения, лежащие далеко в области прозрачности GaAs. Результирующее взаимодействие света с таким метаматериалом было, тем не менее, невелико.

Исследование новых метаматериалов с расширенным окном прозрачности полупроводниковой среды, содержащей нановключения с меньшей резонансной энергией плазмонных возбуждений, таким образом, представляет большой фундаментальный интерес. Приближение ПР к оптическим частотам функционирования устройств на основе GaAs и AlGaAs, а значит, усиление взаимодействия электромагнитного излучения с собственными электронными возбуждениями в композитной системе может оказаться в значительной степени полезным для быстродействующих приборных приложений, а также формирования новых способов управления светом.



## Глава 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Исследуемые наноструктуры

Исследуемые наноструктуры, представляющие эпитаксиальные пленки  $\text{LTG-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , были выращены методом МЛЭ при низкой температуре  $200\text{ }^\circ\text{C}$  на 50-мм подложках полуизолирующего GaAs с ориентацией (001) с предварительно сформированным при оптимальной температуре  $580\text{ }^\circ\text{C}$  буферным слоем GaAs. Номинальная концентрация Al в пленках составляла 30%, что обеспечивало окно прозрачности для света с длинами волн – от 700 нм. Полученные пленки дополнительно заращивались тонкими слоями  $\text{LTG-AlAs}$  и  $\text{LTG-GaAs}$ , первый из которых служил в качестве барьера для исходящей диффузии и сублимации избыточного мышьяка, а второй защищал нижележащие слои от окисления. Подробная спецификация внутренней наноструктуры пленок  $\text{LTG-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  для различных исследуемых образцов приведена далее. Эпитаксиальный рост образцов осуществлялся в установках МЛЭ «Катунь» и «Штат» В. В. Преображенским, М. А. Путято и Б. Р. Семягиным в институте физики полупроводников имени А. В. Ржанова СО РАН в г. Новосибирск.

Отжиг выращенных наноструктур при температурах  $400 - 600\text{ }^\circ\text{C}$  осуществлялся в ростовой камере эпитаксиальной установки в течение 5 или 15 мин в зависимости от образца при избыточном давлении As. Дополнительный отжиг при температуре  $750\text{ }^\circ\text{C}$  проводился в лабораторных условиях в атмосфере  $\text{H}_2$  в течение 30 мин.

Исследование микроструктуры выращенных образцов было выполнено М. А. Яговкиной методом РД с использованием установки Bruker D8 Discover с источником  $\text{Cu K}\alpha$ , а также методом ПЭМ Н. А. Бертом и В. Н. Неведомским с помощью микроскопа Jeol JEM2100F с ускоряющим напряжением 200 кВ и пространственным разрешением 0.19 нм. Образцы для ПЭМ были приготовлены Л. А. Сокурой в планарной геометрии в плоскости (001) по стандартной методике механической полировки и травления ионами  $\text{Ag}^+$ . Микроструктурные исследования были выполнены в центре коллективного пользования «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН в г. Санкт-Петербург.

Подготовка образцов для исследования оптического пропускания в окне прозрачности полупроводниковой матрицы  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  проводилась Н. Д. Ильинской и Н. М. Лебедевой путем полного удаления подложки и буферного слоя GaAs посредством химического травления в

аммиачно-перекисном травителе состава  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH} = (3:1)$  (скорость травления  $\sim 10$  мкм/мин) с последующим селективным удалением оставшегося слоя GaAs в специально подобранном химическом составе на основе перекиси водорода и аммиака с  $\text{pH} = 7.5$ .

### 2.1.1. Неупорядоченные системы нановключений As и AsSb в $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$

1. Образец ВР2443 являлся референтным и представлял эпитаксиальный слой  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  толщиной 1 мкм, выращенный при оптимальной температуре подложки GaAs, 600 °С, и потоках элементов, обеспечивающих высокое кристаллическое совершенство и низкую концентрацию точечных дефектов структуры.
2. Образец ВР2441 отличался от ВР2443 низкой температурой роста 200 °С, что обеспечивало захват в растущий слой избыточного мышьяка в концентрации  $\sim 1\%$  [88]. Выращенный образец был разделен на пять частей, четыре из которых были подвергнуты отжигу при температурах 400 – 750 °С, что приводило к формированию неупорядоченных массивов нановключений As в объеме эпитаксиального слоя  $\text{LTG-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  [14, 88].
3. Образец ВР2442, как и ВР2441, был выращен при низкой температуре 200 °С, однако, дополнительно был подвергнут легированию изовалентной примесью Sb в процессе роста и представлял твердый раствор  $\text{LTG-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ . Выращенный образец был разделен на пять частей, четыре из которых были подвергнуты термообработке при 400 – 750 °С. Высокотемпературный отжиг, а также легирование эпитаксиального слоя сурьмой в процессе роста обеспечивали формирование неупорядоченной системы нановключений модифицированной микроструктуры AsSb в объеме эпитаксиальной пленки  $\text{LTG-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  [14, 27, 88].

Определение концентрации избыточного As и спецификация химического состава полупроводниковой матрицы образца ВР2442 были выполнены при помощи РД в режиме  $\theta - 2\theta$  сканирования (рисунок 2.1.1.1) [12, 13]. Наиболее интенсивный пик при угле 66.06° соответствует брэгговскому отражению от плоскостей (004) в полужке GaAs. Дифракция на аналогичном наборе плоскостей в эпитаксиальной пленке  $\text{LTG-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  обеспечивает пик меньшей интенсивности при меньшем угле. Положение данного пика по углу, как видно, изменяется при отжиге, что свидетельствует о структурных превращениях в образце. Кривые РД, соответствующие отжигам при температурах 400 – 600 °С, неразличимы. Это означает, что нуклеация имеет место при температуре ниже 400 °С, а остаточная нестехиометричность полупроводниковой матрицы остается мала, что типично для стадии оствальдовского созревания, которое определяется в большей степени перераспределением материала между включениями, чем обеднением пересыщенной матрицы [3, 133].

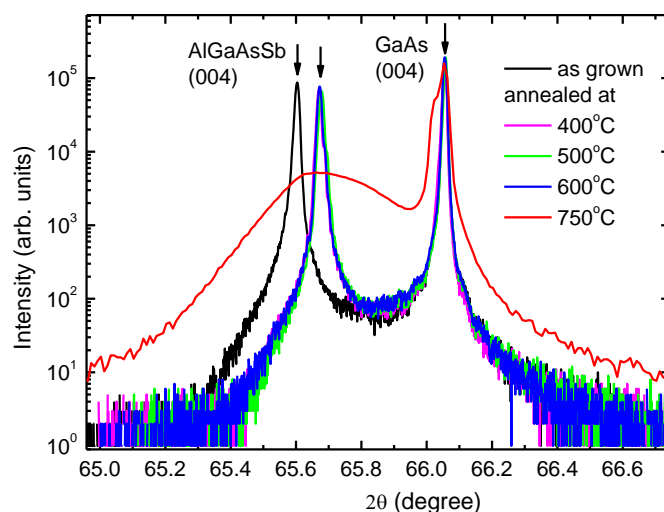


Рисунок 2.1.1.1. Кривые РД для различных частей образца BP2442.

Предполагается, что атомы избыточного As занимают преимущественно узельные позиции в подрешетке Ga. Длина связи  $As_{Ga} - As_{As}$  составляет 0.265 нм [134], что на 8% больше длины связи  $Ga_{Ga} - As_{As}$ . Сурьма  $Sb_{Ga}$  также может занимать узельные позиции в процессе низкотемпературного роста [12, 13]. Несмотря на отсутствие данных по длине связи  $Sb_{Ga} - As_{As}$ , она также должна быть несколько больше значения для связи  $Ga_{Ga} - As_{As}$ , поскольку ковалентный радиус Sb превышает таковой для Ga. Таким образом, анионные дефекты  $As_{Ga}$  и  $Sb_{Ga}$  в катионной подрешетке вызывали увеличение постоянной решетки материала LTG- $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  по сравнению со стехиометрическим случаем. Наблюдаемое в методе РД смещение рефлекса, связанного с эпитаксиальной пленкой, позволило получить количественную оценку концентрации антиструктурных дефектов  $As_{Ga}$  и  $Sb_{Ga}$  в образце до отжига, которая составила  $\sim 8 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  [12, 13, 134].

Альтернативным методом измерения концентрации антиструктурных дефектов в неотожженной части BP2442 являлось исследование оптического поглощения в ИК области спектра. Искомое значение было получено на основании калибровочной зависимости, связывающей коэффициент оптического поглощения при комнатной температуре на длине волны 1 мкм и концентрацию антиструктурных дефектов  $As_{Ga}$  в GaAs [102]. Коэффициент оптического поглощения на длине волны 1 мкм, полученный на основании экспериментальных данных по оптическому отражению и пропусканию в неотожженной части образца BP2442, составил  $4.83 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ , что соответствовало значению концентрации дефектов  $As_{Ga}$   $7.44 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Точный химический состав полупроводниковой матрицы  $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}Sb_y$  образца BP2442 определялся на основании экспериментальных значений постоянной решетки, измеренных в методе РД, а также на основании оптических измерений ширины запрещенной зоны,

соответствующей краю фундаментального поглощения при комнатной температуре. Значение параметра решетки исследовалось для стехиометрических случаев, т.е. после отжига при температурах 400 – 600 °С, и составило 0.56684 нм. Зависимость параметра решетки сплава AlGaAsSb от его состава была получена по закону Вегарда при рассмотрении четверной системы AlAs-GaAs-AlSb-GaSb [12, 13]:

$$\begin{aligned} a_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y} &= xy a_{\text{AlSb}} + x(1-y) a_{\text{AlAs}} + (1-x)y a_{\text{GaSb}} \\ &+ (1-x)(1-y) a_{\text{GaAs}}, \end{aligned} \quad (2.1.1.1)$$

где  $a_{\text{AlSb}} = 0.61355$  нм,  $a_{\text{AlAs}} = 0.5662$  нм,  $a_{\text{GaSb}} = 0.60959$  нм,  $a_{\text{GaAs}} = 0.56530$  нм. Зависимость ширины запрещенной зоны материала  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$  рассматривалась с использованием известных композиционных зависимостей для соответствующих квази-бинарных систем:

$$E_g(y) = 1.424 - 1.9y + 1.2y^2 \quad (2.1.1.2)$$

для  $\text{GaAs}_{1-y}\text{Sb}_y$  [135] и

$$E_g(x) = 1.424 + 1.155x + 0.37x^2 \quad (2.1.1.3)$$

для  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  [29]. Здесь пренебрегалось членами, отвечающими композиционной зависимости прямой запрещенной зоны квази-бинарных соединений AlAs-AlSb и AlSb-GaAs вследствие малости величины  $xy$ . Экспериментальное значение длины волны края фундаментального поглощения в образце, полученное при комнатной температуре, составило 1.71 эВ. Решение системы уравнений (2.1.1.1) – (2.1.1.3) позволило определить фактические значения концентраций Al и Sb в BP2442,  $x = (28 \pm 1)\%$  и  $y = (2.8 \pm 0.05)\%$ , соответственно.

Следует отметить, что высокотемпературный отжиг при 750 °С приводил к существенному уширению пика РД для эпитаксиальной пленки LTG- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  (рисунок 2.1.1.1). Подобное изменение формы кривой наблюдалось ранее в пленках LTG-GaAs, отожженных при температурах свыше 700 °С [127] и аналогично легированных примесью Sb и было связано с формированием дислокационных петель вблизи больших нановключений AsSb.

Микроструктурное исследование частей образца BP2442, отожженных при температурах 400 – 750 °С, выполнялось методом ПЭМ и позволило выявить формирование неупорядоченной системы нановключений AsSb, встроенных в кристаллическую полупроводниковую матрицу  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ . Форма нановключений практически не отличалась от сферической [12, 13]. Результаты ПЭМ-исследований для температуры отжига 600 °С приведены на рисунке 2.1.1.2а.

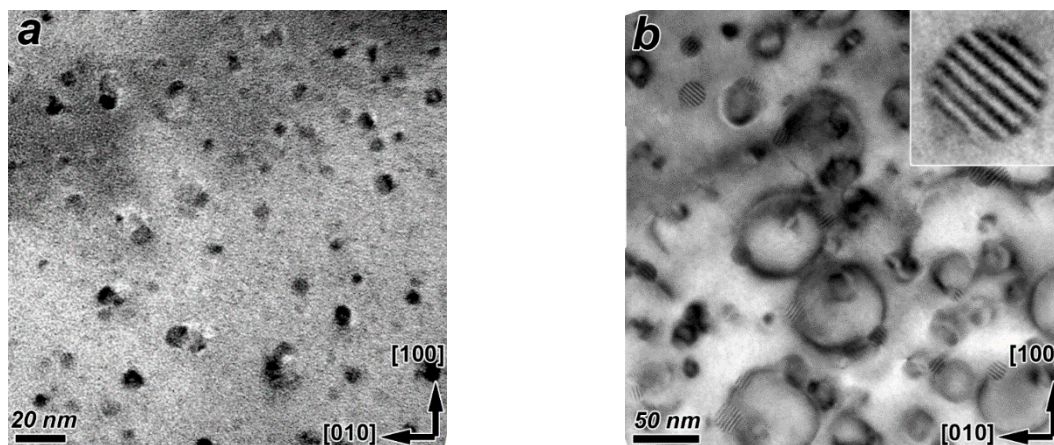


Рисунок 2.1.1.2. ПЭМ-изображения частей образца BP2442, отожженных при температурах 600 (а) и 750 °С (б). На вставке представлено увеличенное изображение нановключения AsSb [12, 13].

Согласно данным ПЭМ средний размер нановключений увеличивался с ростом температуры отжига и составлял 5 нм для температуры отжига 400 °С, 6 нм – для 500 °С, 7 нм – для 600 °С и 15 нм – для 750 °С, соответственно.

На рисунке 2.1.1.2б представлено ПЭМ-изображение части образца BP2442, отожженной при температуре 750 °С. Хорошо различима неупорядоченная система нановключений AsSb с сателлитными дислокационными петлями. Для некоторых нановключений заметны полосы муара, перпендикулярные направлениям (110) матрицы  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ . На основании измеренных в методе ПЭМ величин межплоскостных расстояний для наночастиц AsSb была выполнена оценка нижней границы концентрации Sb в сплаве AsSb, которая составила  $\sim 0.9$  [12, 13].

### 2.1.2. Периодические системы нановключений AsSb в $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$

1. Образец BP2444 представлял эпитаксиальный слой LTG- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  толщиной 1.2 мкм, подвергнутый периодическому  $\delta$ -легированию изовалентной примесью Sb. Количество  $\delta$ -слоев Sb составляло 12, а период их расположения равнялся 110 нм. Образец был разделен на пять частей, четыре из которых были подвергнуты отжигу при температурах 400 – 750 °С. Высокотемпературный отжиг, а также  $\delta$ -легирование эпитаксиального слоя в процессе роста обеспечивали формирование периодической системы квазидвумерных слоев наночастиц AsSb вблизи  $\delta$ -слоев Sb, а также неупорядоченных массивов нановключений As в промежуточной области полупроводниковой матрицы  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  [10, 14].
2. Образец ST1279 являлся аналогом образца BP2444, но содержал вдвое большее количество периодов, 24. Общая толщина эпитаксиальной пленки составляла 2.6 мкм. Номинальный период расположения  $\delta$ -слоев Sb равнялся 110 нм. Образец был разделен на две части, которые были подвергнуты термообработке при 600 и 750 °С, соответственно.

На рисунке 2.1.2.2а представлено изображение наноструктуры ВР2444 в поперечном сечении после отжига при температуре 600 °С, полученное методом ПЭМ.

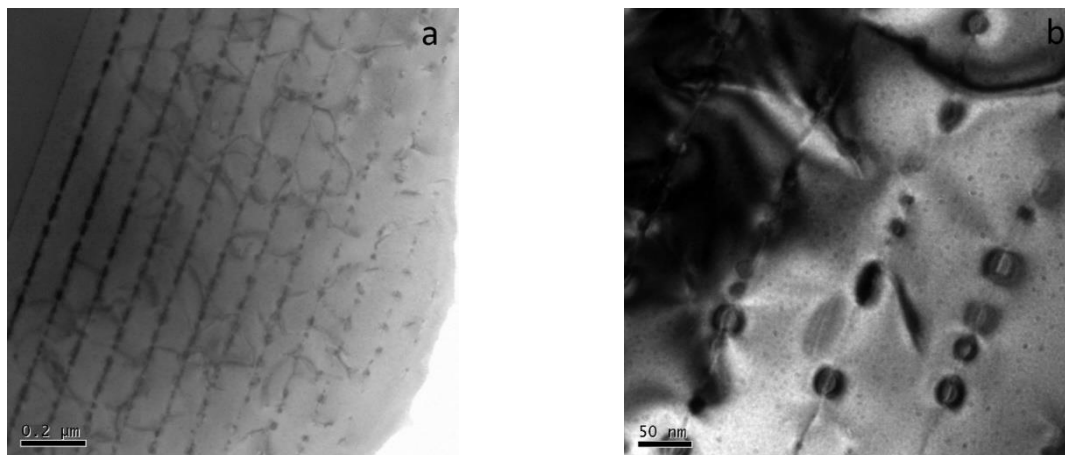


Рисунок 2.1.2.2. ПЭМ-изображения в поперечном сечении образца ВР2444 после отжига при температуре 600 °С.

Наблюдаемое вблизи правого края рисунка 2.1.2.2а ослабление контраста на системе нановключений в слоях обусловлено постепенно уменьшающейся толщиной образца вследствие специфики подготовки материала для исследования методом ПЭМ. Отчетливо различимы квазидвумерные массивы наночастиц AsSb, встроенные в кристаллическую полупроводниковую матрицу  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ . Толщина слоя нановключений была оценена, как удвоенное значение их среднего диаметра [10]. На рисунке 2.1.2.2б приведено детальное рассмотрение нескольких слоев нановключений AsSb. Следует отметить значительные упругие напряжения в матрице вблизи  $\delta$ -слоев Sb, вызванные сегрегацией Sb в нановключениях As. Аналогичная картина наблюдалась ранее для эпитаксиальных пленок LTG-GaAs( $\delta$ -Sb),  $\delta$ -легированных Sb и термообработанных при 500 °С [10]. В промежуточной области полупроводниковой матрицы наблюдается неупорядоченная система нановключений As. Поля упругих напряжений вблизи наночастиц As отсутствуют, что согласуется с результатами ранних микроструктурных исследований неупорядоченных систем As-GaAs [14].

### 2.1.3. Периодические системы квантовых ям $\text{GaAs}_{0.975}\text{P}_{0.025}$ - $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.975}\text{P}_{0.025}$ , содержащих массивы нановключений AsSbP

Образец ST1520, выращенный методом МЛЭ при температуре 200 °С, содержал упорядоченную систему КЯ LTG-GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub> и барьеров LTG-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub> с ширинами 10 нм и 130 нм, соответственно. Количество периодов наноструктуры равнялось 5. В процессе роста эпитаксиальная пленка была подвергнута периодическому  $\delta$ -легированию изовалентными примесями Sb и P так, что  $\delta$ -слои Sb располагались посередине КЯ, а также в барьерных областях

на расстояниях 10 нм от КЯ.  $\delta$ -слои Р располагались на границах материалов КЯ и барьеров. Вблизи буферного слоя GaAs был сформирован слой  $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ , который предполагался для использования в качестве резиста в случае селективного травления подложки и буферного слоя GaAs. Выращенная наноструктура была разделена на пять частей, четыре из которых были подвергнуты термообработкам в диапазоне температур 400 – 750 °С. Отжиг нестехиометрической наноструктуры, а также легирование эпитаксиального слоя изовалентными примесями V группы обеспечивали формирование системы преципитатов в областях КЯ и барьеров.  $\delta$ -слои Р предназначались для компенсации упругих напряжений, возникающих в объеме эпитаксиального слоя в процессе формирования системы наночастиц [136, 137].

Схема данного образца приведена на рисунке 2.1.3.1.

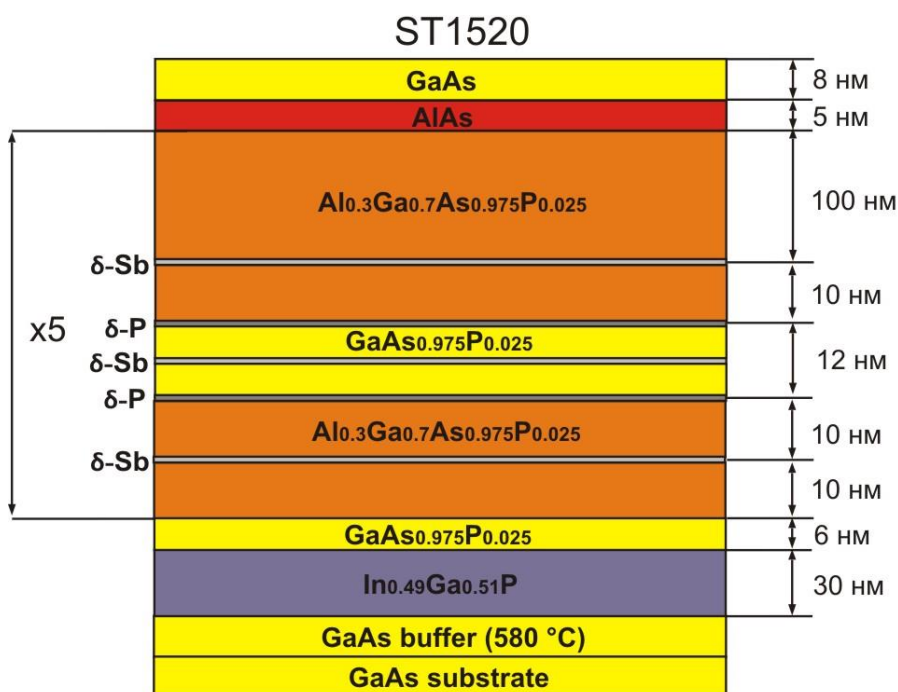


Рисунок 2.1.3.1. Схематическое представление структуры образца ST1520.

На рисунке 2.1.3.2 представлены результаты исследования методом РД в режиме  $\theta - 2\theta$  сканирования наноструктуры ST1520 в нестехиометрическом случае, а также после термообработок в диапазоне температур 400 – 600 °С. Стрелками отмечены рефлексы от набора плоскостей (004) в эпитаксиальной пленке и подложке GaAs.

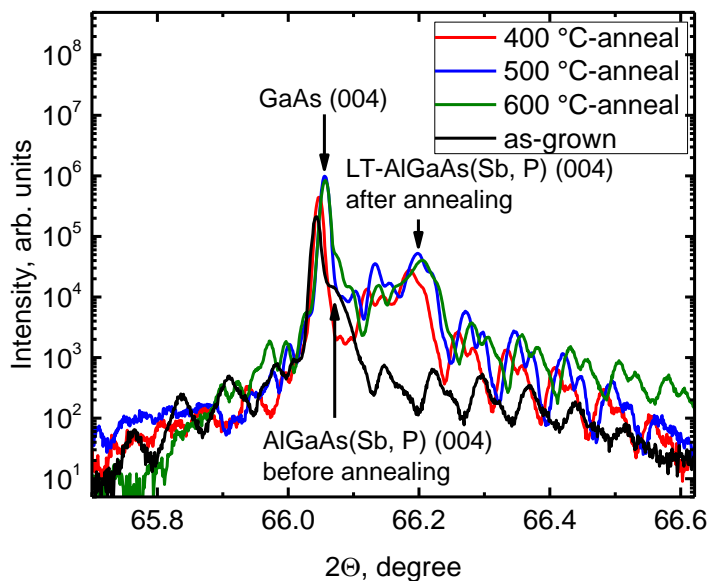


Рисунок 2.1.3.2. Спектры РД для неотожженной части образца ST1520, а также частей, подвергнутых термообработкам при 400 – 600 °С.

Сравнение с аналогичными зависимостями для образца ВР2442 на рисунке 2.1.1.1 демонстрирует иную картину релаксации среднего параметра решетки эпитаксиальной пленки после термообработок. Для образца ST1520 пик дифракции, отвечающий эпитаксиальной пленке, наблюдался вблизи  $2\theta = 66.07^\circ$ , что незначительно превышало соответствующее значение параметра  $2\theta$  для рефлекса от подложки GaAs и характеризовало меньшую величину среднего параметра решетки в эпитаксиальной пленке в сравнении с подложкой. Тем не менее, известно, что параметр решетки  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  превышает таковой для GaAs. Формирование таких антиструктурных дефектов, как  $\text{As}_{\text{Ga}}$  и  $\text{Sb}_{\text{Ga}}$  также ведет к увеличению постоянной решетки материала пленки, т.к. длины связи  $\text{Sb}_{\text{Ga}} - \text{As}_{\text{As}}$  и  $\text{As}_{\text{Ga}} - \text{As}_{\text{As}}$  превышают длину связи  $\text{Ga}_{\text{Ga}} - \text{As}_{\text{As}}$  [134].

Однако в указанном образце результирующее значение параметра кристаллической решетки оставалось меньше параметра решетки GaAs даже после высокотемпературных отжигов. Объяснение наблюдаемого эффекта может быть дано, учитывая низкую температуру роста, в процессе которого, по-видимому, происходил дополнительный захват некоторого количества примеси P, однородно распределяемой в объеме эпитаксиального слоя в качестве атомов замещения  $\text{P}_{\text{Ga}}$  в катионной подрешетке GaAs. Данное фоновое легирование приводило к уменьшению итогового параметра решетки, поскольку, как известно, ковалентный радиус P меньше такового для Ga, а следовательно, длина связи  $\text{P}_{\text{Ga}} - \text{As}_{\text{As}}$  должна быть меньше длины связи  $\text{Ga}_{\text{Ga}} - \text{As}_{\text{As}}$ . Химические составы материалов КЯ GaAsP и барьеров AlGaAsP в результате



оказывались модифицированными небольшой добавкой Р, оценка количества которой (0.25%) приведена в главе 5.

Исследование микроструктуры образца в нестехиометрическом случае, а также после термообработок при температурах 600 и 750 °С, было выполнено методом ПЭМ. На рисунке 2.1.3.3 представлен общий вид поперечного сечения эпитаксиального слоя до отжига. Отчетливо различимы 5 КЯ  $\text{GaAs}_{0.975}\text{P}_{0.025}$ , разделенных барьерами  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.975}\text{P}_{0.025}$ . В правой части изображения наблюдается формирование кристаллических дефектов вблизи поверхности, вызванное нестехиометрическим ростом. На рисунке 2.1.3.3б приведено увеличенное изображение области образца, содержащей слой  $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ , который граничит с буферным слоем GaAs. Тонкими темными линиями представлена сверхрешетка  $\delta$ -слоев Sb в центрах КЯ, а также в барьерных областях вблизи КЯ. Черным контрастом на интерфейсах ям и барьеров показаны  $\delta$ -слои Р. Следует отметить наличие одиночного тонкого слоя GaAs рядом с  $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ , также выступающего в роли КЯ.

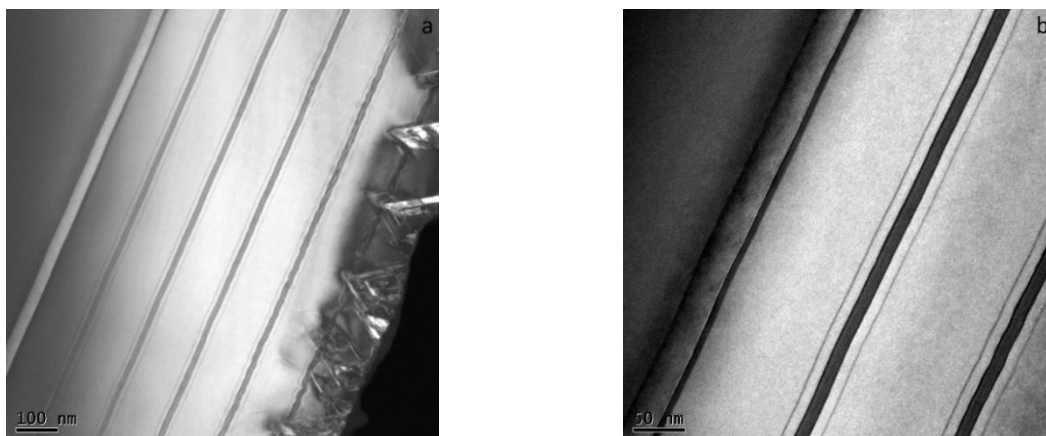


Рисунок 2.1.3.3. ПЭМ-изображения в поперечном сечении не подвергавшейся термообработке части образца ST1520.

Учитывая нечувствительность используемой методики ПЭМ к наличию антиструктурных дефектов, данная часть образца ST1520 демонстрирует высокий контраст, резкие эпитаксиальные интерфейсы, а также отсутствие видимых атомных градиентов.

Результаты ПЭМ-исследований системы КЯ после термообработок при температурах 600 и 750 °С представлены на рисунке 2.1.3.4. Высокотемпературные отжиги, благодаря изначально высокой концентрации точечных дефектов, а также легированию образца элементами V группы, приводили к формированию систем нановключений, встроенных в полупроводниковую матрицу [10, 14]. Средний размер нановключений зависел от условий термообработки и в областях КЯ составлял ~ 10 и ~ 15 нм для температур отжига 600 и 750 °С, соответственно. Следует отметить меньшую плотность системы наночастиц вблизи одиночной тонкой КЯ GaAs,

граница с  $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ , притом, что данная область наноструктуры, согласно методике подготовки образцов к ПЭМ-исследованиям, обладала наибольшей толщиной. Данное явление может быть обусловлено большей температурой роста одиночной тонкой КЯ, относительного оставшейся части эпитаксиального слоя, в результате чего концентрация антиструктурных дефектов в данной области образца оказывалась уменьшенной. Несмотря на существенное размытие  $\delta$ -слоев Sb и P, эпитаксиальные интерфейсы КЯ, как видно, сохранялись резкими и не были подвержены диффузионному размытию после термообработок.

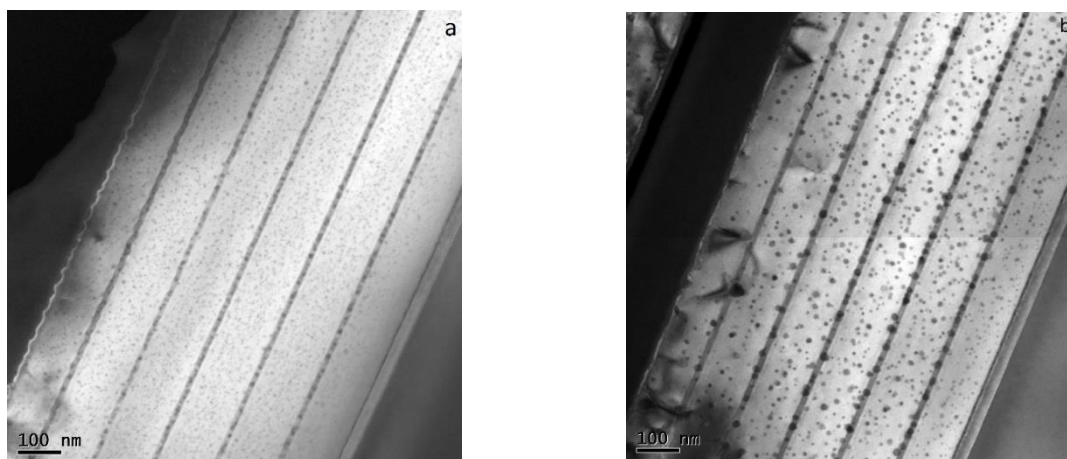


Рисунок 2.1.3.4. ПЭМ-изображения в поперечном сечении отожженных при температурах 600 °C (а) и 750 °C (б) частей образца ST1520.

Итоговое сравнение результатов ПЭМ для нестехиометрического случая, а также после термообработок при температурах 600 и 750 °C показано на рисунке 2.1.3.5 (соответствующие обозначения: ST1520-0, ST1520-6, ST1520-7).

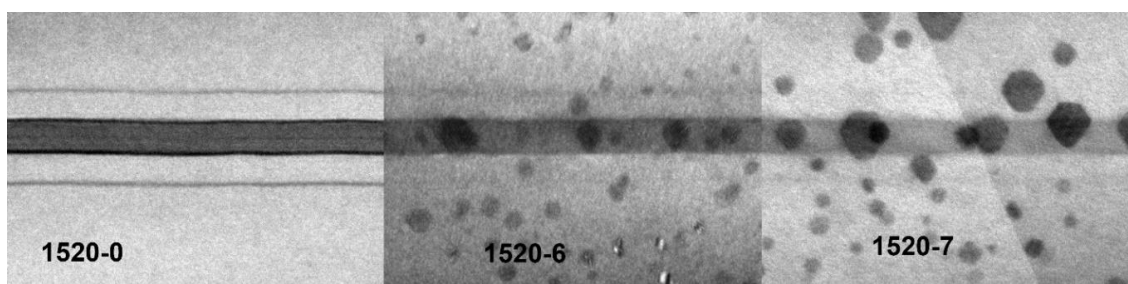


Рисунок 2.1.3.5. Сравнение результатов ПЭМ для неотожженной части ST1520 (ST150-0), а также для частей, подвергнутых отжигу при температурах 600 и 750 °C (ST150-6 и ST1520-7).

Как видно, с ростом температуры отжига размер нановключений увеличивался, что соответствовало режимам формирования систем металлических наночастиц в образце BP2442, а также в наноструктурах из работ [10, 14]. Важно также отметить, что, тогда как  $\delta$ -слой Sb и P практически полностью исчезали после термообработки при максимальной температуре, ширина

КЯ GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub> сохранялась с точностью до флуктуаций, обеспеченных ее локальным утонением вблизи сформированных нановключений. Исследуемая наноструктура в сравнении с данными ПЭМ на рисунках 2.1.1.2б и 2.1.2.2б и результатами из работ [12, 13, 131] демонстрировала высокое кристаллическое качество материала после отжига, а также отсутствие дислокаций несоответствия, что позволяло сделать предположение о наличии фосфора в преципитатах, бездефектно встроенных в кристаллическую матрицу. Присутствие фосфора понижало упругую энергию нановключений в полупроводнике и обеспечивало снижение степени рассогласования параметров кристаллических решеток наночастиц и окружающей матрицы вследствие наличия в них атомов Sb, ковалентный радиус которых существенно превосходил таковые для P и Ga. С учетом сделанных предположений химический состав сформированных нановключений был идентифицирован как AsSbP.

## 2.2. Методика эксперимента

### 2.2.1. Спектроскопия оптического отражения и пропускания

Спектроскопия отражения и пропускания света в тонких пленках, а также объемных материалах является распространенным методом, позволяющим получать информацию об оптических свойствах образцов в широком спектральном диапазоне. Для исследуемых в настоящей работе металло-полупроводниковых композитных систем в оптических спектрах, в частности, можно ожидать особенности, связанные с резонансным поглощением и рассеянием электромагнитного излучения плазмонными возбуждениями в системе наночастиц. Спектральный диапазон, представляющий интерес, определяется условием ПР в соответствии с формулой (1.3.2.7).

Следует отметить, что в данном типе оптической спектроскопии слоистых структур возможно наблюдение дополнительных спектральных особенностей, вызванных конструктивной интерференцией световых волн. Исследование оптических спектров, а также поиск слабых резонансных особенностей, таким образом, осложняются присутствием сильных осцилляций коэффициентов отражения и пропускания света в области прозрачности материала. Данные осцилляции Фабри-Перо возникают вследствие интерференции световых волн, многократно отраженных от двух и более поверхностей внутри слоистой системы.

В качестве примера среды, в которой может наблюдаться такая интерференция, рассмотрим слой материала, на который под углом  $\theta_1$  из левой среды с показателем преломления  $n_1$  падает световая волна, после уходящая в правую среду с показателем преломления  $n_2$  под углом  $\theta_2$ . Обозначим амплитудные коэффициенты отражения и пропускания на левой и правой границах, как  $r_1$  и  $t_1$  и  $r_2$  и  $t_2$ , соответственно. Интенсивность первого прошедшего луча  $I_1$  можно выразить следующим образом [139]:

$$I_1 = I_0 t_1 t_2 e^{i\delta}, \quad (2.2.1.1)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего света,  $\delta = \frac{2\pi d}{\lambda} (n + ik) \cos \varphi$  – фазовый параметр, где  $d$  – толщина слоя,  $\lambda$  – длина волны,  $n$  и  $k$  – вещественная и мнимая части показателя преломления слоя,  $\varphi$  – угол распространения света в слое. Полная интенсивность прошедшего через слой излучения с учетом многократных отражений

$$I_T = \sum_{j=0}^{\infty} I_0 t_1 t_2 e^{i\delta} (r_1 r_2 e^{i2\delta})^j = \frac{I_0 t_1 t_2 e^{i\delta}}{1 - r_1 r_2 e^{i2\delta}} \quad (2.2.1.2)$$

позволяет получить окончательное выражение для коэффициента оптического пропускания, описывающего конструктивную интерференцию Фабри-Перо, возникающую при прохождении света через слой:

$$T = \left( \frac{n_1 \cos \theta_1}{n_2 \cos \theta_2} \right) [I_T^* I_T] = \left( \frac{n_1 \cos \theta_1}{n_2 \cos \theta_2} \right) \left[ \frac{(I_0 t_1 t_2)^2}{1 + r_1^2 r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos 2\delta} \right]. \quad (2.2.1.3)$$

Амплитудные коэффициенты оптического отражения и пропускания,  $r$  и  $t$ , для s- и p-поляризации определяются формулами Френеля:

$$r_s = \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t}, \quad (2.2.1.4a)$$

$$r_p = \frac{n_i \cos \theta_t - n_t \cos \theta_i}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t} \quad (2.2.1.4б)$$

$$t_s = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t}, \quad (2.2.1.4в)$$

$$t_p = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t}, \quad (2.2.1.4г)$$

где  $n_i$  – показатель преломления левой среды относительно границы раздела, на которую свет падает под углом  $\theta_i$ ,  $n_t$  – показатель преломления правой среды, в которой свет распространяется под углом  $\theta_t$  к нормали.

Если показатель преломления среды оказывается периодически модулированным (например, за счет формирования квазидвумерных слоев нановключений металлической фазы в полупроводнике или формирования периодической решетки КЯ), в оптических спектрах ожидаются особенности, связанные с брэгговской дифракцией электромагнитных волн. Главный пик должен наблюдаться на длине света, определяемой законом Вульфа-Брэгга:

$$\lambda_{Br} = 2d \sqrt{\varepsilon_{eff} - \sin^2 \theta}, \quad (2.2.1.5)$$

где  $d$  – период структуры,  $\varepsilon_{eff}$  – эффективная диэлектрическая проницаемость среды,  $\theta$  – угол падения света.

В данной работе экспериментальное исследование спектров оптического отражения и пропускания для образцов ВР2441 и ВР2442, содержащих неупорядоченные системы наночастиц As и AsSb в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , а также для референтного образца ВР2443, не содержащего нановключений металлической фазы, осуществлялось при нормальном падении света при комнатной температуре. Исследуемые эпитаксиальные пленки располагались на подложках GaAs или на оптическом стекле после химического травления последних с целью проведения исследований оптического пропускания в окне прозрачности  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ .

Оптическое исследование брэгговских систем нановключений AsSb в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  для образцов ВР2444 и ST1279 осуществлялось при нормальном падении, а также при углах падения света  $7.5 - 85^\circ$  в режиме  $\theta - 2\theta$  сканирования для s- или p-поляризаций при комнатной температуре.

Источником белого света являлась галогеновая лампа Osram HLX 100W 6.6A с коллиматором. Для передачи света в рамках оптической установки использовались оптоволоконные кабели QP400-2-VIS-NIR OceanOptics. Для поляризации света использовалась призма Глана-Тейлора. Запись спектров осуществлялась при помощи программного обеспечения SpectraSuite с использованием мини-спектрометров OceanOptics QE65Pro (рабочий диапазон: 200 – 1100 нм, оптическое разрешение: 0.8 нм) и NIRQuest-512 (рабочий диапазон: 900 – 1700 нм, оптическое разрешение: 1.5 нм) с охлаждаемыми детекторами Hamamatsu S7031-1006 и G9204-512 в оптических диапазонах 600 – 1000 нм и 1000 – 1600 нм, соответственно. В качестве опорного сигнала использовался спектр лампы, на который впоследствии происходила нормировка оптических спектров. Спектр коэффициента оптической экстинкции вычислялся по закону Бугера-Ламберта-Бера на основании экспериментальных данных по оптическому отражению и пропусканию:

$$\alpha d = -\ln \frac{T}{(1-R)^2}, \quad (2.2.1.6)$$

где  $d$  – толщина слоя,  $R$  и  $T$  – коэффициенты оптического отражения и пропускания.

### 2.2.2. Оптическая модуляционная спектроскопия электроотражения

С момента своего внедрения в 1964 г. модуляционная спектроскопия (МС) зарекомендовала себя, как продвинутая методика исследования и характеристики свойств объемных полупроводников, систем пониженной размерности (поверхностей, интерфейсов, гетероструктур, и т.д.) и приборных структур. Основная идея подхода МС заключается в измерении и интерпретации модификации оптического отклика образца, вызываемых изменением условий эксперимента, к примеру, внешней периодической модуляцией некоторого параметра, применяемого к образцу. Источником модуляции, представляющей периодическое

внешнее возмущение, может служить электрическое поле (электро модуляция), световое излучение (фото модуляция), механическое напряжение (пьезо модуляция) и т.д. Меняющийся оптический отклик исследуемой системы рассматривается в терминах разностных нормализованных спектров, к примеру, оптического отражения,  $\Delta R/R$ , или оптического пропускания,  $\Delta T/T$ , что позволяет исключать паразитные спектральные особенности в измерительной системе. Наблюдаемые в эксперименте отклонения, как правило, малы, так что разностные сигналы тесно связаны с производной абсолютного спектра по отношению к меняющемуся параметру. Дифференциальная природа МС позволяет выделять спектральную структуру в области энергий фотонов вблизи межзонных (межподзонных) переходов и подавлять различные фоновые эффекты, не представляющие интереса. Слабые особенности, обычно не наблюдаемые в абсолютных спектрах, часто оказываются усиленными и могут наблюдаться в большом количестве даже при комнатной температуре.

#### 2.2.2.1. Экспериментальная установка

Источником белого света в измерительной системе служила лампа Osram HLX 100W 6.6A, излучение которой разлагалось на компоненты в монохроматоре МДР-23. Свет с длиной волны  $\lambda$  и интенсивностью  $I_0(\lambda)$  падал на образец. Источником модуляции выступал блок питания с максимальным постоянным напряжением 600 В, которое модулировалось с частотой  $\Omega_m$  при помощи внешнего генератора частоты, сигнал с которого также поступал на синхронный детектор в качестве опорного. Переменное электрическое поле подводилось к образцу в бесконтактном режиме: образец помещался в держатель наподобие конденсатора, одна из обкладок которого представляла сплошную металлическую пластину, а вторая – проволочную сетку, не препятствующую фокусировке пятна света на поверхности образца. Расстояние между обкладками составляло  $\sim 1$  мм. Измерения осуществлялись в гелиевом оптическом криостате optCRYO105 при температурах 6 – 290 К. Отраженный свет, падающий на образец под углом  $45^\circ$ , фокусировался на кремниевом фотодиоде Hamamatsu, сигнал с которого поступал в синхронный детектор Stanford Research Systems SR830, позволяющий регистрировать переменную компоненту сигнала,  $I_0(\lambda)\Delta R(\lambda)$ .

Исследование спектра отражения  $I_0(\lambda)R(\lambda)$  осуществлялось в идентичных условиях при замене источника модулирующего напряжения на механический прерыватель светового потока, располагаемый у входной щели монохроматора МДР-23. Результирующий спектр  $\Delta R(\lambda)/R(\lambda)$  рассчитывался делением соответствующих измеренных компонент  $\Delta R(\lambda)$  и  $R(\lambda)$ .

#### 2.2.2.2. Анализ формы спектральных линий

Подгонка формы наблюдаемых спектральных линий является одним из ключевых свойств МС. Определение точных значений энергий и параметров уширения для оптических переходов с точностью до единиц мэВ на основе анализа формы экспериментальных пиков оказывается возможным, благодаря локализации наблюдаемых особенностей вблизи конкретных значений энергий фотонов.

Дифференциальные изменения в оптическом отражении можно рассматривать в терминах модификации комплексной диэлектрической функции  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  [140-142]:

$$\Delta R/R = a(\varepsilon_1, \varepsilon_2)\Delta\varepsilon_1 + b(\varepsilon_1, \varepsilon_2)\Delta\varepsilon_2, \quad (2.2.2.2.1)$$

где  $a$  и  $b$  – коэффициенты Серафина, связанные с невозмущенной диэлектрической функцией,  $\Delta\varepsilon_1$  и  $\Delta\varepsilon_2$  – изменения диэлектрической функции вследствие внешнего воздействия. Величины  $\Delta\varepsilon_1$  и  $\Delta\varepsilon_2$  связаны соотношениями Крамерса-Кронига (1.1.1.2). Вблизи края фундаментального поглощения объемного материала  $b \approx 0$  [142], так что  $\Delta R/R \approx a(\varepsilon_1, \varepsilon_2)\Delta\varepsilon_1$ . В многослойных наноструктурах вследствие эффектов интерференции необходимо учитывать обе величины  $\Delta\varepsilon_1$  и  $\Delta\varepsilon_2$ . Функциональный вид  $\Delta\varepsilon_1$  и  $\Delta\varepsilon_2$  для данного возмущения может быть рассчитан при условии, что известны диэлектрическая проницаемость, а также критические точки [143].

Электромодуляция является наиболее сложной формой МС, поскольку такое возмущение способно нарушить трансляционную симметрию материала [143-147]. Именно данный аспект отвечает за форму спектральной линии, определяемую третьей производной оптического отклика по меняющемуся электрическому полю, при определенных значениях поля [143].

Для связанных состояний носителей на примесных центрах, в КЯ, экситонов возмущающее поле не приводит к ускорению движения электронов и дырок вследствие локализации частиц и их волновых функций в пространстве. Электрическое поле добавляет линейный потенциал, смещающий и меняющий форму потенциала носителей в низкоразмерной системе (эффект Штарка). Электроны и дырки остаются в связанном состоянии, но становятся пространственно поляризованными, что приводит к изменению энергетического спектра и интеграла перекрытия волновых функций. Модификация потенциала также приводит к изменению времени жизни связанных состояний,  $\Gamma$ , вследствие туннелирования. В данном случае форма исследуемых спектральных особенностей  $\Delta R/R$  определяется первой производной оптического отклика по меняющемуся полю [146].

Электромодуляция может быть разбита на три условные категории слабого ( $|\hbar\theta| \leq \Gamma$ , где  $\hbar\theta$  – электрооптическая энергия,  $\Gamma$  – параметр уширения), промежуточного ( $|\hbar\theta| \geq \Gamma$ , но  $eFa_0 \ll E_g$ , где  $F$  – приложенное поле,  $a_0$  – постоянная решетки или соответствующая величина периода в наноструктуре,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны) и сильного ( $|\hbar\theta| \gg \Gamma$ , но  $eFa_0 \approx E_g$ ) поля в зависимости от относительных значений характеристических энергий [142, 144].

В режиме слабого поля для несвязанных состояний электронов и дырок изменение диэлектрической функции может быть представлено в виде [142]

$$\Delta\varepsilon = [(\hbar\theta)^3/12E^2][(\partial^3/\partial E^3)E^2\varepsilon(E - E_g, \Gamma)], \quad (2.2.2.2.2)$$

где энергия  $E(F)$ , приобретаемая свободной частицей в поле  $F$  может быть записана как

$$E(F) = q^2 F^2 t^2 / 2\mu_{\parallel}, \quad (2.2.2.2.3)$$

где  $q$  – заряд,  $F$  – электрическое поле,  $t$  – время,  $\mu_{\parallel}$  – приведенная масса в направлении поля.

Если функциональный вид  $\varepsilon$  может быть представлен лоренцевой формой, выражение (2.2.2.2.1) принимает простой вид

$$\Delta R/R = (\hbar\theta)^3 \text{Re}[Ae^{i\varphi}(E - E_g + i\Gamma)^{-m}] = (\hbar\theta)^3 L(E - E_g, \Gamma). \quad (2.2.2.2.4)$$

Здесь  $A$  и  $\varphi$  – амплитудный и фазовый параметры, учитывающие влияние неоднородного электрического поля, электрон-дырочное взаимодействие и интерференционные эффекты [142, 144]. В режиме слабого поля параметр  $L(E - E_g, \Gamma)$ , характеризующий форму спектральной линии  $\Delta R/R$ , не зависит от модулирующего поля. Параметр  $m$  зависит от типа критической точки. Для точки  $M_0$  в трехмерном случае, соответствующей прямой запрещенной зоне GaAs,  $m = 2.5$ . В двумерном случае  $m = 3$  [142].

В случае, когда условие слабого поля не выполняется, но  $eFa_0 \ll E_g$ , в спектрах диэлектрической функции могут наблюдаться осцилляции Франца-Келдыша. Точный вид зависимости  $\Delta R/R$  в режиме промежуточного поля с учетом уширения,  $\Gamma$ , сложен и включает вычисление функций Эйри в верхней комплексной плоскости. Тем не менее, в работах [148, 149] было получено относительно простое выражение:

$$\Delta R/R \propto \exp\left[-\frac{2(E - E_g)^{1/2}\Gamma}{(\hbar\theta)^{3/2}}\right] \cos\left[\frac{(4/3)(E - E_g)^{3/2}}{(\hbar\theta)^{3/2}} + \chi\right] [E^2(E - E_g)]^{-1}, \quad (2.2.2.2.5)$$

где  $\chi$  – произвольный фазовый множитель. Из выражения (2.2.2.2.5) может быть получено значение  $n$ -го экстремума в системе осцилляций Франца-Келдыша:

$$n\pi = (4/3)[(E_n + E_g)/\hbar\theta]^{3/2} + \chi, \quad (2.2.2.2.6)$$

где  $E_n$  – энергия фотона для  $n$ -го экстремума. Полное электрическое поле  $F$  может быть вычислено на основании периода осцилляций при условии, что величина  $\mu_{\parallel}$  известна [143].

Изменение диэлектрической функции при электромодуляции в случае сильного поля исследовалось в работах [145-147, 150] и может быть выражено как [151]

$$\Delta\varepsilon_i = [A_E f_E^{(i)} + A_{\Gamma} f_{\Gamma}^{(i)} + A_I f_I^{(i)}](I/\Gamma)F, \quad (2.2.2.2.7a)$$

где  $I$  – интенсивность перехода, определяемая степенью перекрытия волновых функций,  $i = 1, 2$ ,

$$A_E = (1/\Gamma)(\partial E_g/\partial F), \quad (2.2.2.2.7b)$$

$$A_{\Gamma} = (1/\Gamma)(\partial \Gamma/\partial F), \quad (2.2.2.2.7в)$$



$$A_I = (1/\Gamma)(\partial I/\partial F), \quad (2.2.2.2.7\Gamma)$$

$$f_E^{(i)} = (\partial \varepsilon_i/\partial E_g), \quad (2.2.2.2.7\text{д})$$

$$f_\Gamma^{(i)} = (\partial \varepsilon_i/\partial \Gamma), \quad (2.2.2.2.7\text{е})$$

$$f_I^{(i)} = (\partial \varepsilon_i/\partial I). \quad (2.2.2.2.7\text{ж})$$

Для связанных состояний (экситонов, носителей на примесях, состояний в КЯ) невозмущенная диэлектрическая проницаемость в выражениях (2.2.2.2.7) может быть представлена лоренцевой или гауссовой функцией в зависимости от механизма уширения и/или температуры [145-147, 152, 153]. Диэлектрическая функция КЯ определяется экситонными эффектами даже при высоких температурах из-за увеличенной энергии связи экситона при пониженной размерности. Таким образом, функции Лоренца или Гаусса оказываются подходящими для описания меняющегося диэлектрического отклика в наноструктурах.

В первом случае невозмущенная диэлектрическая функция может быть записана в виде [142, 143]:

$$\varepsilon = 1 + I/(E - E_g + i\Gamma). \quad (2.2.2.2.8)$$

Комбинированная спектральная зависимость  $\Delta R/R$  с учетом вычисления соответствующих производных в (2.2.2.2.7) может быть описана выражением (2.2.2.2.4) для  $m = 2$  [143]. Во втором случае  $\varepsilon$  может быть представлена следующим образом:

$$\varepsilon = 1 + I(L_1 + iL_2), \quad (2.2.2.2.9\text{а})$$

где

$$L_1 = +(y/\Gamma)\Phi(1, 3/2, -y^2/2), \quad (2.2.2.2.9\text{б})$$

$$L_2 = -(\pi/2)^{1/2}(1/\Gamma) \exp(-y^2/2), \quad (2.2.2.2.9\text{в})$$

где  $y = (E - E_g)/\Gamma$ , а  $\Phi$  – вырожденная гипергеометрическая функция. Результирующее выражение для  $\Delta R/R$  в случае использования гауссовой функции дается формулой [143]:

$$\Delta R/R = \left[ a f_E^{(1)} + b f_E^{(2)} \right] (I A_E / \Gamma) F. \quad (2.2.2.2.10)$$

## 2.3. Методики численного расчета

### 2.3.1. Диэлектрическая проницаемость объемного материала AlGaAs

Разработка и исследование полупроводниковых наноструктур на основе материала AlGaAs требует точного знания его диэлектрических и оптических свойств, для описания которых принято использовать модели, оперирующие понятием комплексной диэлектрической проницаемости,  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ , или показателя преломления. Относительно простая модель расчета диэлектрической функции объемного AlGaAs, представленная Адачи в работах [20, 29, 154] и частично рассмотренная в главе 1 в разделах 1.1.1 и 1.1.2, описывает

диэлектрическую проницаемость на основании четырех параметров, соответствующих прямым запрещенным зонам  $E_0$ ,  $E_0 + \Delta_0$ ,  $E_1$  и  $E_1 + \Delta_1$ , а также формализма затухающих гармонических осцилляторов для учета вклада более высоких зон  $E'_0$ ,  $E_2(X)$  и  $E_2(\Sigma)$ . Применение данной модели оказывается преимущественно корректным только в области оптической прозрачности материала, в результате чего было предложено несколько ее модификаций [154-163]. Так, в [160-162] была разработана довольно сложная модель, в которой параметры затухания для переходов более не рассматривались, как константные, а описывались при помощи лоренцевых или гауссовых функций. Тип уширения варьировался в зависимости от значения соответствующего параметра в выражении для частотно зависимой величины затухания. Подгонка экспериментальных данных для диэлектрической функции  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  [28] была выполнена в диапазоне энергий 1.5 – 6.0 эВ и концентраций Al от  $x = 0$  до  $x = 0.8$  с шагом 0.1 и содержала 119 подгоночных параметров. Среднеквадратичное отклонение показателя преломления не превышало 2.5% для всех значений  $x$  [161]. Наилучшие расчетные результаты в [161] были обеспечены за счет использования гауссовых функций при описании уширений. В работе [163] также было показано, что применение гауссианов в модели Адачи [154] позволяет добиться хорошего качественного и количественного согласия с экспериментальными данными для GaAs и AlAs даже в области энергий, соответствующих  $E_0$ , где оригинальная модель оказывалась некорректной.

В данном исследовании используется подход, предложенный в работе [164] и расширяющий формализм из [163] на тройные сплавы  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , точность которого (максимальное среднеквадратичное отклонение для показателя преломления  $\leq 2.2\%$ ) соответствовала точности модели [161], притом, что общее количество подгоночных параметров было существенно меньше, 88.

Полное выражение для диэлектрической функции

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{1\infty} + \varepsilon^I(\omega) + \varepsilon^{II}(\omega) + \varepsilon^{III}(\omega) + \varepsilon^{IV}(\omega) \quad (2.3.1.1)$$

определяется четырьмя компонентами, соответствующими вкладам переходов в критических точках ( $E_0$  и  $E_0 + \Delta_0$ ), ( $E_1$  и  $E_1 + \Delta_1$ ) и ( $E'_0$ ,  $E_2(X)$  и  $E_2(\Sigma)$ ), а также учетом двумерных экситонов Ванье для  $E_1$  и  $E_1 + \Delta_1$  и более высоких зон.

#### **а. Переходы $E_0$ и $E_0 + \Delta_0$**

При допущении параболической дисперсии энергетических зон вклад диэлектрическую проницаемость, обусловленный переходами в трехмерных критических точках  $M_0$ ,  $E_0$  и  $E_0 + \Delta_0$ , может быть представлен в виде [154]:

$$\varepsilon^I(\omega) = AE_0^{-3/2} \left[ f(\chi_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{E_0}{E_0 + \Delta_0} \right)^{3/2} f(\chi_{0s}) \right], \quad (2.3.1.2)$$

где

$$f(y) = y^{-2}[2 - (1 + y)^{1/2} - (1 - y)^{1/2}], \quad (2.3.1.3)$$

$$\chi_0 = \frac{\hbar\omega + i\Gamma_0}{E_0}, \quad (2.3.1.4)$$

$$\chi_{0s} = \frac{\hbar\omega + i\Gamma_0}{E_0 + \Delta_0}, \quad (2.3.1.5)$$

где  $A$  и  $\Gamma_0$  – параметры, определяющие интенсивность и затухание применительно к переходам  $E_0$  и  $E_0 + \Delta_0$ , соответственно.

### б. Переходы $E_1$ и $E_1 + \Delta_1$

В модели [154] было получено следующее выражение для вклада в  $\varepsilon(\omega)$  переходов в двумерных критических точках  $M_0$   $E_1$  и  $E_1 + \Delta_1$ :

$$\varepsilon^{\text{II}}(\omega) = -B_1\chi_1^{-2} \ln(1 - \chi_1^2) - B_{1s}\chi_{1s}^{-2} \ln(1 - \chi_{1s}^2), \quad (2.3.1.6)$$

где

$$\chi_1 = \frac{\hbar\omega + i\Gamma_1}{E_1}, \quad (2.3.1.7)$$

$$\chi_{1s} = \frac{\hbar\omega + i\Gamma_1}{E_1 + \Delta_1}. \quad (2.3.1.8)$$

Величины  $B_1$  ( $B_{1s}$ ) и  $\Gamma_1$  определяют интенсивность и затухание применительно к переходам  $E_1$  и  $E_1 + \Delta_1$ , соответственно. Вклад двумерных экситонов Ванье (дискретные серии экситонных линий для  $E_1$  и  $E_1 + \Delta_1$ ) равен

$$\varepsilon^{\text{III}}(\omega) = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{(2n-1)^3} \left( \frac{B_{1x}}{E_1 - \frac{G_1}{(2n-1)^2} - \hbar\omega - i\Gamma_1} + \frac{B_{2x}}{(E_1 + \Delta_1) - \frac{G_{1s}}{(2n-1)^2} - \hbar\omega - i\Gamma_1} \right), \quad (2.3.1.9)$$

где  $B_{1x}$  и  $B_{2x}$  – силы осциллятора, а  $G_1$  и  $G_{1s}$  – энергии Ридберга для  $E_1$ - и  $E_1 + \Delta_1$ -экситонов, соответственно. Здесь полагается, что  $G_1 = G_{1s} = 0$  [154, 163]. Суммирование экситонных вкладов должно осуществляться до тех пор, пока очередное слагаемое не станет меньше  $10^{-4}$  [164].

### с. Переходы $E'_0$ , $E_2(X)$ и $E_2(\Sigma)$

Особенности, связанные с данными переходами, могут быть представлены в рамках модели затухающих гармонических осцилляторов, характеризуемых энергией  $E_j$ , силой осциллятора  $f_j$  и константой затухания  $\Gamma_j$ , где  $j = 2, 3, 4$  [154]:

$$\varepsilon^{\text{IV}}(\omega) = \sum_{j=2}^4 \frac{f_j^2}{E_j^2 - (\hbar\omega)^2 - i\hbar\omega\Gamma_j}. \quad (2.3.1.10)$$

#### d. Частотно зависимое затухание

Если параметры затухания в выражениях (2.3.1.2 – 2.3.1.10) заменить на их частотно зависимое представление

$$\Gamma'_i(\omega) = \Gamma_i \exp \left[ -\alpha_i \left( \frac{\hbar\omega - E_i}{\Gamma_i} \right) \right], \quad (2.3.1.11)$$

форма спектра мнимой части  $\varepsilon(\omega)$  может быть варьируема в зависимости от соотношения параметров  $\alpha_i$  и  $\Gamma_i$  [164]. Так, при изменении  $\alpha$  от 0 до 0.3, кривая для  $\varepsilon_2(\omega)$  меняется от чистого лоренциана до практически гауссовой, тогда как при больших значениях  $\alpha_i/\Gamma_i$  ее крылья оказываются даже более узкими. Это позволяет исключать широкие хвосты поглощения в  $\varepsilon_2(\omega)$ , характерные для лоренцевой функции. Поскольку механизм уширения не задан априори (оба параметра  $\alpha_i$  и  $\Gamma_i$  являются подгоночными), рассматриваемая модель оказывается очень гибкой.

Виды зависимостей  $E_0$ ,  $E_0 + \Delta_0$ ,  $E_1$  и  $E_1 + \Delta_1$  от концентрации Al  $x$  были определены в [161]. Энергии данных критических точек могут быть аппроксимированы при помощи полиномов третьей степени относительно  $x$ :

$$E_i(x) = E_i(0) + [E_i(1) - E_i(0)]x + (c_0 + c_1x)x(1 - x). \quad (2.3.1.12)$$

Значения  $E_i(0)$ ,  $E_i(1)$ ,  $c_0$  и  $c_1$  приведены в таблице 2.3.1.1.

Таблица 2.3.1.1. Параметры, описывающие композиционную зависимость энергий критических точек  $E_0$ ,  $E_0 + \Delta_0$ ,  $E_1$  и  $E_1 + \Delta_1$  согласно [161].

Параметр	$E(0)$	$E(1) - E(0)$	$c_0$	$c_1$
$E_0$ , эВ	1.410	1.583	0.2242	-1.4235
$E_0 + \Delta_0$ , эВ	1.746	1.455	0.1931	-1.2160
$E_1$ , эВ	2.926	0.962	-0.2124	-0.7850
$E_1 + \Delta_1$ , эВ	3.170	0.917	-0.0734	-0.9393

Композиционные зависимости остальных параметров, используемых в модели, также аппроксимируются полиномами третьей степени в форме  $a_{0i}(1 - x) + a_{1i}x + (a_{2i} + a_{3i}x)x(1 - x)$ .

Наилучший результат, достигнутый в рассматриваемой модели, был получен путем одновременной подгонки всех расчетных спектров для  $\varepsilon(\omega)$  под соответствующие экспериментальные данные из работы [28] для всех значений концентрации Al. Это позволило получить коэффициенты в кубических зависимостях, минимизирующие расхождения расчетных и экспериментальных данных во всем рассматриваемом диапазоне энергий и концентраций Al (таблица 2.3.1.2).

Таблица 2.3.1.2. Значения параметров, используемых в модели [164].

Параметр	$a_{0i}$	$a_{1i}$	$a_{2i}$	$a_{3i}$
$\varepsilon_{1\infty}$	1.347	0.02	-0.568	4.210
$A, \text{эВ}^{1.5}$	3.06	14.210	-0.398	4.763
$\Gamma_0, \text{эВ}$	0.0001	0.0107	-0.0187	0.3057
$\alpha_0$	3.960	1.617	3.974	-5.413
$B_1$	6.099	4.381	-4.718	-2.510
$B_{1s}$	0.001	0.103	4.447	0.208
$B_{1x}, \text{эВ}$	1.185	0.639	0.436	0.426
$B_{2x}, \text{эВ}$	0.473	0.770	-1.971	3.384
$\Gamma_1, \text{эВ}$	0.194	0.125	-2.426	8.601
$\alpha_1$	0.018	0.012	0.0035	0.310
$f_2, \text{эВ}$	4.318	0.326	4.201	6.719
$\Gamma_2, \text{эВ}$	0.496	0.597	-0.282	-0.139
$\alpha_2$	0.015	0.281	-0.275	-0.569
$E_2, \text{эВ}$	4.529	4.660	0.302	0.241
$f_3, \text{эВ}$	4.924	5.483	-0.005	-0.337
$\Gamma_3, \text{эВ}$	0.800	0.434	0.572	-0.553
$\alpha_3$	0.032	0.052	-0.300	0.411
$E_3, \text{эВ}$	4.746	4.710	-0.007	-0.565
$f_4, \text{эВ}$	3.529	4.672	-6.226	0.643
$\Gamma_4, \text{эВ}$	0.302	0.414	-0.414	1.136
$\alpha_4$	0.004	0.023	-0.080	0.435
$E_4, \text{эВ}$	4.860	4.976	-0.229	0.081

### 2.3.2. Метод матриц переноса

Моделирование спектров оптического отражения и пропускания исследуемых в настоящей работе образцов осуществлялось с помощью метода матриц переноса [19]. В данном методе каждому слою и интерфейсу ставится в соответствие матрица  $2 \times 2$ , связывающая характеристики электромагнитной волны, распространяющейся в наноструктуре в противоположных направлениях

$$\begin{bmatrix} E_{\tau 2+} \\ E_{\tau 2-} \end{bmatrix} = A \begin{bmatrix} E_{\tau 1+} \\ E_{\tau 1-} \end{bmatrix}, \quad (2.3.2.1)$$

где  $E_{\tau_{1+}}$ ,  $E_{\tau_{1-}}$ ,  $E_{\tau_{2+}}$  и  $E_{\tau_{2-}}$  – проекции вектора напряженности электрического поля на плоскость слоев структуры слева (1) и справа (2), распространяющегося в прямом (+) и обратном (-) направлениях;  $A$  – матрица переноса. Вклады отраженных и прошедших с противоположных сторон волн суммируются:

$$\begin{bmatrix} r_2 E_{\tau_{2-}} + t_1 E_{\tau_{1+}} \\ E_{\tau_{2-}} \end{bmatrix} = A \begin{bmatrix} E_{\tau_{1+}} \\ r_1 E_{\tau_{1+}} + t_2 E_{\tau_{2-}} \end{bmatrix}, \quad (2.3.2.2)$$

где  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $t_1$  и  $t_2$  – амплитудные коэффициенты отражения и пропускания тангенциальной составляющей вектора напряженности электрического поля, падающего на слой (интерфейс) слева и справа, соответственно. В силу произвольности и независимости  $E_{\tau_{1+}}$  и  $E_{\tau_{2-}}$  можно положить  $E_{\tau_{1+}} = 1$ ,  $E_{\tau_{2-}} = 0$ . Тогда

$$\begin{bmatrix} t_1 \\ 0 \end{bmatrix} = A \begin{bmatrix} 1 \\ r_1 \end{bmatrix}. \quad (2.3.2.3)$$

Аналогично – с  $E_{\tau_{1+}} = 0$  и  $E_{\tau_{2-}} = 1$ :

$$\begin{bmatrix} r_2 \\ 1 \end{bmatrix} = A \begin{bmatrix} 0 \\ t_2 \end{bmatrix}. \quad (2.3.2.4)$$

Решая систему уравнений (2.3.2.3) и (2.3.2.4), можно выразить компоненты матрицы  $A$  через амплитудные коэффициенты  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $t_1$  и  $t_2$ :

$$A = \frac{1}{t_2} \begin{bmatrix} t_1 t_2 - r_1 r_2 & r_2 \\ -r_1 & 1 \end{bmatrix}. \quad (2.3.2.5)$$

Результирующая матрица переноса, описывающая слоистую систему, получается перемножением матриц переноса для отдельных слоев и интерфейсов.

Зная компоненты матрицы  $A$ , на основании (2.3.2.3) и (2.3.2.4) можно получить выражения для  $r_1$  и  $t_1$ :

$$r_1 = -\frac{A_{21}}{A_{22}}, \quad (2.3.2.6)$$

$$t_1 = \frac{\det(A)}{A_{22}}, \quad (2.3.2.7)$$

Таким образом, согласно (2.3.2.6) и (2.3.2.7) и, зная матрицу переноса слоистой структуры, можно получить искомые коэффициенты отражения и пропускания света для всей наноструктуры:

$$R = r_1^2, \quad (2.3.2.8)$$

$$T = \frac{n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i} t_1^2, \quad (s - \text{поляризация}) \quad (2.3.2.9a)$$

$$T = \frac{n_2 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_t} t_1^2, \quad (p - \text{поляризация}) \quad (2.3.2.9b)$$

где  $R$  и  $T$  – коэффициенты оптического отражения и пропускания,  $n_1$  и  $n_2$  – показатели преломления среды, из которой свет падает на структуру, и среды, в которую свет уходит,  $E_r$  и

$E_t$  – модули напряженности электрического поля отраженной и прошедшей волн,  $E_i$  – падающее поле,  $E_{r\tau}$  и  $E_{i\tau}$  – соответствующие тангенциальные компоненты,  $\theta_i$  – угол падения,  $\theta_t$  – угол преломления.

Матрица переноса для интерфейсов может быть определена на основании формул Френеля (2.2.1.4а – 2.2.1.4г) с учетом поляризации падающего излучения:

$$A_{int} = \frac{1}{t_2} \begin{bmatrix} \frac{n_{1e} + n_{2e}}{2n_{2e}} & \frac{n_{2e} - n_{1e}}{2n_{2e}} \\ \frac{n_{2e} - n_{1e}}{2n_{2e}} & \frac{n_{1e} + n_{2e}}{2n_{2e}} \end{bmatrix}, \quad (2.3.2.10)$$

где  $n_{1e} = n_1 \cos \theta_i$ ,  $n_{2e} = n_2 \cos \theta_t$  для s-поляризации,  $n_{1e} = n_1 / \cos \theta_i$ ,  $n_{2e} = n_2 / \cos \theta_t$  для p-поляризации.

Матрица переноса для однородного слоя дается выражением

$$A_{layer} = \begin{bmatrix} e^{ik_z d} & 0 \\ 0 & e^{-ik_z d} \end{bmatrix}, \quad (2.3.2.11)$$

где  $k_z$  – компонента волнового вектора, перпендикулярная плоскости слоев структуры,  $d$  – толщина слоя.

В случае наличия в слоистой системе КЯ необходимо учитывать взаимодействие экситонов с внешним электромагнитным полем. Экситонный отклик, по существу, является нелокальным [165]. Тем не менее, в [166] было показано, что его можно рассматривать, как вклад,  $\varepsilon_{exc}$ , в локальную диэлектрическую проницаемость КЯ:

$$\varepsilon_{exc} = \frac{2\varepsilon_a \omega_{eff} \omega_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\Gamma\omega} \approx \frac{\varepsilon_a \omega_{eff}}{\omega_0 - \omega - i\Gamma}, \quad (2.3.2.12)$$

где  $\varepsilon_a$  – фоновая диэлектрическая проницаемость КЯ,  $\omega_0$  – резонансная частота экситонов в КЯ,  $\omega$  – частота падающей электромагнитной волны,  $\Gamma$  – нерадикационное уширение,  $\omega_{eff}$  – эффективное значение силы осциллятора экситона, которое определяется выражением

$$\omega_{eff} = \frac{2\Gamma_0}{\sin k_z(\omega_0) a} \approx \frac{2\Gamma_0}{k_z(\omega_0) a}, \quad (2.3.2.13)$$

где  $\Gamma_0$  – параметр радиационного затухания,  $k_z(\omega_0)$  – компонента волнового вектора, перпендикулярная плоскости КЯ, взятая на резонансной частоте экситонов в КЯ,  $a$  – ширина КЯ. Выражение (2.3.2.12) корректно при  $\omega_{eff} \ll \Gamma$ .

Амплитудные коэффициенты оптического отражения и пропускания для КЯ вблизи резонансной частоты экситона определяются выражениями [167]:

$$\tilde{t} = e^{ik_z a t}, \quad (2.3.2.14)$$

$$\tilde{r} = e^{ik_z a r}, \quad (2.3.2.15)$$

$$t = 1 + r, \quad (2.3.2.16)$$

$$r = \frac{i\Gamma_{0e}}{\omega_0 - \omega - i(\Gamma + \Gamma_{0e})}, \quad (2.3.2.17)$$

где  $\tilde{r}$  и  $\tilde{t}$  – амплитудные коэффициенты отражения и пропускания для КЯ,  $\Gamma_{0e} = \frac{k}{k_z}\Gamma_0$  для s-поляризации, а  $\Gamma_{0e} = \frac{k_z}{k}\Gamma_0$  – для p-поляризации, где  $k$  – модуль волнового вектора в КЯ.

В силу симметрии КЯ и однородности показателя преломления  $r_1 = r_2 = \tilde{r}$  и  $t_1 = t_2 = \tilde{t}$ . Из формулы (2.3.2.5) можно получить выражение для матрицы переноса КЯ в области экситонного резонанса:

$$A_{exc} = \frac{1}{t_2} \begin{bmatrix} e^{ik_z a}(1 - iS) & -iS \\ iS & e^{-ik_z a}(1 + iS) \end{bmatrix}, \quad (2.3.2.18)$$

где  $S = \frac{\Gamma_{0e}}{\omega_0 - \omega + i\Gamma}$ .

## 2.4. Выводы

В данной главе представлены основные параметры исследуемых образцов, а также экспериментальные и численные методы исследования их оптических свойств. Микроструктурный анализ при помощи методов РД и ПЭМ показал, что в рамках данной эпитаксиальной технологии, совмещенной с легированием образцов изовалентной примесью Sb и последующими термообработками, возможно формирование металло-полупроводниковых наноструктур на основе массивов нановключений металлической фазы AsSb в полупроводниковой матрице  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ . Распределение наночастиц может быть хаотическим или упорядоченным, в зависимости от профиля легирования, что позволяет исследовать особенности их оптической экстинкции и отражения за счет взаимодействия света с плазмонными возбуждениями в системах наночастиц, а также формированием коллективного отклика при совмещении плазмонного и брэгговского резонансов. Согласно результатам ПЭМ размер нановключений AsSb в образцах, однородно легированных Sb, варьировался от 5 до 15 нм в зависимости от температуры отжига 400 – 750 °С. Микроструктурное исследование образцов, периодически  $\delta$ -легированных примесью Sb, продемонстрировало формирование системы квазидвумерных слоев нановключений AsSb, толщина которых была оценена как удвоенное значение среднего диаметра наночастиц. Для изучения аспектов оптического отклика экситонных состояний в системах КЯ на основе LTG-GaAs были получены более сложные наноструктуры, представляющие периодические системы КЯ  $\text{GaAs}_{0.975}\text{P}_{0.025}$  и барьеров  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.975}\text{P}_{0.025}$ , содержащих массивы нановключений AsSbP.

Для исследования особенностей резонансного взаимодействия света с указанными наноструктурами в главе приведены применяемые в работе методы спектроскопии оптического отражения и пропускания, а также модуляционной спектроскопии электроотражения света. Отдельно рассмотрены расчетные методики для моделирования оптических свойств исследуемых слоистых наноструктур.



## Глава 3. ОПТИЧЕСКАЯ ЭКСТИНКЦИЯ В НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ СИСТЕМЕ AsSb-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As

В данной главе представлены результаты исследования взаимодействия света с неупорядоченными системами металлических нановключений As и AsSb в полупроводниковой матрице Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As, выращенной методом ЛТ-МЛЭ. В частности, приведены экспериментальные результаты по оптическому отражению, а также экстинкции, численное моделирование которых было выполнено в рамках теории Ми. Цель данного исследования заключается в поиске и интерпретации спектральных особенностей, которые можно было бы отнести к поглощению и рассеянию света плазмонными возбуждениями в хаотических системах нановключений металлической фазы As и AsSb в оптическом диапазоне, соответствующим окну прозрачности эпитаксиальной пленки Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As.

### 3.1. Оптическое отражение в неупорядоченных системах As и AsSb в Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As

Исследование нормального отражения света при комнатной температуре в оптическом диапазоне 600 – 950 нм было выполнено для референтного образца ВР2443, а также для образцов ВР2441 и ВР2442, содержащих хаотические системы металлических нановключений As и AsSb в Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As, соответственно. На рисунке 3.1.1 показан спектр нормального отражения света от референтного образца ВР2443, выращенного методом МЛЭ оптимальной температуре (600 °С) и представляющего эпитаксиальный слой Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As толщиной 1 мкм [168]. Данный образец обладал высоким кристаллическим совершенством, малой концентрацией антиструктурных дефектов и не содержал нановключений металлической фазы. Стрелками отмечены особенности, связанные с краями фундаментального поглощения в эпитаксиальной пленке Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As и полужке GaAs. В области прозрачности полупроводниковой матрицы Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As наблюдаются осцилляции коэффициента отражения, вызванные интерференцией Фабри-Перо при многократном отражении света от интерфейсов «пленка Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As – воздух» и «пленка Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As – подложка GaAs».

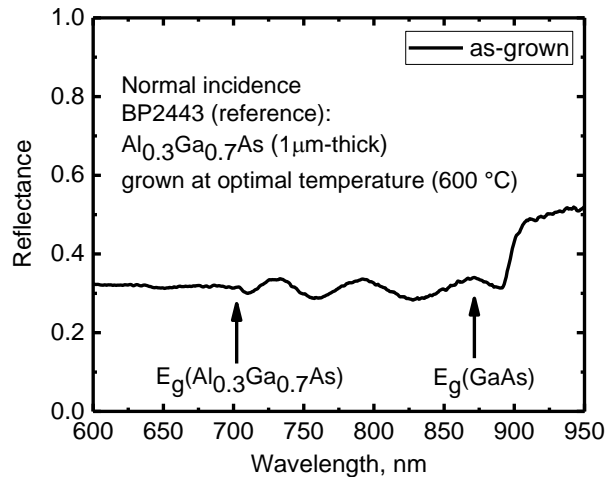


Рисунок 3.1.1. Спектр нормального отражения от референтного образца BP2443, не содержащего металлических нановключений [168].

На рисунке 3.1.2 представлены спектры нормального оптического отражения для образцов BP2441 и BP2442, выращенных при низкой температуре 200 °C и подвергнутых отжигам в диапазоне температур 400 – 750 °C, обеспечивающим формирование неупорядоченных массивов металлических нановключений As и AsSb, соответственно.

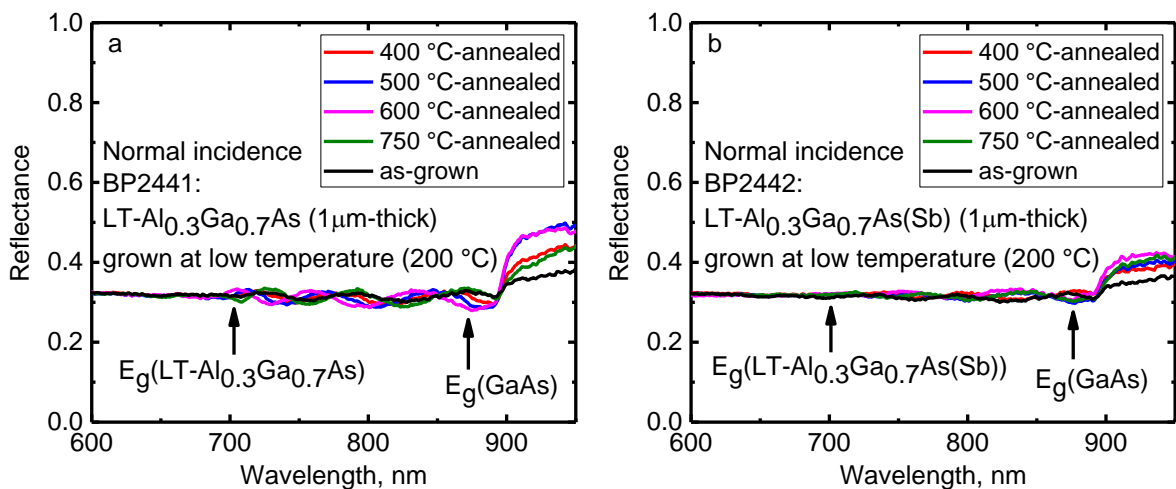


Рисунок 3.1.2. Спектры нормального оптического отражения света в образцах BP2441 (а) и BP2442 (б), содержащих нановключения As и AsSb, соответственно [168].

Следует отметить, что появление неупорядоченной системы нановключений As приводит к некоторому изменению интерференционной картины, наблюдаемой в окне прозрачности эпитаксиальной пленки  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ . Амплитуда осцилляций незначительно уменьшается по сравнению с данными по нормальному отражению для референтного образца BP2443. Относительное смещение, наблюдаемое между кривыми для разных частей образца, обусловлено

изменением фаз отраженного света вследствие отклонения общей толщины слоистой наноструктуры от номинального значения в различных точках образца.

Избыточный мышьяк в неотожженной части образца (as-grown), не содержащей металлических нановключений, представлен антиструктурными дефектами в атомарном состоянии,  $As_{Ga}$ , которые вызывают поглощение и рассеяние света [3], в результате чего амплитуда осцилляций коэффициента нормального отражения света оказывается уменьшенной относительно референтной в  $\sim 2.2$  раза. В процессе дальнейшего высокотемпературного отжига происходит формирование металлических преципитатов As, экстинкция света на точечных дефектах исчезает, а взамен появляется оптическое поглощение и рассеяние на нановключениях. Из рисунка 3.1.2а видно, что с отжигом спектры изменяются. Амплитуда осцилляций Фабри-Перо в части образца, отожженной при температуре 600 °С, превышает амплитуду колебаний в неотожженной части ВР2441 в 1.7 раза и практически совпадает с таковой для референтного образца, что свидетельствует о высоком кристаллическом качестве эпитаксиальной пленки  $LTG-Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  после указанных условий термообработки [116, 120, 122]. Итоговое несущественное изменение амплитуды интерференционных пиков Фабри-Перо характеризует слабое влияние системы наночастиц As на оптические свойства композитного материала  $As-Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ . Средний размер нановключений As с ростом температуры отжига увеличивается, что, тем не менее, практически не влияет на оптические спектры.

Спектры нормального отражения света в образце ВР2442, содержащем хаотическую систему металлических нановключений AsSb в  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ , показаны на рисунке 3.1.2б. Хаотическая система  $AsSb-Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  оказывает ощутимое влияние на спектры оптического отражения в сравнении с неупорядоченной системой  $As-Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ . Амплитуда осцилляций Фабри-Перо в части образца, не подвергавшейся отжигу, оказывается уменьшена относительно референтной в 3.1 раза, а после отжига при 600 °С, т.е. после стадии нуклеации преципитатов AsSb, когда поглощение и рассеяние света антиструктурными дефектами  $As_{Ga}$  и  $Sb_{Ga}$  [3, 102] практически исключено, – в 2.5 раза, что, по-видимому, обусловлено эффектами экстинкции света в неупорядоченной системе  $AsSb-Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ .

Исследование влияния металлических наночастиц на оптические спектры полупроводниковых и диэлектрических сред было подробно рассмотрено в главе 1 (раздел 1.3). В частности, было показано, что нановключения металлической фазы способны усиленно поглощать и рассеивать электромагнитное излучение в оптической области вблизи резонансной энергии коллективных электронных возбуждений, причем, чем ближе энергия падающего света к резонансной, тем более интенсивной является экстинкция. В работе [89] проводились численные расчеты спектров экстинкции света в композиционных материалах на основе GaAs, содержащего нановключения металлов Ag, Au, Cu, Ni, Fe, Cr, Er и As. Путем численного

моделирования было показано, что наночастицы благородных металлов Ag, Au, Cu должны вызывать резкие особенности в спектрах оптической экстинкции вследствие больших значений действительной части диэлектрической проницаемости, а также малых величин ее мнимой компоненты. Расчетные энергии пиков ПР для наночастиц данных металлов располагались в области фундаментального поглощения GaAs. Металлы, не являющиеся благородными, (Ni, Fe, Cr, Er) согласно расчетам не обладали таким ярко выраженным поведением, соответствующим модели свободных электронов. Межзонные переходы, характерные для большинства металлов, обеспечивают существенную мнимую часть диэлектрической проницаемости, а также вносят положительный вклад в ее вещественную часть, в результате чего условие ПР (1.3.2.7) не может быть выполнено точно. В случае переходных металлов экстинкция, вызываемая наночастицами, формировала относительно постоянный фон, добавляемый к собственному поглощению GaAs.

Численное моделирование спектров экстинкции света в хаотической системе нановключений As в GaAs продемонстрировало аналогичные случаю переходных металлов результаты [89]. Мышьяк является полуметаллом с необычной поверхностью Ферми [97] и сильными межзонными переходами, нарушающими точное выполнение условия (1.3.2.7). Хвосты поглощения, вызванные наночастицами As, тем не менее, наблюдались в расчетных спектрах далеко за краем фундаментального поглощения GaAs [89]. Экспериментальное оптическое исследование нановключений As в GaAs было выполнено в работе [98]. Полупроводниковая матрица GaAs была выращена методом LT-МЛЭ и подвергнута отжигу, что обеспечивало самоорганизацию трехмерных неупорядоченных массивов нановключений As в GaAs. Результаты исследования в рамках спектроскопии оптического отражения и пропускания не выявили резонансных особенностей, которые можно было бы связать с хаотической системой нановключений As.

Экспериментальное исследование спектров оптического отражения, пропускания и поглощения в хаотической системе нановключений Ag в матрице  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ , обладающей большим по сравнению с GaAs окном оптической прозрачности было выполнено в работе [132]. Формирование неупорядоченных массивов нановключений Ag было достигнуто путем имплантации ионов Ag с последующим отжигом, обеспечивающим самоорганизацию металлических преципитатов Ag в объеме эпитаксиальной пленки. Существенных резких особенностей, которые можно было бы связать с ПР в наноструктурах Ag- $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  выявить не удалось.

Возможной причиной отсутствия резонансных плазмонных особенностей в оптических спектрах в работах [98, 132] является слишком большая в сравнении с краями фундаментального поглощения соответствующих полупроводниковых матриц энергия ПР в системах As-GaAs и Ag- $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ . Элементы V группы, As и Sb, являются полуметаллами вследствие частичного

перекрывания валентной зоны (с экстремумами в различных точках зоны Бриллюэна) и зон проводимости [88]. Вследствие меньшей степени перекрывания зон в Sb [169], концентрация свободных носителей в ней должна быть меньше, чем в As, что также должно приводить к понижению резонансной энергии плазмонных колебаний. Данное предположение, в частности, согласуется с экспериментальными наблюдениями оптического отражения в неупорядоченных системах наночастиц As и AsSb в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , представленными на рисунке 3.1.2, и косвенно свидетельствующими о более низкой энергии ПП для нановключений AsSb в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(\text{Sb})$ , чем для нановключений As.

### 3.2. Оптическое поглощение в неупорядоченных системах As и AsSb в $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$

Исследование оптической экстинкции в хаотических системах наночастиц As и AsSb в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  может быть реализовано с помощью спектроскопии оптического пропускания, на основании результатов которой могут быть вычислены спектры поглощения света в исследуемых наноструктурах. Спектры коэффициента оптического поглощения в референтном образце  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  (BP2443), а также в неупорядоченных системах As и AsSb в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  (BP2441 и BP2442, соответственно), вычисленные по закону Бугера-Ламберта-Бера на основании экспериментальных данных по оптическому отражению и пропусканию в оптическом диапазоне 950 – 1600 нм, приведены на рисунке 3.2.1.

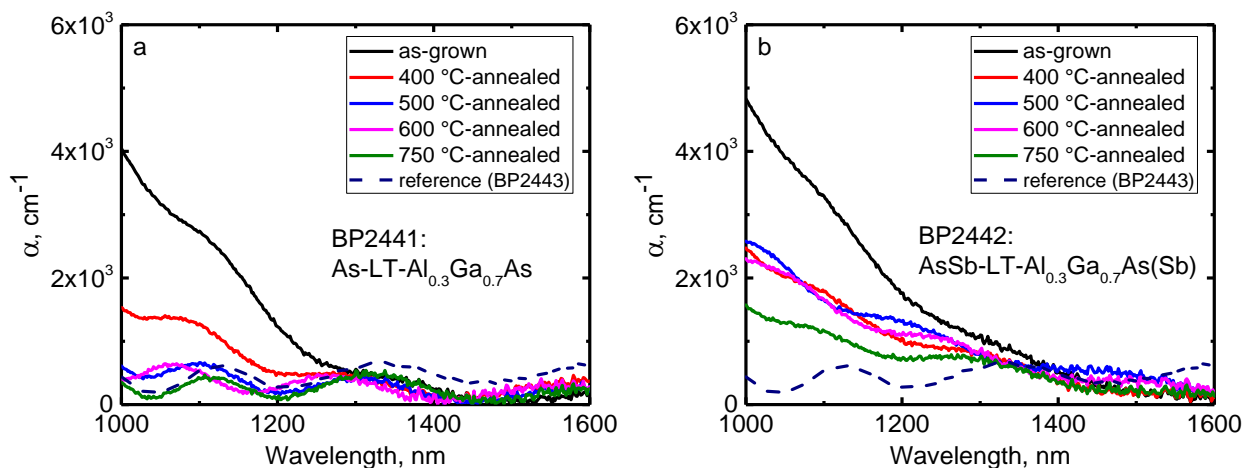


Рисунок 3.2.1. Спектры коэффициента оптической экстинкции в референтном образце BP2443, а также в образцах BP2441 (а) и BP2442 (б), содержащих неупорядоченные системы нановключений As и AsSb в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , соответственно.

Штриховой линией представлен коэффициент оптической экстинкции в референтном образце, не содержащем металлических нановключений. В данном образце поглощение света в исследуемом диапазоне отсутствует. Присутствующие осцилляции связаны с интерференционными эффектами вследствие многократного отражения света в образце.

Значительное поглощение на рисунке 3.2.1а, соответствующее нестехиометрическому случаю до отжига ВР2441 (черная кривая), обусловлено высокой концентрацией антиструктурных дефектов  $As_{Ga}$  в объеме эпитаксиального слоя [3, 14], деструктивное влияние которых на интерференцию Фабри-Перо наблюдалось в спектре нормального оптического отражения. Кривые, соответствующие отожженным частям данного образца, однако, не показывают значительной экстинкции света в исследуемом диапазоне, что согласуется с экспериментальными результатами по нормальному отражению света, когда сформированная система наночастиц  $As$  практически не влияла на амплитуду осцилляций коэффициента оптического отражения в окне прозрачности  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ . Величина коэффициента поглощения света на длине волны 1000 нм после термообработки при 600 °С составляет  $0.04 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что среди кривых, соответствующих различным условиям отжига, наибольшее поглощение наблюдается для термообработки при 400 °С. Данный факт означает, что нуклеация в системе  $As-Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  имеет место при температурах выше 400 °С. При данной температуре отжига нестехиометричность полупроводниковой матрицы  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  оказывается по-прежнему высока и обеспечивает экстинкцию света на остаточных точечных дефектах.

Экспериментальные данные по оптической экстинкции для неупорядоченной системы  $AsSb-Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  в образце ВР2442 приведены на рисунке 3.2.1б. Черная кривая, соответствующая нестехиометрическому случаю до термообработки, аналогично демонстрирует существенное взаимодействие света с системой антиструктурных дефектов  $As_{Ga}$  и  $Sb_{Ga}$ , поглощение на которых исчезает после формирования систем металлических наночастиц  $AsSb$ . Согласно микроструктурным исследованиям методом РД нуклеация в рассматриваемой системе  $AsSb-Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  происходит при температурах отжига, меньших 400 °С [12, 13], что означает высокую степень стехиометрии материала  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  после указанных условий термообработки. Тем не менее, значительное поглощение в наноструктурах наблюдается даже для высоких температур отжига. Данные наблюдения согласуются с результатами по нормальному оптическому отражению, когда система наночастиц  $AsSb$  оказывала значительное влияние на картину интерференции Фабри-Перо в окне прозрачности  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ . Величина коэффициента оптической экстинкции после термообработок при температурах 400 – 600 °С, обеспечивающих формирование нановключений со средними размерами от 5 – 7 нм, соответственно [12, 13, 170, 171], практически одинакова, что согласуется с теорией Ми для малых по сравнению с длиной волны света частиц. Значение коэффициента оптического поглощения на длине волны 1000 нм после отжига при 600 °С достигает  $0.25 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$  и существенно превышает соответствующее значение, полученное для системы  $As-Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  ( $0.04 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о более низкой резонансной энергии плазмонных возбуждений в нановключениях  $AsSb$  по сравнению с наночастицами  $As$ . Уменьшение

оптической экстинкции после отжига при 750 °С, по-видимому, связано с влиянием эффектов модификации микроструктуры преципитатов AsSb на их оптические свойства (глава 2, раздел 2.1.1). Средний размер наночастиц AsSb после термообработки при 750 °С составлял 15 нм и был по-прежнему существенно меньше длины волны света [12, 13].

С целью расширить оптический диапазон для исследования спектров оптического пропускания в окне прозрачности матрицы  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  было выполнено химическое удаление подложек GaAs в референтном образце BP2443, части образца BP2441, отожженной при температуре 600 °С, а также в отожженных при температурах 400 – 750 °С частях BP2442. Результирующие экспериментальные спектры экстинкции света представлены на рисунке 3.2.3.

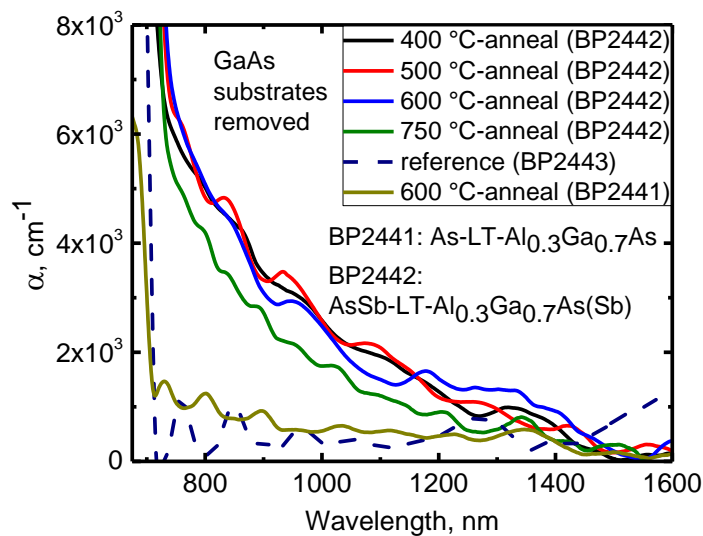


Рисунок 3.2.3. Спектры коэффициента оптической экстинкции в эпитаксиальных пленках референтного образца BP2443 и образцов BP2441 и BP2442, содержащих неупорядоченные системы нановключений As и AsSb в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , соответственно, после химического удаления подложек GaAs.

Наблюдаемая оптическая экстинкция в образце BP2442 показывает значительное взаимодействие света с неупорядоченной системой металлических нановключений AsSb в окне прозрачности  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  и существенно превышает таковую для системы нановключений As. Приведенные спектры характеризуются широкими бесструктурными хвостами поглощения и рассеяния света и не демонстрируют точек экстремума, что, по-видимому, связано с тем фактом, что энергия ПР для нановключений AsSb оказывается больше энергии края фундаментального поглощения полупроводникового материала  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ . Коэффициент оптической экстинкции вблизи края фундаментального поглощения  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  в системе нановключений AsSb достигает  $0.7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , тогда как для наночастиц As данное значение не превышает

$0.15 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Резкое возрастание экстинкции света вблизи 700 нм связано с краем фундаментального поглощения  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ .

### 3.3. Моделирование спектров оптической экстинкции в неупорядоченной системе $\text{AsSb-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$

Феноменологическое описание наблюдаемых особенностей оптической экстинкции в неупорядоченной системе  $\text{AsSb-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  в окне прозрачности полупроводниковой матрицы было выполнено по теории Ми [170, 171]. На основании результатов ПЭМ-исследований (глава 2, раздел 2.1.1) предполагалось, что нановключения  $\text{AsSb}$  имели сферическую форму. Коэффициент оптической экстинкции в системе металлических сфер в полупроводниковой или диэлектрической среде в пределе малой концентрации включений дается выражением (глава 1, раздел 1.3) [85, 89]

$$\alpha = \frac{3}{4} \frac{f}{\pi r^3} C_{ext}, \quad (3.3.1)$$

где  $f$  и  $r$  – объемная доля и радиус металлических частиц,  $C_{ext}$  – сечение оптической экстинкции, определяемое следующим образом [85]:

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{i=1}^{\infty} (2i + 1) \text{Re}(a_i + b_i). \quad (3.3.2)$$

Здесь  $k$  – волновое число для света в вакууме,  $a_i$  и  $b_i$  – моды рассеянного поля, которые в предположении одинаковых магнитных проницаемостей частицы и окружающей матрицы выражаются как [85]:

$$a_i = \frac{\tilde{m} \psi_i(\tilde{m}x) \psi_i'(x) - \psi_i(x) \psi_i'(\tilde{m}x)}{\tilde{m} \psi_i(\tilde{m}x) \xi_i'(x) - \xi_i(x) \psi_i'(\tilde{m}x)}, \quad (3.3.3a)$$

$$b_i = \frac{\psi_i(\tilde{m}x) \psi_i'(x) - \tilde{m} \psi_i(x) \psi_i'(\tilde{m}x)}{\psi_i(\tilde{m}x) \xi_i'(x) - \tilde{m} \xi_i(x) \psi_i'(\tilde{m}x)}, \quad (3.3.3b)$$

где  $\tilde{m}^2 = \tilde{\epsilon}_{sph} / \tilde{\epsilon}_m$  (где  $\tilde{\epsilon}_{sph}$  и  $\tilde{\epsilon}_m$  – комплексные диэлектрические проницаемости включений и внешней матрицы),  $x = kr$  ( $r$  – радиус металлической сферы),  $\psi_i(\rho)$  и  $\xi_i(\rho)$  – функции Риккати-Бесселя.

Использование формулы (3.3.1) для композитного материала  $\text{AsSb-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  требует знания параметров  $f$ ,  $r$ ,  $n$ ,  $\tilde{\epsilon}_m$  и  $\tilde{\epsilon}_{sph}$ . Объемная доля металлических нановключений  $\text{AsSb}$  была определена на основании вычисленной из спектров оптического поглощения концентрации антиструктурных дефектов в нестехиометрическом случае в отсутствие наночастиц и составила 0.34% (глава 2, раздел 2.1.1). Средний радиус нановключений  $\text{AsSb}$  согласно результатам микроструктурных исследований зависел от температуры послеростового отжига образцов и варьировался в диапазоне от 2.5 до 7.5 нм (глава 2, раздел 2.1.1) [12, 13, 170, 171]. Определение



точного композиционного состава эпитаксиальной пленки  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(\text{Sb})$  на основании экспериментальных исследований параметров решетки в методе рентгеновской дифракции, а также оптических измерений ширины запрещенной зоны при комнатной температуре приведено в главе 2 в разделе 2.1.1. Расчет диэлектрической проницаемости полупроводниковой матрицы  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  осуществлялся в модели, разработанной в [164] для тройного сплава  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (глава 2, раздел 2.3.1) в пренебрежении наличием Sb в силу ее малой концентрации. Диэлектрическая функция нановключений AsSb,  $\tilde{\epsilon}_{sph}$ , была рассчитана в рамках модели Друде согласно формуле (1.3.2.8). Вещественная и мнимая части  $\tilde{\epsilon}_{sph}$  удовлетворяют соотношениям

$$\text{Re}(\tilde{\epsilon}_{sph}) = \epsilon_{\infty} \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \tau^{-2}} \right), \quad (3.3.4a)$$

$$\text{Im}(\tilde{\epsilon}_{sph}) = \epsilon_{\infty} \frac{1}{\omega\tau} \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \tau^{-2}}. \quad (3.3.4b)$$

Здесь  $\omega_p^2 = 4\pi n_e e^2 / \epsilon_{\infty} m_e$  – квадрат плазменной частоты,  $\epsilon_{\infty}$  – высокочастотная диэлектрическая проницаемость,  $\tau$  – время релаксации электронных возбуждений,  $n_e$  – концентрация электронов,  $m_e$  и  $e$  – эффективная масса и заряд электрона в AsSb.

Сравнение результатов численного расчета и экспериментальных данных по экстинкции света в AsSb- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  для температуры отжига 400 °C в окне прозрачности  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  (0.75 – 1.8 эВ) представлено на рисунке 3.3.1а. Соответствующий разностный спектр в сравнении с данными по экстинкции света в референтном образце приведен на рисунке 3.3.1б.

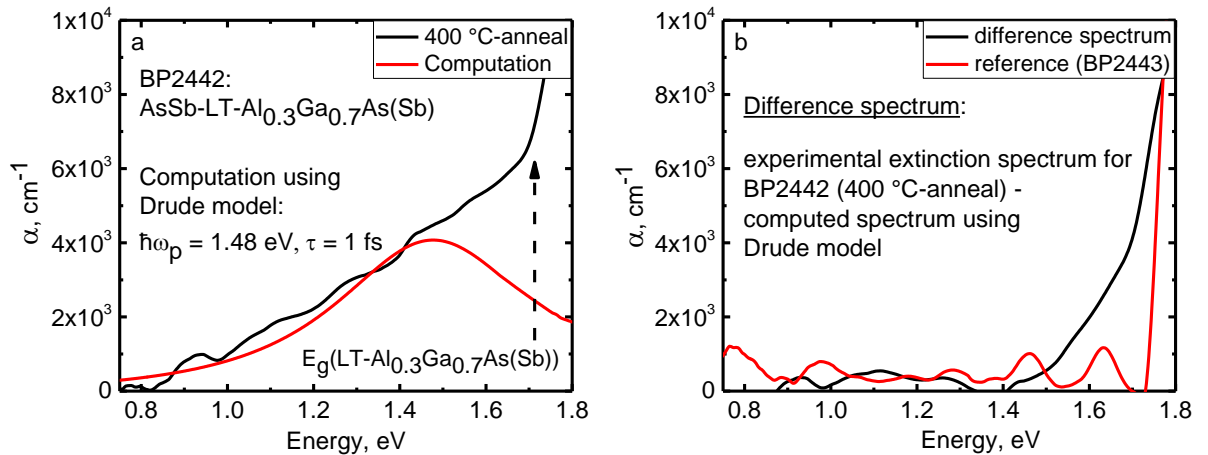


Рисунок 3.3.1. Экспериментальный и расчетный спектры коэффициента оптической экстинкции в хаотической системе AsSb- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , термообработанной при 400 °C (а) и соответствующий разностный спектр в сравнении с экстинкцией в референтном образце BP2443 (б). Эффективные параметры плазмонных возбуждений в AsSb- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  указаны.

Стрелкой отмечен край фундаментального поглощения в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ . В качестве подгоночных параметров в расчете выступали резонансная энергия плазмонных возбуждений

для свободных наночастиц AsSb в вакууме,  $\hbar\omega_{p_{vac}} = 7.38$  эВ, вычисленная на основании следующих параметров:  $n_e = 3 \times 10^{21}$  см<sup>-3</sup>,  $m_e = 0.1m_0$  и  $\epsilon_\infty = 1$  [169] и константа затухания  $\tau = 1$  фс, значение которой оказалось типичным для металлов [1]. Наличие полупроводниковой матрицы Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As в качестве окружения для наночастиц приводило к смещению резонансной энергии электронных возбуждений в AsSb в область меньших значений до 1.48 эВ, что отражено в расчете.

Смоделированный спектр коэффициента оптической экстинкции аналогично экспериментальному демонстрирует бесструктурный хвост поглощения света окне оптической прозрачности Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As до 1.5 эВ. В области энергий 1.5 – 1.7 эВ вблизи края фундаментального поглощения полупроводниковой матрицы наблюдается расхождение численных и экспериментальных результатов. На рисунке 3.3.2б приведен разностный спектр оптической экстинкции, полученный вычитанием смоделированного спектра из экспериментального, в сравнении с измеренным спектром поглощения света в референтном образце ВР2443, выращенном при нормальной температуре и не содержащим нановключений металлической фазы. Остаточный хвост поглощения света в области энергий 1.5 – 1.7 эВ, наблюдаемый в разностном спектре, как видно, не может быть отнесен к собственному поглощению полупроводниковой матрицы Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As, которая в данном оптическом диапазоне существенной экстинкции света не демонстрирует. Наблюдаемые на красной кривой пики вблизи 1.45 и 1.63 эВ являются следствием не до конца скомпенсированных осцилляций Фабри-Перо в оптическом отражении и пропускании. Значительное возрастание коэффициента оптического поглощения в референтном образце наблюдается только при энергиях, больших края фундаментального поглощения Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As.

Представленное феноменологическое рассмотрение особенностей экстинкции света в неупорядоченной системе AsSb-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As в рамках теории Ми позволяет с помощью модели Друде получить качественную оценку эффективных параметров плазмонных возбуждений в AsSb. Количественное описание наблюдаемых особенностей может быть выполнено с использованием реальной диэлектрической функции для нановключений AsSb, общий вид которой, вообще говоря, неизвестен.

Микроструктурные исследования образца ВР2442, отожженного при температуре 750 °С, показали, что наночастицы AsSb в Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As имели ромбоэдрическую структуру А7, характерную для объемного материала AsSb, а также обладали высоким содержанием Sb, более 90% [12, 13]. Комплексная диэлектрическая проницаемость объемных кристаллов Sb была сосчитана в работе [172] при помощи соотношений Крамерса-Кронига на основании экспериментальных данных по нормальному отражению света при комнатной температуре в конфигурации  $E \perp c$ . Табулированное представление диэлектрической проницаемости можно

найти в [173]. В предположении малого вклада компоненты As в диэлектрические свойства нановключений  $\text{As}_{0.1}\text{Sb}_{0.9}$  после отжига при  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , в качестве их диэлектрической функции могут быть использованы соответствующие данные для объемного материала Sb из [172, 173]. Соответствующий результат численного моделирования спектра коэффициента экстинкции света по формуле (3.3.1) представлен на рисунке. 3.3.2а. Моделирование было выполнено для значения  $f$ , полученного на основании исследования оптического поглощения в нестехиометрическом случае до отжига (глава 2, раздел 2.1.1) [12, 13, 170, 171]. Для сравнения на рисунке приведены экспериментальные данные для неупорядоченной системы  $\text{AsSb-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  после отжига при  $750\text{ }^\circ\text{C}$ .

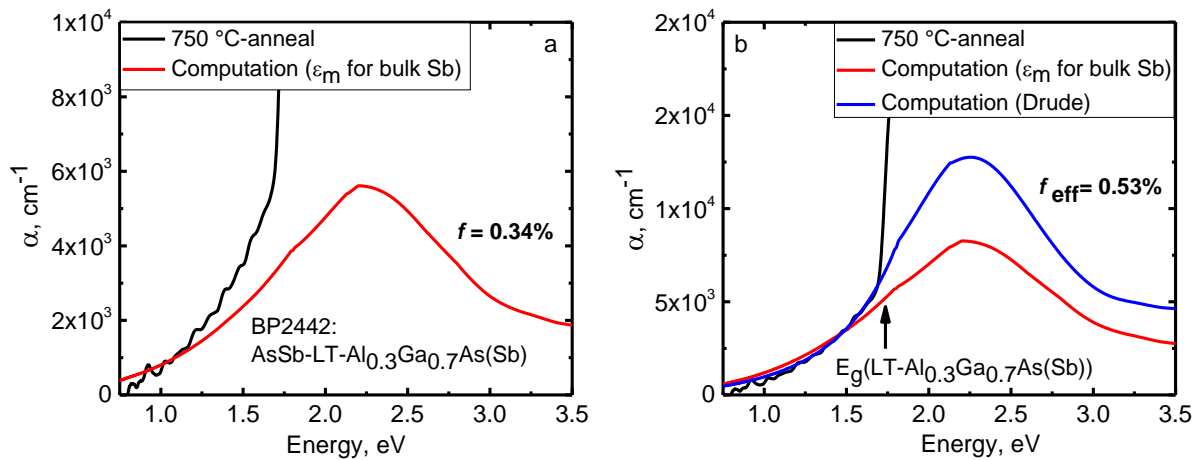


Рисунок 3.3.2. Расчет коэффициента оптической экстинкции для хаотической системы  $\text{AsSb-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  после отжига при  $750\text{ }^\circ\text{C}$  для значения  $f$ , полученного из исследований оптического поглощения в неотожженной части образца (а), а также для подгоночного значения  $f_{\text{eff}} = 0.53\%$  (б).

Для возможности идентификации резонансных особенностей при энергиях выше ширины запрещенной зоны собственное поглощение в полупроводниковой матрице  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  в расчете было положено равным нулю. Использование диэлектрической функции объемного материала Sb для описания оптических свойств нановключений  $\text{AsSb}$ , как видно, приводит к смещению пика резонансной экстинкции света в область фундаментального поглощения  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ . Расчетный пик поглощения и рассеяния располагается на энергии  $2.26\text{ эВ}$  и обладает полной шириной на половине высоты  $1.58\text{ эВ}$ . В экспериментальном спектре вследствие значительного собственного поглощения  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  резонансный пик не наблюдается.

Сравнение хвостов экстинкции света в окне прозрачности  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  (до  $1.71\text{ эВ}$ ) показывает разницу амплитуд экспериментального и расчетных спектров. В выражении (3.3.1) параметром, отвечающим за амплитуду величины  $\alpha$ , служит объемная доля нановключений металлической фазы  $\text{AsSb}$ ,  $f$ . Представленный на рисунке 3.3.2а расчетный спектр был получен

с использованием значения  $f = 0.34\%$ , полученного из оптических исследований. Для этого из измерений коэффициента оптического поглощения на длине волны 1 мкм в неотожженной части образца ВР2442 при помощи калибровочной зависимости, связывающей концентрацию мышьяковых EL2 дефектов и коэффициент оптического поглощения в GaAs [102], была определена величина концентрации антиструктурных дефектов элементов V группы, которая составила  $7.44 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Данное значение хорошо согласовывалось с величиной концентрации, полученной в РД исследованиях,  $\sim 8 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (глава 2, раздел 2.1.1) [12, 13]. Вычисление  $f$  осуществлялось путем деления найденной концентрации антиструктурных дефектов на концентрацию атомов в мышьяковой подрешетке GaAs,  $2.22 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , в предположении, что весь избыток элементов As и Sb перешел в нановключения AsSb в процессе объемной самоорганизации при отжиге.

Учитывая оценочный характер величины объемной доли нановключений AsSb в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  вследствие использования калибровочной зависимости из [102], предназначенной для нелегированного материала GaAs и не учитывающей наличие точечных дефектов  $\text{Sb}_{\text{Ga}}$ , данное значение в расчете может выступать в качестве варьируемого параметра. Наилучшее соответствие экспериментальных и расчетных данных было получено при эффективном значении,  $f_{eff} = 0.53\%$ . Соответствующий расчет с использованием в качестве диэлектрической функции наночастиц AsSb данных из [172, 173], а также аналогичный расчет с  $\tilde{\epsilon}_{sph}$ , вычисленной в рамках модели Друде с учетом идентифицированных параметров пика резонансной экстинкции света, приведены на рисунке 3.3.2б. В окне оптической прозрачности  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  наблюдается хорошее качественное и количественное согласие экспериментальных и численных результатов. В обоих расчетных спектрах на энергии 2.26 эВ наблюдаются широкие пики резонансного поглощения и рассеяния света за счет наличия системы металлических наночастиц AsSb в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ . Эффективное значение резонансной частоты плазмонных возбуждений согласно модели Друде для свободных наночастиц AsSb в вакууме составляет 13.6 эВ, а константа затухания равняется 0.43 фс.

### 3.4. Выводы

В данной главе представлены результаты оптического исследования неупорядоченных систем металлических нановключений As и AsSb в полупроводниковой матрице  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ . Экспериментально показано слабое влияние нановключений As в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  на спектры оптического отражения, приводящее к незначительной модификации картины интерференции Фабри-Перо в окне прозрачности полупроводниковой матрицы. Хаотическая система нановключений AsSb демонстрировала существенное взаимодействие с электромагнитным

излучением в окне прозрачности  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , обеспечивающее снижение амплитуды интерференционных особенностей более чем в два раза вследствие значительного оптического поглощения и рассеяния. Наблюдаемые особенности в спектрах отражения света косвенно свидетельствовали о близости резонансной энергии плазмонных возбуждений в нановключениях  $\text{AsSb}$  к области прозрачности  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ .

Исследование спектров поглощения света в неупорядоченных системах наночастиц  $\text{As}$  и  $\text{AsSb}$  в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , было выполнено в области оптической прозрачности полупроводниковой пленки. Экспериментально показано, что массивы нановключений  $\text{As}$  в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  не вызывали существенного взаимодействия света с металло-полупроводниковой средой, тогда как для системы наночастиц  $\text{AsSb}$  были выявлены значительные хвосты оптической экстинкции, вызванные усиленным поглощением и рассеянием электромагнитного излучения в металлических нановключениях  $\text{AsSb}$ . Коэффициент экстинкции света вблизи края фундаментального поглощения  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  в нановключениях  $\text{AsSb}$  достигал  $0.7 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ , тогда как для наночастиц  $\text{As}$  данное значение не превышало  $0.15 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Экстремумы в спектрах оптической экстинкции композиционной системы  $\text{AsSb-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  экспериментально не наблюдались, по-видимому, вследствие того, что резонансная энергия плазмонных возбуждений в  $\text{AsSb}$  располагалась в области фундаментального поглощения полупроводниковой матрицы.

Численное моделирование спектров коэффициента экстинкции света в системе  $\text{AsSb-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  было выполнено по теории Ми в пределе малых концентраций металлических наночастиц. Феноменологическое рассмотрение взаимодействия света с нановключениями  $\text{AsSb}$  было реализовано в рамках описания их диэлектрической проницаемости в модели Друде, позволяющей определить эффективные значения резонансной энергии  $\hbar\omega_{p_{vac}}$  и константы затухания  $\tau$  плазмонных возбуждений для свободных наночастиц в вакууме. Расчет оптического поглощения, а также его сопоставление с экспериментальными данными осуществлялись с использованием двух наборов эффективных параметров ПП в  $\text{AsSb-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  и значений объемной доли нановключений металлической фазы в полупроводниковой матрице,  $f$ . В первом случае величина  $f = 0.34\%$  являлась фиксированной и была сосчитана на основе оптического анализа концентрации антиструктурных дефектов  $\text{As}_{\text{Ga}}$  и  $\text{Sb}_{\text{Ga}}$  в образце до отжига. Эффективное значение резонансной энергии плазмонных возбуждений в  $\text{AsSb}$  составило 7.38 эВ, а параметр их затухания равнялся 1 фс, что являлось типичным для металлов. В ИК-области окна оптической прозрачности матрицы  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  было получено хорошее качественное согласие с экспериментальными данными. Вблизи края фундаментального поглощения  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  рассогласование расчетного и экспериментального спектров оказалось существенным.

Вторая группа феноменологических параметров была определена с помощью предварительно идентифицированных параметров пика ПР в системе AsSb-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As. Для этого в качестве диэлектрической проницаемости нановключений AsSb в расчете были использованы экспериментальные зависимости диэлектрической функции объемного материала Sb из [172, 173]. Численное моделирование показало наличие широкого пика оптической экстинкции в области фундаментального поглощения Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As на энергии 2.26 эВ с полной шириной на половине высоты 1.58 эВ. При фиксированном значении  $f = 0.34\%$  экспериментальная амплитуда коэффициента оптической экстинкции превышала расчетную. Во второй группе параметров, описывающих резонансное поглощение и рассеяние света плазмонными возбуждениями в AsSb, объемная доля нановключений AsSb выступала в качестве подгоночной величины, эффективное значение которой составило  $f_{eff} = 0.53\%$ . При этом численное моделирование коэффициента экстинкции света с использованием диэлектрической функции наночастиц AsSb, сосчитанной в модели Друде с эффективными параметрами  $\hbar\omega_{p_{vac}} = 13.6$  эВ и  $\tau = 0.43$  фс или же взятой из [172, 173], показало хорошее согласие с экспериментальными данными. Однозначное определение объемной доли металлических нановключений, а также параметров, характеризующих резонансные особенности плазмонных возбуждений в неупорядоченных системах AsSb-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As, по-видимому, требует разработки более точной микроскопической модели, описывающей диэлектрические свойства хаотически распределенных в полупроводниковой среде Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As металлических сфер AsSb с учетом их композиционного состава и возникающих в окружающей матрице упругих напряжений.

## **Глава 4. РЕЗОНАНСНОЕ ОПТИЧЕСКОЕ ОТРАЖЕНИЕ ОТ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ СЛОЕВ $\text{AsSb-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$**

В данной главе представлены результаты исследования взаимодействия света с периодическими решетками квазидвумерных слоев металлических нановключений  $\text{AsSb}$  в полупроводниковой матрице  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ . Пространственное упорядочение слоев металлических наночастиц позволяет ожидать в оптических спектрах особенности, связанные с резонансной брэгговской дифракцией света. В области энергий, соответствующих ПР в нановключениях  $\text{AsSb}$  в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , ожидается усиленное взаимодействие света с периодической наноструктурой вследствие высокого диэлектрического контраста между материалами полупроводниковой матрицы и нановключений металлической фазы.

Экспериментальное оптическое исследование упорядоченных решеток  $\text{AsSb-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  осуществлялось методом спектроскопии оптического отражения при нормальном падении, а также при углах падения от  $7.5$  до  $85^\circ$  для s- или p-поляризаций света. Численное моделирование спектров отражения света было выполнено методом матриц переноса с учетом резонансных параметров плазмонных возбуждений, исследованных для неупорядоченной системы  $\text{AsSb-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  в главе 3.

### **4.1. Экспериментальное исследование отражения света от периодических систем 12 и 24 слоев $\text{AsSb-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$**

Исследование оптического отражения при нормальном падении осуществлялось в оптическом диапазоне  $650 - 900$  нм для образцов BP2444 и ST1279, содержащих 12 и 24 квазидвумерных слоя нановключений  $\text{AsSb}$  в матрице  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , соответственно. Послеростовая термообработка наноструктур осуществлялась при температурах  $400 - 750$  °C (BP2444) и  $600, 750$  °C (ST1279), соответственно, что приводило к формированию вблизи  $\delta$ -слоев Sb систем металлических преципитатов  $\text{AsSb}$ , размер которых увеличивался с ростом температуры отжига [3, 10-14, 88, 122, 127, 131]. Толщина отдельного слоя нановключений оценивалась как удвоенное значение их среднего диаметра (глава 2, раздел 2.1.2) [168, 174, 175]. На рисунке 4.1.1 приведены спектры оптического отражения при нормальном падении для образцов BP2444 и ST1279. Стрелками отмечены края фундаментального поглощения в эпитаксиальной пленке  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  и подложке GaAs.

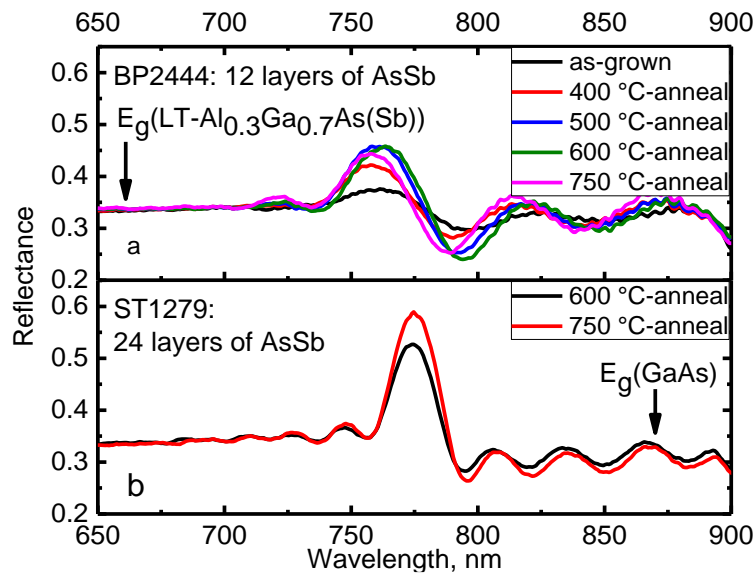


Рисунок 4.1.1. Спектры нормального оптического отражения в образцах BP2444 (а) и ST1279 (б) для различных температур послеростовой термообработки.

Сравнение представленных результатов с экспериментальными данными по нормальному отражению света в хаотических системах  $\text{AsSb-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  (глава 3, раздел 3.1) [168] показывает, что наличие пространственной периодичности в распределении металлических наночастиц  $\text{AsSb}$  приводит к формированию пика резонансного отражения света, сопровождающегося сателлитными осцилляциями в окне прозрачности полупроводниковой матрицы [168, 174, 175]. В нестехиометрическом случае, соответствующем неотожженной части образца BP2444 с периодической системой  $\delta$ -слоёв  $\text{Sb}$ , существенных резонансных особенностей в оптическом спектре не наблюдается. При высокотемпературном отжиге, обеспечивающем формирование периодической системы слоев наночастиц  $\text{AsSb}$ , а также их дальнейший рост, наблюдается появление и увеличение амплитуды главного резонансного пика. Для образца BP2444 с 12 периодами соответствующие значения амплитуд пиков отражения равны: 14% – для отжига при 400 °C, 20% – при 500 °C, 22% – при 600 °C и 19% – при 750 °C. Для образца ST1279, содержащего 24 слоя  $\text{AsSb-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , амплитуды пиков резонансного отражения света составляют 23 и 31% для термообработок при 600 и 750 °C, соответственно. Длины волн пиков резонансного отражения для различных частей BP2444 располагаются вблизи 757 нм (1.64 эВ), для ST1279 – вблизи 775 нм (1.60 эВ). Наблюдаемые различия в положении пиков отражения, по-видимому, обусловлены отклонением фактических периодов наноструктур от номинальных. Полные ширины пиков резонансного отражения на половине высоты после термообработки при 750 °C в образцах BP2444 и ST1279 составляют 44 нм (0.11 эВ) и 28 нм (0.06 эВ), соответственно. Период сателлитных осцилляций в образце ST1279 в два раза меньше такового для BP2444 вследствие вдвое большего числа слоёв  $\text{AsSb}$  в ST1279.



Экспериментальное исследование оптического отражения было обобщено на углы падения света  $7.5 - 85^\circ$  для s- и p-поляризаций. На рисунке 4.1.2 приведены соответствующие угловые зависимости  $R$  для 12 и 24 периодов AsSb-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As после термообработки при  $750^\circ\text{C}$ .

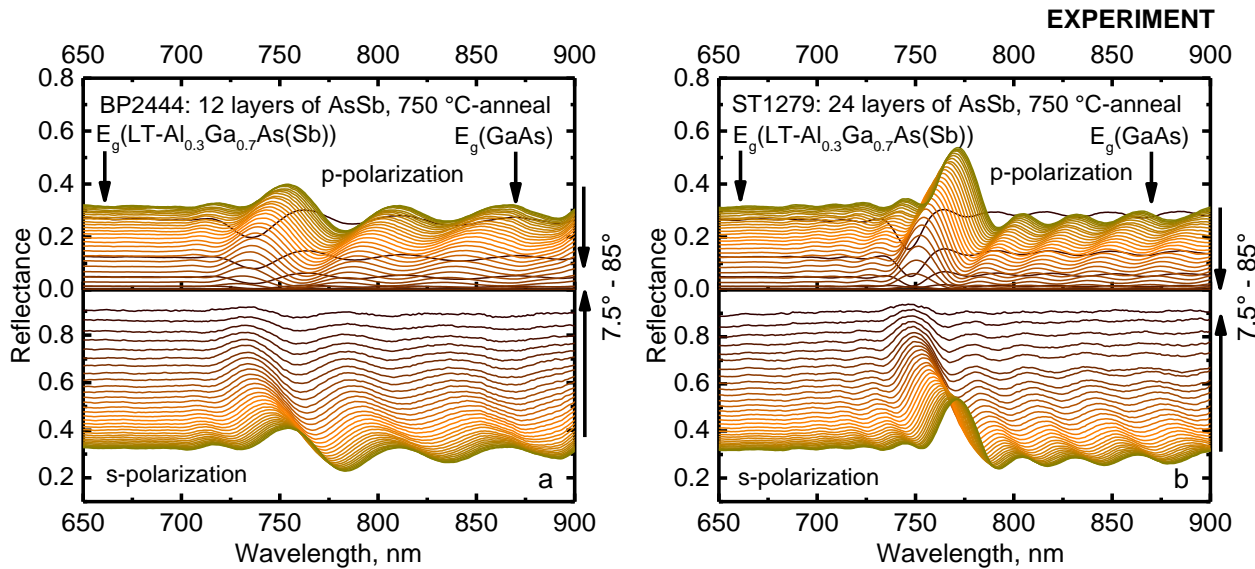


Рисунок 4.1.2. Экспериментальные спектры оптического отражения при углах падения  $7.5 - 85^\circ$  для s- и p-поляризаций для 12 (а) и 24 (б) периодов AsSb-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As после термообработки при  $750^\circ\text{C}$ .

Представленные спектры аналогично случаю нормального падения света демонстрируют наличие пика резонансного оптического отражения, смещение которого в зависимости от угла падения наблюдается в диапазонах  $730 - 754$  нм для 12-периодной наноструктуры и  $750 - 771$  нм для 24 периодов AsSb в Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As, соответственно. Для s-поляризации с увеличением угла падения света уровень отражения растет, для p-поляризации – падает, что хорошо согласуется с формулами Френеля. Также при p-поляризации в спектрах наблюдается инвертирование фазы отражённого сигнала при прохождении угла Брюстера, который, согласно расчетам, составляет  $\sim 74^\circ$ .

На рисунке 4.1.3 представлены угловые зависимости положений пиков резонансного отражения света в отожженных при температуре  $750^\circ\text{C}$  наноструктурах BP2444 и ST1279, соответственно, для s- и p-поляризаций, полученные на основе анализа экспериментальных данных по оптическому отражению (рисунок 4.1.2). Сплошные линии представляют подгонку, выполненную в соответствии с законом Вульфа-Брэгга по формуле (2.2.1.5) [168, 174, 175], которая демонстрирует хорошее качественное и количественное согласие с экспериментальными точками и свидетельствует о наблюдении картины брэгговской дифракции света в системах 12 и 24 слоев наночастиц AsSb в Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As.

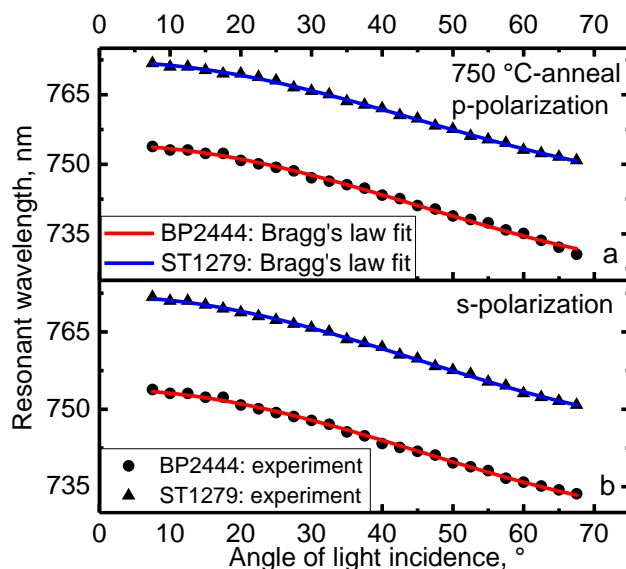


Рисунок 4.1.3. Экспериментальные угловые зависимости положения пиков резонансного оптического отражения для s- и p-поляризаций в образцах BP2444 (а) и ST1279 (б), отожженных при температуре 750 °С (точечные линии), и соответствующие подгонки по закону Вульфа-Брэгга (сплошные линии).

Резонансная энергия пика брэгговской дифракции определяется пространственным периодом наноструктуры, а его амплитуда, в частности, зависит от степени диэлектрического контраста между компонентами слоистой наноструктуры. В работе [98] исследовалось оптическое отражение в периодической системе слоев нановключений AsSb в матрице GaAs. Периодичность структуры составляла  $\sim 200$  нм и при угле падения света  $20^\circ$  обеспечивала в соответствии с законом Брэгга пик резонансного оптического отражения на длине волны  $\sim 1400$  нм (0.88 эВ), амплитуда которого не превышала 5%. Вероятной причиной этого служил несущественный диэлектрический контраст между материалами полупроводниковой матрицы GaAs и металлических нановключений AsSb, обусловленный значительной разностью частот брэгговского и ПР.

В окне оптической прозрачности полупроводниковой матрицы, ее диэлектрическая проницаемость ( $\tilde{\epsilon}_m$ ) является положительной величиной, тогда как вещественная компонента диэлектрической функции металлических наночастиц ( $\tilde{\epsilon}_{sph}$ ) отрицательна. Оптическое отражение от периодической системы слоев нановключений оказывается, таким образом, усиленным, благодаря выполнению условия  $\tilde{\epsilon}_{sph} = -2\tilde{\epsilon}_m$  [85], за счет которого обеспечивается существенный диэлектрический контраст между компонентами слоистой наноструктуры.

В главе 3 (раздел 3.3) в рамках исследования оптической экстинкции были выполнены оценки параметров ПР в неупорядоченной системе металлических нановключений AsSb в  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ . Резонансная энергия пика оптического поглощения и рассеяния составила 2.26 эВ, а его полная ширина на половине высоты равнялась 1.58 эВ. Сравнение результатов по

оптическому отражению в образцах BP2444 и ST1279 (рисунок 4.1.1), а также в наноструктурах из работы [98] показывает, что увеличение резонансной энергии пика брэгговского отражения примерно в два раза приводит к существенному росту его амплитуды, по-видимому, в результате сближения с ПР для AsSb в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ . В данном рассмотрении предполагается, что резонансные параметры плазмонных возбуждений не зависят от пространственного распределения нановключений AsSb в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  и одинаковы для слоистой и неупорядоченной систем.

Сравнительная оценка степени взаимодействия света с периодическими решетками AsSb- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  и AsSb- GaAs [98] может быть выполнена при помощи анализа величин коэффициента оптической экстинкции в соответствующих областях резонансного отражения. Коэффициент экстинкции света вблизи длины волны 1400 нм согласно расчетам в рамках теории Ми (глава 3, раздел 3.3) [85] составляет  $\sim 0.087 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ , тогда как в диапазоне 757 – 775 нм данное значение достигает  $\sim 0.42 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 5$  раз больше), что подтверждает предположение об усилении оптического отклика системы металлических наночастиц на внешнее излучение при сближении его частоты с частотой ПР. Предполагается, что объемная доля ( $f$ ) нановключений AsSb в периодических системах AsSb- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  аналогично не превышает 1% вследствие аналогичного процесса роста наноструктур BP2444 и ST1279 и образца BP2442, содержащего неупорядоченную систему AsSb- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , значение  $f$  для которой составило 0.34% [168, 174, 175].

## **4.2. Численное моделирование спектров оптического отражения от систем 12 и 24 слоев AsSb- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$**

Численный расчет спектров резонансного оптического отражения в периодических системах 12 и 24 слоев металлических нановключений AsSb в полупроводниковой матрице  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  был выполнен с использованием метода матриц переноса (глава 2, раздел 2.3.2.1) с учетом пространственной геометрии наноструктур, а также резонансных параметров плазмонных возбуждений, полученных на основании исследований оптической экстинкции в неупорядоченной системе AsSb- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  (глава 3, раздел 3.3) [170, 171].

### **4.2.1. Модель взаимодействия света со слоем металлических наночастиц**

Описание оптических свойств слоев нановключений AsSb в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  в методе матриц переноса было выполнено в рамках формализма, предложенного в работе [176]. В данной модели рассматривается квазидвумерная решетка металлических сфер, размер которых много меньше длины волны света. Схема взаимодействия света со слоем таких частиц представлена на рисунке 4.2.1.1.

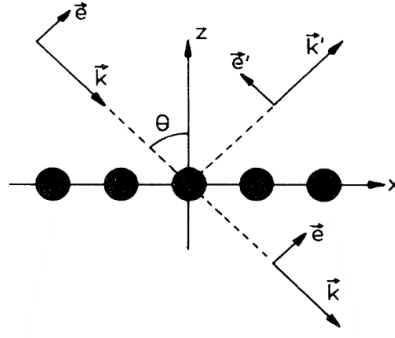


Рисунок 4.2.1.1. Модель взаимодействия р-поляризованного света со слоем металлических частиц, расположенных в узлах квадратной решетки [176].

Внешнее электрическое поле обеспечивает поляризацию металлических частиц, индуцируя диполи (а также мультиполи высших порядков). Если внешнее поле является переменным, излучение индуцированных диполей будет создавать рассеянное поле. Дипольный момент, индуцируемый в частице  $i$  с координатой  $\vec{x}_i$ , равен

$$\vec{p}_i = \vec{\alpha}_i \cdot \vec{E}(\vec{x}_i), \quad (4.2.1.1)$$

где  $\vec{E}(\vec{x}_i)$  – локальное электрическое поле в частице  $i$  (исключая поле, создаваемое самой частицей), а  $\vec{\alpha}_i$  – тензор поляризуемости частицы. В пренебрежении мультипольными вкладами высоких порядков в локальное электрическое поле можно получить выражение для дипольного момента частицы  $i$  с учетом внешнего возмущения, а также индуцированного поля, создаваемого остальными частицами [176]:

$$\vec{p}_i = \vec{\alpha}_i \cdot \left[ \vec{E}_\perp(\vec{x}_i) - \sum_{j \neq i} \vec{U}(\vec{x}_i - \vec{x}_j) \cdot \vec{p}_j \right], \quad (4.2.1.2)$$

где  $\vec{E}_\perp$  – поперечная компонента внешнего поля  $\vec{E}$ ,  $\vec{U}(\vec{x}_i - \vec{x}_j) \cdot \vec{p}_j$  – поле диполя, создаваемое частицей  $j$  на частице  $i$ ,  $\vec{U}(\vec{x}) = \frac{\vec{I}}{|\vec{x}|^3} - \frac{3\vec{x}\vec{x}}{|\vec{x}|^5}$ . Поляризуемость отдельной частицы равна

$$\alpha_A(\omega) = R^3 \frac{\tilde{\epsilon}_{sph}(\omega) - \tilde{\epsilon}_m(\omega)}{\tilde{\epsilon}_{sph}(\omega) + 2\tilde{\epsilon}_m(\omega)}, \quad (4.2.1.3)$$

где  $\tilde{\epsilon}_{sph}(\omega)$  и  $\tilde{\epsilon}_m(\omega)$  – диэлектрические проницаемости металлических сфер и окружающей матрицы, соответственно,  $R$  – радиус сферы. Решение уравнения (4.2.1.2) для решетки металлических частиц с учетом индуцированного поля, создаваемого остальными частицами, позволяет получить выражения для компонент тензора поляризуемости в плоскостях, параллельной и перпендикулярной слою частиц [176]:

$$\alpha_{\parallel}(\omega) = \frac{\alpha_A(\omega)}{1 - \frac{1}{2}\alpha_A(\omega)U_0}, \quad (4.2.1.4a)$$

$$\alpha_{\perp}(\omega) = \frac{\alpha_A(\omega)}{1 + \alpha_A(\omega)U_0}, \quad (4.2.1.46)$$

где  $U_0 = 9.03a^{-3}$  ( $a$  – постоянная квадратной решетки, составленной из металлических сфер). Амплитудные коэффициенты отражения и пропускания р-поляризованного света, падающего на слой металлических частиц под углом  $\theta$  (рисунок 4.2.1.1), могут быть выражены следующим образом [176]

$$r = \frac{-A(\cos^2\theta\alpha_{\parallel} - \sin^2\theta\alpha_{\perp}) - AB\alpha_{\parallel}\alpha_{\perp}e^{2i\theta}}{1 + B(\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel}) - A(\cos^2\theta\alpha_{\parallel} + \sin^2\theta\alpha_{\perp}) - AB\alpha_{\parallel}\alpha_{\perp}e^{2i\theta}}, \quad (4.2.1.5a)$$

$$t = \frac{1 + B(\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel})}{1 + B(\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel}) - A(\cos^2\theta\alpha_{\parallel} + \sin^2\theta\alpha_{\perp}) - AB\alpha_{\parallel}\alpha_{\perp}e^{2i\theta}}. \quad (4.2.1.5b)$$

Здесь  $A = 2\pi i\omega/ca^2\cos\theta$ ,  $B = 2\pi i\omega\sin\theta/ca^2$  ( $c$  – скорость света). Рассмотрение упрощается для случая s-поляризации падающего света, т.к. компонента поляризуемости  $\alpha_{\perp}$  становится равной нулю. Из выражений (4.2.1.5) видно, что значения  $r$  и  $t$  зависят от поляризации падающего излучения, и при расчете спектров оптического отражения в периодических системах слоев металлических наночастиц можно ожидать рассогласование положений пиков резонансного оптического отражения для различных поляризаций при фиксированном угле падения света.

Матрица переноса для слоя наночастиц может быть построена на основании формул (4.2.1.5) и (2.3.2.5) с учетом того, что  $r_1 = r_2$  и  $t_1 = t_2$  (глава 2, раздел 2.3.2.1).

#### 4.2.2. Расчет спектров оптического отражения

Расчет амплитудных коэффициентов отражения и пропускания света в выражениях (4.2.1.5) требует знания спектральных зависимостей диэлектрических функций металлических частиц и окружающей их матрицы, используемых в выражениях для поляризуемости отдельной сферы (4.2.1.3), а также величины эффективного периода квадратной решетки металлических сфер в отдельном слое. В рамках численного моделирования спектров  $R$  исследуемых 12-ти и 24-периодных решеток AsSb-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As для расчета диэлектрической функции полупроводниковой матрицы использовалась модель, разработанная в [164] для тройного сплава Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As (глава 2, раздел 2.3.1). В качестве диэлектрической функции нановключений AsSb после отжига при 750 °C в первом случае использовалось табулированное представление диэлектрической проницаемости для объемного материала Sb [173] в предположении, что нановключения AsSb обладали микроструктурой и содержанием Sb (более 90%), аналогичными таковым для неупорядоченной системы AsSb-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As, исследованной в [12, 13] (глава 2, раздел 2.1.1). Во втором случае диэлектрическая функция наночастиц AsSb рассчитывалась с помощью модели Друде с использованием параметров  $\hbar\omega_{p_{vac}} = 13.6$  эВ и  $\tau = 0.43$  фс, идентифицированных в рамках исследования оптической экстинкции в неупорядоченной

системе AsSb-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As (глава 3, раздел 3.3). В расчете предполагалось, что резонансные характеристики плазмонных возбуждений в нановключениях AsSb в слоистой и хаотической системах были одинаковы. С целью соответствия используемой модели [176] предполагалось, что нановключения в рамках отдельного слоя формировали виртуальную квадратную решетку, эффективный период которой являлся варьируемым параметром. Средний размер преципитатов AsSb определялся на основании результатов микроструктурных исследований методом ПЭМ неупорядоченной системы AsSb-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As [12, 13] после высокотемпературного отжига. Пространственный период наноструктуры, определяемый толщиной спейсеров Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As, являлся варьируемым параметром и подбирался на основе совпадения значений расчетных и экспериментальных резонансных длин волн пиков брэгговской дифракции. Взаимодействие нановключений AsSb между слоями не рассматривалось вследствие большой толщины спейсеров, существенно превышавшей средний размер наночастиц.

Результаты численного моделирования спектров  $R$  при нормальном падении для 12 и 24 слоев AsSb-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As, сформированных в процессе термообработки образцов при температуре 750 °С, представлены на рисунке 4.2.2.1 в сравнении с соответствующими экспериментальными данными.

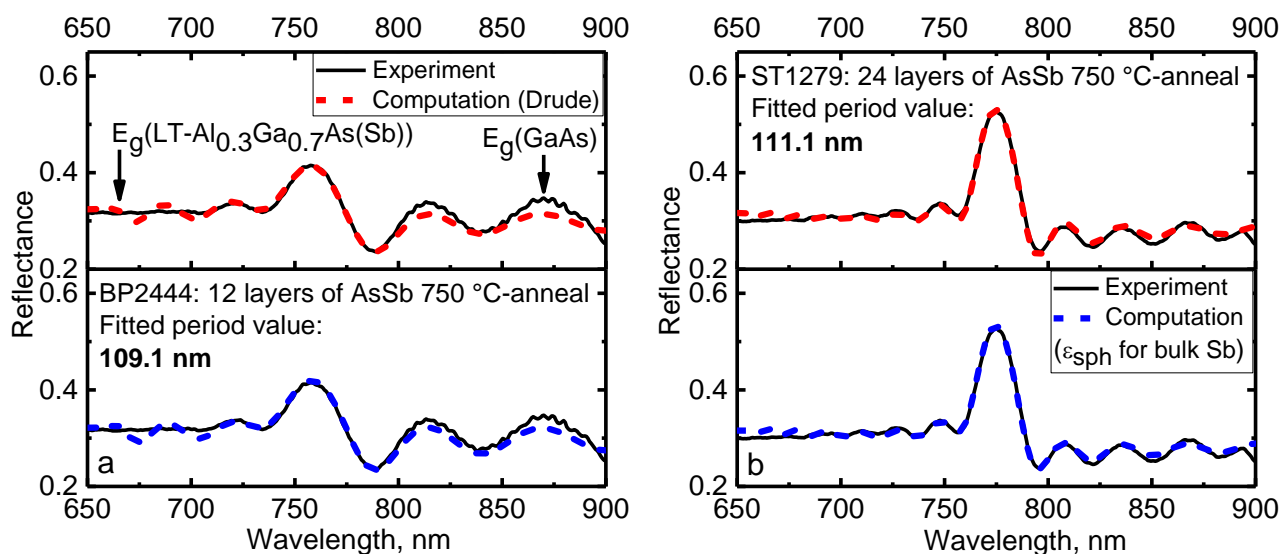


Рисунок 4.2.2.1. Численное моделирование спектров нормального оптического отражения в сравнении с экспериментальными результатами для образцов BP2444 (а) и ST1279 (б).

Красными штриховыми линиями представлены расчеты, в которых диэлектрическая проницаемость нановключений AsSb рассчитывалась в рамках модели Друде. Синие штриховые линии соответствуют моделированию с использованием в качестве  $\tilde{\epsilon}_{sph}$  для AsSb табулированного представления диэлектрической проницаемости объемного материала Sb из [173]. Моделирование с использованием различных подходов к расчету диэлектрической

функции металлических нановключений AsSb обеспечивает хорошее качественное и количественное согласие с экспериментальными данными. Расчетные спектры аналогично экспериментальным демонстрируют пики резонансного оптического отражения, сопровождающиеся сателлитными осцилляциями. Параметры экспериментальных и расчетных пиков совпадают.

Наблюдаемое отличие значений длин волн главных пиков брэгговской дифракции в образцах BP2444 и ST1279 может быть квалифицировано на основании результатов моделирования за счет подбора толщин спейсеров  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , определяющих пространственные периоды наноструктур. Для образца BP2444 данное значение составило 109.1 нм, что отвечало длине волны 757 нм экспериментального пика резонансного оптического отражения. Для образца ST1279 эффективный период слоистой системы AsSb был равен 111.1 нм, и соответствовал длине волны главного пика брэгговской дифракции, равной 775 нм. Тем не менее, в обоих случаях отклонение от номинального периода наноструктуры 110 нм, заданного в процессе эпитаксиального роста, было мало и составило  $\sim 1\%$ .

Эффективные периоды виртуальных квадратных решеток из металлических наночастиц AsSb в отдельных слоях, которые также выступали в расчете в качестве подгоночных значений, в образцах BP2444 и ST1279 составили  $6.2R$  и  $5.5R$ , соответственно, где  $R \approx 7.5$  нм – среднее значение радиуса металлических сфер AsSb после отжига при  $750^\circ\text{C}$  [12, 13]. Следует отметить, что использование в процессе численного расчета табличных данных из [173] или теории Друде для описания оптических свойств металлических наночастиц AsSb дает результаты, совпадающие с экспериментальными с высокой степенью точности. Данное наблюдение согласуется с результатами моделирования спектров экстинкции света с использованием аналогичных подходов к описанию диэлектрической проницаемости нановключений в неупорядоченной системе AsSb- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  после отжига при температуре  $750^\circ\text{C}$  (глава 3, раздел 3.3).

Численный расчет спектров оптического отражения аналогично экспериментальным исследованиям был обобщен на углы падения света  $7.5 - 85^\circ$  для s- и p-поляризаций с использованием идентифицированных при расчете нормального отражения эффективных параметров слоистых систем. На рисунке 4.2.2.2 приведены его результаты для 12-ти и 24-периодных систем AsSb- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(\text{Sb})$  с применением табличных данных по диэлектрической проницаемости объемного материала Sb из [173] для описания оптических свойств наночастиц AsSb для температуры отжига  $750^\circ\text{C}$ . Результаты моделирования и соответствующие экспериментальные данные на рисунке 4.1.2 в высокой степени консистентны. В расчетных спектрах аналогично наблюдаются пики отражения света, резонансные длины волн которых для образцов BP2444 и ST1279 варьируются в диапазонах  $733 - 754$  и  $750 - 771$  нм,

соответственно, в зависимости от угла падения света согласно закону Вульфа-Брэгга. Нерезонансный уровень отражения для обеих поляризаций света согласуется с формулами Френеля. Для р-поляризации при прохождении угла Брюстера наблюдается изменение фазы отраженного света на противоположную. Расчетные угловые зависимости резонансных энергий главных пиков брэгговской дифракции хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными точками на рисунке 4.1.3 для s- и р-поляризаций и подтверждают предположение о наблюдении картины брэгговской дифракции в периодических системах слоев нановключений AsSb в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ .

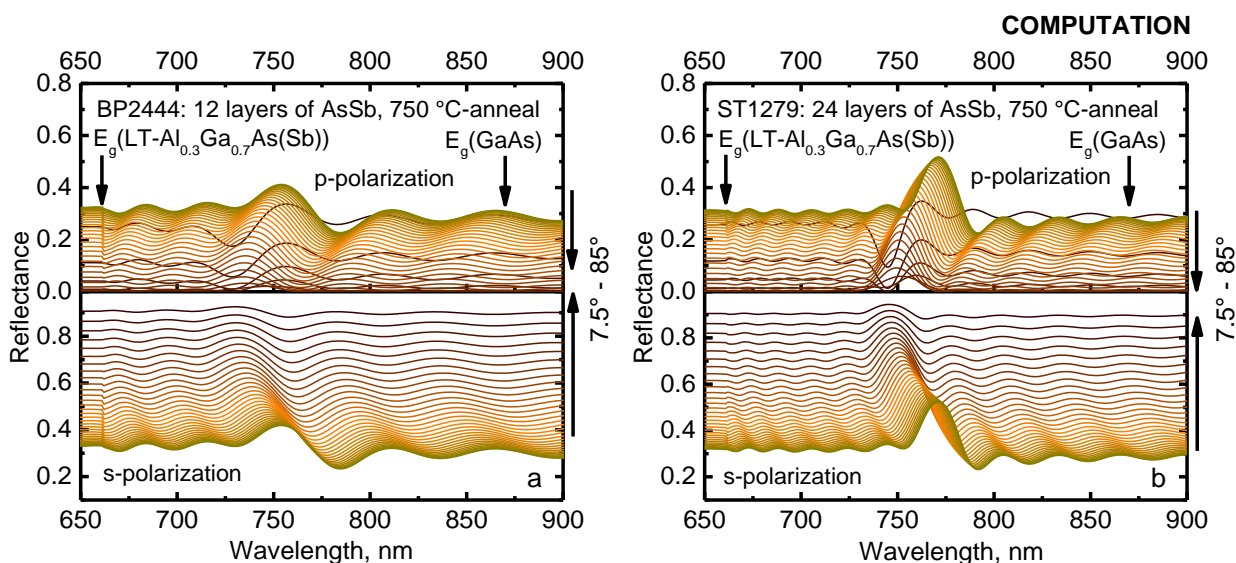


Рисунок 4.2.2.2. Расчетные спектры оптического отражения при углах падения  $7.5 - 85^\circ$  для s- и р-поляризаций для 12 (а) и 24 (б) периодов  $\text{AsSb-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  после термообработки при  $750^\circ\text{C}$ .

Следует отметить, что экспериментально детектированные резонансные длины волн пиков оптического отражения в исследуемых образцах (рисунки 4.1.2 и 4.1.3), а также соответствующие расчетные данные (рисунок 4.2.2.2) не демонстрируют заметного отличия в зависимости от поляризации света в соответствии с формулами (4.2.1.5). Данный факт может иметь место, когда расстояние между металлическими нановключениями AsSb в слое велико. Так, рассчитанная в соответствии с подходом [176] величина эффективного периода квадратной решетки металлических нановключений AsSb в образцах BP2444 и ST1279 составила  $a \approx 6R$ , где  $R$  – средний радиус наночастиц AsSb. Согласно данной модели, в случае, когда расстояние между нановключениями в отдельном слое значительно, поле, действующее на наночастицу со стороны остальных нановключений в слое, мало, а компоненты поляризуемости  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$  в выражениях (4.2.1.4) стремятся к  $\alpha_A$ . При этом амплитудные коэффициенты отражения и пропускания слоев металлических наночастиц преобразуются и более не зависят от поляризации падающего излучения:



$$r = \frac{-A\alpha_A \cos 2\theta - AB\alpha_A^2 e^{2i\theta}}{1 - A\alpha_A - AB\alpha_A^2 e^{2i\theta}}, \quad (4.2.2.1a)$$

$$t = \frac{1}{1 - A\alpha_A - AB\alpha_A^2 e^{2i\theta}}. \quad (4.2.2.1b)$$

Таким образом, отсутствие существенных различий в положении пиков резонансного оптического отражения в зависимости от поляризации света в экспериментальных и расчетных спектрах обусловлено слабым взаимодействием между отдельными нановключениями AsSb в рамках слоя вследствие значительного расстояния между ними.

### 4.3. Выводы

Исследование спектров оптического отражения в системах 12 и 24 слоев металлических нановключений AsSb в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  в условиях сближения плазмонного и брэгговского резонансов показало существенное влияние пространственного упорядочения системы металлических нановключений AsSb на оптические свойства полупроводниковой матрицы  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , при том, что размер нановключений был много меньше длины волны света, а их объемная доля не превышала 1% [12, 13, 168, 174, 175]. В оптических спектрах для образцов BP2444 и ST1279 при нормальном падении наблюдались пики резонансного отражения света на длинах волн 757 нм (1.64 эВ) и 775 нм (1.60 эВ), амплитуды которых увеличивались с ростом температуры отжига и достигали 22 и 31%, соответственно. Значительное отражение света в данных системах оказалось возможным, благодаря формированию резонансной оптической моды за счет брэгговской дифракции в периодической системе слоев металлических наночастиц, а также высокого диэлектрического контраста между компонентами слоистой наноструктуры. На примере экспериментальных результатов для образца BP2444 показано, что значительный эффект резонансного отражения наблюдался только после формирования металлических преципитатов вблизи  $\delta$ -слоев Sb в процессе термообработки. С ростом температуры отжига увеличивался средний размер нановключений в слое, а также их дипольный момент, вследствие чего росло взаимодействие с внешним электромагнитным полем. Значительных особенностей, связанных с брэгговской дифракцией света на системе  $\delta$ -слоев Sb в нестехиометрическом случае до отжига выявлено не было. Следует также отметить, что в референтном образце BP2443, представлявшем эпитаксиальный слой  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  высокого кристаллического качества, не содержащий нановключений металла, а также в образце BP2442 с хаотической системой AsSb- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  резонансных дифракционных особенностей в оптическом отражении не наблюдалось [168].

Экспериментальное исследование оптического отражения в системах 12 и 24 слоев AsSb- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , сформированных в процессе термообработки при температуре 750 °C, при углах

падения света  $7.5 - 85^\circ$  для s- и p-поляризаций аналогично случаю нормального падения продемонстрировало наличие резонансных пиков оптического отражения, положение которых зависело от угла падения света и согласовывалось с законом Вульфа-Брэгга. Длины волн резонансного отражения света варьировались в диапазонах 730 – 754 нм (BP2444) и 750 – 771 нм (ST1279), соответственно.

Расчет спектров оптического отражения осуществлялся в рамках метода матриц переноса с учетом размерных и оптических параметров компонент слоистых наноструктур AsSb-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As. Для конструирования матрицы переноса для слоя металлических нановключений AsSb использовалась модель [176], описывающая взаимодействие света с квадратной решеткой металлических сфер, размер которых был много меньше длины волны света. Диэлектрическая проницаемость нановключений AsSb в Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As рассчитывалась в модели Друде с использованием феноменологических параметров ПР, полученных в рамках исследования оптической экстинкции в хаотических системах AsSb-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As (глава 3, раздел 3.3), или была взята из [173]. Подгоночными параметрами в процессе численного моделирования оптического отражения выступали пространственный период слоистой наноструктуры, а также эффективное значение периода виртуальной квадратной решетки из металлических сфер AsSb, представляющей отдельный квазидвумерный слой нановключений.

Сравнение экспериментальных и расчетных спектров отражения света при нормальном падении, а также для углов падения света  $7.5 - 85^\circ$  для s- и p-поляризаций показало хорошее качественное и количественное согласие. Расчетные значения периода наноструктур для образцов BP2444 и ST1279 составили 109.1 и 111.1 нм, соответственно, что с точностью до 1% совпадало с номинальными параметрами, заданными в процессе эпитаксиального роста. Значения периода модельной решетки металлических наночастиц AsSb в слое для образцов BP2444 и ST1279 составили  $6.2R$  и  $5.5R$ , соответственно, где  $R \approx 7.5$  нм – среднее значение радиуса металлических сфер AsSb после отжига при  $750^\circ\text{C}$  [12, 13]. Отличий резонансных энергий пиков оптического отражения в зависимости от поляризации света, ожидаемых в соответствии с моделью [176], выявлено не было. Возможной причиной этого являлось значительное расстояние между наночастицами AsSb в рамках слоя, вследствие чего взаимодействие между ними было мало.

## Глава 5. ОПТИЧЕСКОЕ ЭЛЕКТРООТРАЖЕНИЕ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ КВАНТОВЫХ ЯМ $\text{GaAs}_{0.975}\text{P}_{0.025}\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.975}\text{P}_{0.025}$ , $\delta$ -ЛЕГИРОВАННЫХ Sb И P

В настоящей главе представлены результаты оптического исследования периодической системы нестехиометрических КЯ LTG- $(\text{GaAs}_{0.975}\text{P}_{0.025}\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.975}\text{P}_{0.025})$ , выращенных методом МЛЭ при низкой температуре 200 °С. В процессе эпитаксиального роста в центре КЯ, а также в барьерных областях на расстояниях 10 нм от КЯ формировались тонкие  $\delta$ -слои Sb. На интерфейсах между материалами ям и барьеров были сформированы  $\delta$ -слои P. Номинальная ширина КЯ составляла 10 нм. Общее число периодов в наноструктуре равнялось 5 (образец ST1520). Сложный профиль  $\delta$ -легирования наноструктуры был спроектирован с целью подавления процессов диффузионного перемешивания в катионной подрешетке GaAs и сохранения температурной стабильности экситонных состояний в КЯ. Термообработка образца осуществлялась в рамках отжига при температурах 400 – 600 °С в течение 5 минут, а также при температуре 750 °С в течение 30 минут, что приводило к формированию систем металлических нановключений состава AsSbP различных размеров в соответствии с аналогичными механизмами, имеющими место при формировании нановключений металлической фазы AsSb в [10-13, 127, 131].

Наличие системы КЯ позволяет ожидать в оптических спектрах особенности, связанные с экситонными состояниями. Исследование их взаимодействия со светом осуществлялось в рамках применения высокотемпературных отжигов с учетом возможных процессов взаимодиффузии Al-Ga в катионной подрешетке GaAs и соответствующего размытия эпитаксиальных интерфейсов КЯ, сопровождающегося модификацией профиля энергетического потенциала КЯ. Экспериментальная часть работы заключалась в исследовании спектров дифференциального электроотражения  $\Delta R/R$  в бесконтактном режиме при приложении периодически модулированного напряжения 600 В. Угол падения света на образец составлял 45°. Измерения осуществлялись в гелиевом криостате в диапазоне энергий падающего света 1.5 – 1.7 эВ при температурах 6 – 290 К.

### 5.1. Экспериментальное исследование электроотражения света в нестехиометрических квантовых ямах LTG-(GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub>-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub>)

На рисунке 5.1.1 приведены экспериментальные спектры оптического отражения  $R$  и бесконтактного электроотражения (БЭО)  $\Delta R/R$  при 6 К в нестехиометрическом случае до отжига. Стрелками отмечены экситонные линии, процедура идентификации которых приведена далее.

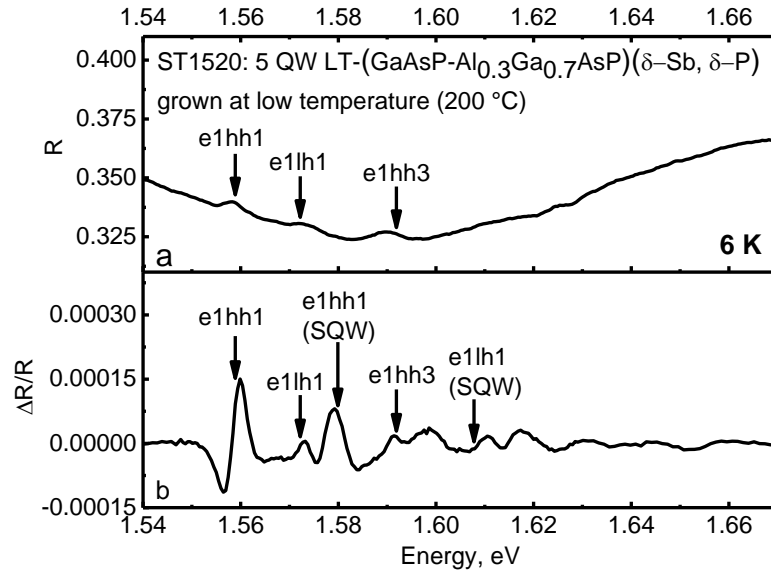


Рисунок 5.1.1. Спектры  $R$  (а) и  $\Delta R/R$  (б) для КЯ GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub> при температуре 6 К в нестехиометрическом случае.

Спектр  $R$  содержит три вклада [63, 64]: общий уровень отражения обусловлен взаимодействием света с границей «эпитаксиальная пленка – воздух» и согласуется с формулами Френеля; широкий провал коэффициента отражения представляет часть интерференционного паттерна вследствие брэгговской дифракции света в наноструктуре GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub>-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub> с периодически модулированным показателем преломления; локальное усиление отражения света вблизи энергий 1.559, 1.572 и 1.592 эВ связано с экситонными состояниями в КЯ.

Физические явления, лежащие в основе первых двух вкладов, хорошо изучены [19] и не представляют интереса. Выделение экситонной компоненты в оптическом отражении, однако, оказывается затруднительным, поскольку взаимодействие света с наноструктурой в значительной мере определяется фазой электромагнитной волны, а явления интерференции не являются аддитивными. Для количественного анализа формы линий может быть использована методика, основанная на спектроскопии оптического отражения в режиме модуляции внешнего электрического поля. Подобный подход позволяет исключить вклады френелевского отражения и брэгговской дифракции, поскольку диэлектрические свойства компонент наноструктуры при энергиях ниже края фундаментального поглощения слабо чувствительны к приложенному

электрическому полю, а электронные возбуждения в КЯ демонстрируют значительный оптический отклик [63, 64, 143]. Соответствующий спектр БЭО приведен на рисунке 5.1.16. Основные экситонные переходы в КЯ  $\text{GaAs}_{0.975}\text{P}_{0.025}$ , аналогично наблюдаемые в спектре  $R$ , отмечены стрелками.

Идентификация наблюдаемых экситонных состояний может быть выполнена с помощью расчета энергетического спектра электронов и дырок в прямоугольной КЯ  $\text{GaAs}_{0.975}\text{P}_{0.025}$  при помощи решения стационарного уравнения Шредингера. В главе 2 в рамках анализа кривых РД было сделано предположение о наличии дополнительного количества фосфора, однородно захваченного в объем эпитаксиального слоя в процессе низкотемпературного роста. Для корректного вычисления энергий резонансных переходов в КЯ необходимо знать ее точный химический состав, определяющий ширину запрещенной зоны (ЗЗ) и величины эффективных масс носителей заряда. Искомая концентрация фосфора в КЯ может быть определена в рамках подбора расчетных экситонных энергий с целью соответствия энергиям экспериментальных особенностей в БЭО.

Выражения для ширин ЗЗ и эффективных масс носителей в КЯ и барьерах были получены при помощи правила Вегарда для трех- и четырехкомпонентных твердых растворов [177], соответствующие параметры для бинарных соединений при использовании которого были взяты из [178]. Соответствующие температурные поправки к ширинам ЗЗ были сосчитаны по формуле Варшни [179, 180]. Глубины потенциальных ям для электронов и дырок полагались равными  $2/3$  и  $1/3$  от разности соответствующих ширин ЗЗ барьеров и КЯ. Энергия связи экситонов в КЯ полагалась равной 9 мэВ на основании [181]. В расчете полагалось, что низкая температура роста, обеспечивающая высокую концентрацию антиструктурных дефектов [3], не влияла на профиль потенциала КЯ, а интерфейсы на границах между материалами КЯ и барьеров были резкими, без диффузионного размытия, что подтверждалось результатами ПЭМ (глава 2, рисунок 2.1.3.3). Значение фактической ширины КЯ было получено на основании данных ПЭМ и составило 11.7 нм.

Наилучшее совпадение расчетных и экспериментально наблюдаемых энергий экситонных состояний в КЯ оказалось возможным при соответствующем значении доли Р, равном 2.5%. Согласно результатам моделирования наиболее интенсивный знакопеременный сигнал в спектре БЭО при энергии 1.5589 эВ обусловлен экситоном с тяжелой дыркой в основном состоянии  $e1hh1$  ("e" соответствует электронам, "hh" – тяжелым дыркам). Экситонный переход  $e1lh1$  ("lh" соответствует легким дыркам) с энергией 1.5722 эВ наблюдается также, однако, его вклад в оптический спектр существенно меньше. Дополнительно в спектре  $\Delta R/R$  присутствует пик, связанный с возбужденным состоянием  $e1hh3$ , расчетная энергия которого составила 1.5919 эВ. Следует отметить наличие сильного пика вблизи 1.58 эВ, в представленном расчете не

идентифицируемого и, по-видимому, обусловленного экситоном в одиночной КЯ GaAsP (SQW) между барьерами  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.975}\text{P}_{0.025}$  и  $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$  вблизи буферного слоя GaAs (глава 2, рисунок. 2.1.3.3). Ширина данной КЯ была определена на основании микроструктурных исследований методом ПЭМ и составила 6.7 нм. Соответствующий квантово-механический расчет спектров энергий носителей заряда был аналогично выполнен в рамках подбора дополнительного количества примеси P в материале ямы, которое составило 0.35%, что позволило получить расчетную энергию экситонного перехода  $e1hh1$  (SQW), равную 1.5799 эВ, а также идентифицировать в спектре БЭО дополнительную особенность вблизи 1.6078 эВ, отвечающую переходу  $e1lh1$  (SQW). Расчетное значение количества фосфора оказалось меньше такового для основной периодической системы КЯ, что, по-видимому, было обусловлено более высокой температурой роста одиночной КЯ. ПЭМ-исследования данной области эпитаксиальной пленки после термообработок также продемонстрировали пониженную концентрацию сформированных нановключений AsSbP, что, по-видимому, было вызвано меньшим количеством антиструктурных дефектов кристаллической решетки, обеспечивающих формирование нановключений металлической фазы.

## 5.2. Влияние $\delta$ -легирования Sb и P на диффузионное размытие квантовых ям

### $\text{GaAs}_{0.975}\text{P}_{0.025}\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.975}\text{P}_{0.025}$ в процессе высокотемпературных отжигов

Ключевой особенностью наногетероструктур на основе LTG-GaAs, выращенных по технологии МЛЭ при низкой температуре ( $\sim 200$  °C), служат ультракороткие времена рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда, значения которых могут достигать сотен фемтосекунд, что на порядки меньше времен релаксации оптических характеристик в наноструктурах, сформированных при стандартных температурах [15-18]. При этом кристаллическое качество эпитаксиальных слоев остается высоким, а интерфейсы сохраняются резкими [182-187]. В работе [182] было впервые показано, что высокое быстродействие низкотемпературных КЯ LTG-GaAs может быть совмещено с резкими экситонными линиями в оптических спектрах, поскольку низкая температура роста не вызывает нарушения морфологии компонент наноструктуры.

В данном контексте важную роль играют процессы послеростовой термообработки, в рамках которых происходит размытие и композиционное перемешивание интерфейсов за счет наличия антиструктурных дефектов или примесных атомов [128-131, 182, 188-198]. В отношении приборных приложений данные эффекты не являются желательными, поскольку производительность устройств опто- и нанoeлектроники критически зависит от качества сформированных гетерограниц. В работах [128-131, 182, 188-198] было продемонстрировано значительное влияние термического отжига при температурах свыше 600 °C на оптические

свойства КЯ LTG-(GaAs-AlAs) и LTG-(GaAs-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As). Термообработка образцов приводила к усиленной взаимодиффузии атомов Al и Ga и обеспечивала размытие эпитаксиальных интерфейсов. Нарушение резкости гетерограниц модифицировало профиль потенциала КЯ, в результате чего в оптических спектрах происходило существенное смещение и деградация изначально резких экситонных пиков. Тем не менее, поскольку композиционное перемешивание влияет на электронные и оптические свойства гетероструктур, данное явление потенциально может служить технологическим инструментом для варьирования некоторых параметров наноструктур с КЯ, таких как длина волны излучения, сила осциллятора и профиль показателя преломления [190, 191].

Понижение температуры МЛЭ приводит к захвату в растущий слой избыточного мышьяка в виде атомов замещения  $As_{Ga}$  в катионной подрешетке матрицы GaAs и мышьяковых междоузлий  $As_i$ , а также обеспечивает формирование большого количества других антиструктурных дефектов [14], например, галлиевых вакансий,  $V_{Ga}$ . Исследования процессов композиционного перемешивания интерфейсов в наноструктурах LTG-(GaAs-InAs) [188, 189] и LTG-(GaAs-AlAs) [129, 130, 193-195] продемонстрировали наличие усиленной взаимодиффузии атомов In-Ga и Al-Ga, соответственно, в катионной подрешетке GaAs, которая оказалась возможна, благодаря большому количеству  $V_{Ga}$ , концентрация которых в нестехиометрическом LTG-GaAs может достигать  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  [199].

Основные антиструктурные дефекты галлиевой подрешетки,  $As_{Ga}$  и  $V_{Ga}$ , однако, не вносят вклад в процессы диффузии по мышьяковой подрешетке, механизм которой определяется миграцией междоузельных атомов  $As_i$  [131, 200]. Следовательно, диффузия, протекающая по анионной подрешетке, должна быть чувствительна к концентрации данных дефектов. Исследование влияния высокотемпературного отжига методом ПЭМ на процессы диффузии в анионной подрешетке в нестехиометрическом LTG-GaAs,  $\delta$ -легированном примесью Sb, в работе [131] продемонстрировало наряду с формированием систем металлических преципитатов AsSb существенное размытие Sb-содержащих  $\delta$ -слоев, обеспеченное перемешиванием атомов As-Sb. Усиленная взаимодиффузия в мышьяковой подрешетке оказалось возможной, благодаря высокой концентрации дефектов  $As_i$ .

Протекание процессов взаимодиффузии в LTG-GaAs по одной из подрешеток при наличии усиленной диффузии по смежной подрешетке, однако, изучено мало. В данном разделе приведены результаты анализа диффузионного перемешивания атомов Al-Ga по катионной подрешетке в КЯ LTG-(GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub>-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub>),  $\delta$ -легированных примесями V группы (Sb и P). Исследуемая наноструктура была подвергнута термообработкам при температурах 400 – 600 °C в течение 5 минут, а также при 750 °C в течение 30 минут. Электронные и дырочные состояния в КЯ чувствительны к распределению профилей потенциала

и эффективных масс, в результате чего наличие градиента концентрации Al в КЯ из-за перемешивания атомов Al-Ga должно оказывать существенное влияние на положение экситонных пиков в оптических спектрах [129, 130, 188-190, 194, 195]. Для идентификации экситонных особенностей в спектрах образцов после отжига аналогично применялась методика БЭО, позволяющая выделить экситонную компоненту в оптическом отражении.

Результаты экспериментального исследования спектров  $R$  и  $\Delta R/R$  для термообработанной при 600 °C части наноструктуры ST1520 приведены на рисунке 5.2.1. Стрелками отмечены экситонные состояния в периодической системе КЯ GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub>, а также в одиночной КЯ GaAs<sub>0.9965</sub>P<sub>0.0035</sub> вблизи слоя In<sub>0.49</sub>Ga<sub>0.51</sub>P.

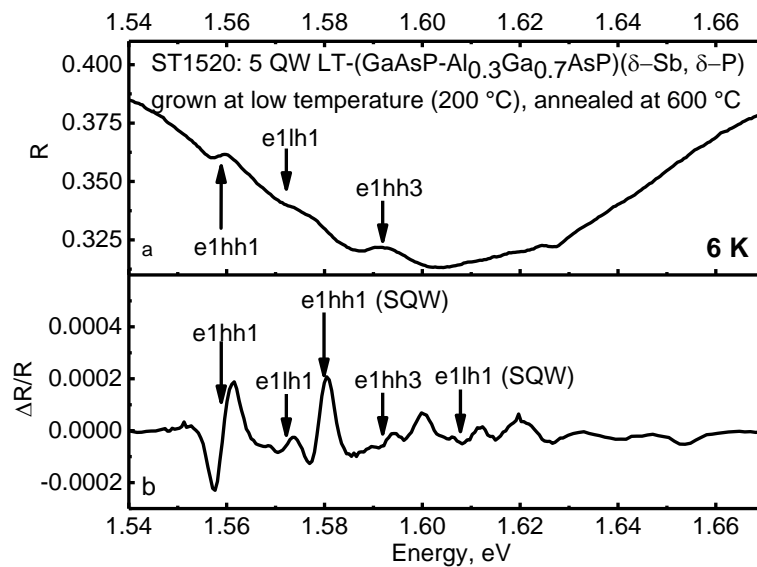


Рисунок 5.2.1. Спектры  $R$  (а) и  $\Delta R/R$  (б) для КЯ GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub> при температуре 6 К после термообработки при 600 °C.

Сравнение с соответствующими экспериментальными данными по  $R$  и  $\Delta R/R$  в нестехиометрическом случае (рисунок 5.1.1) показывает высокую степень соответствия, несмотря на формирование системы нановключений AsSbP, а также существенное снижение концентрации антиструктурных дефектов в эпитаксиальном слое. Локальная модификация коэффициента отражения вследствие взаимодействия экситонных возбуждений в КЯ со светом в данной части образца аналогично наблюдается вблизи энергий 1.559, 1.572 и 1.592 эВ. Наиболее интенсивный знакопеременный сигнал в спектре БЭО обусловлен экситоном  $e1hh1$  в периодической системе отожженных КЯ GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub>. Переходы  $e1lh1$  и  $e1hh3$  также наблюдаются, однако, их вклад в результирующий спектр значительно меньше. Экситонный пик вблизи 1.580 эВ, связанный с состоянием  $e1hh1$  в одиночной КЯ LTG-GaAs<sub>0.9965</sub>P<sub>0.0035</sub> вблизи слоя In<sub>0.49</sub>Ga<sub>0.51</sub>P аналогично присутствует в спектре  $\Delta R/R$ .



На рисунке 5.2.2 приведено сравнение экспериментальных данных по  $\Delta R/R$  (черные сплошные линии) для 6 К в нестехиометрическом случае, а также после термообработок при температурах 400 – 750 °С.

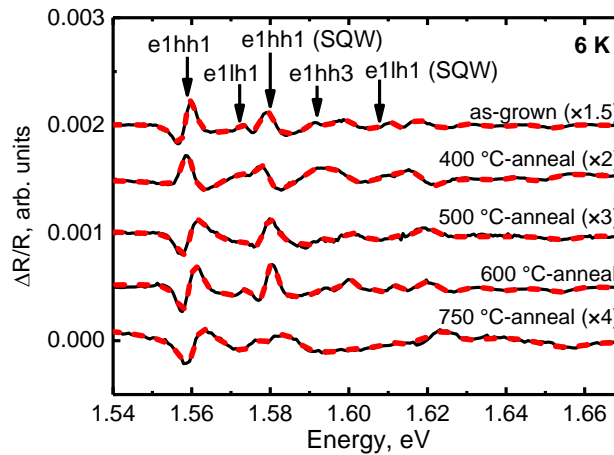


Рисунок 5.2.2. Сравнение спектров  $\Delta R/R$  при 6 К для КЯ  $\text{GaAs}_{0.975}\text{P}_{0.025}$  при различных термообработках. Черные сплошные кривые соответствуют экспериментальным данным, красные штриховые – численному моделированию по формулам (2.2.2.2.4) и (2.2.2.2.10).

Высокотемпературный отжиг исследуемой наноструктуры наряду со значительным уменьшением концентрации антиструктурных дефектов приводил к формированию в объеме эпитаксиального слоя систем металлических преципитатов  $\text{AsSbP}$ , размер которых увеличивался с ростом температуры отжига [3, 10-14, 88, 122, 127, 131]. Согласно данным ПЭМ, средний диаметр нановключений в областях КЯ после отжигов при температурах 600 и 750 °С составлял ~10 и ~15 нм, соответственно (глава 2, рисунки 2.1.3.4 и 2.1.3.5). Следует отметить, что независимо от условий послеростовой термообработки структура отклика экситонных состояний в КЯ качественно сохраняется во всех спектрах. Экситонные переходы после термообработки при 500 °С демонстрируют увеличенные ширины в сравнении соответствующими данными для отжига при температуре 600 °С. Данное обстоятельство может быть связано с эффектами неоднородного уширения экситонных линий вследствие нарушения качества эпитаксиального слоя вблизи поверхности за счет формирования кристаллических дефектов, наблюдаемых в различных областях образца в рамках ПЭМ-исследований (рисунки 2.1.3.3а и 2.1.3.4б).

Энергии экситонных переходов  $e1hh1$ ,  $e1lh1$  и  $e1hh3$  в периодической системе КЯ  $\text{GaAs}_{0.975}\text{P}_{0.025}$ , а также экситона  $e1hh1$  в одиночной КЯ вблизи слоя  $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$  после отжигов в диапазоне температур 400 – 600 °С в течение 5 минут соответствуют расчетным значениям, полученным при описании экситонного отклика в нестехиометрическом случае. Данное наблюдение свидетельствует об отсутствии существенного диффузионного перемешивания атомов Al-Ga в катионной подрешетке GaAs в диапазоне указанных условий термообработки

образца. Термообработка при 750 °С в течение 30 минут приводит к некоторой модификации отклика электронных возбуждений в БЭО. Основное экситонное состояние  $e1hh1$  в периодической системе КЯ оказывается уширенным, а его резонансная энергия увеличивается ~ на 1.5 мэВ, что незначительно превышает экспериментальную погрешность. Регистрируемым также становится увеличение энергий возбужденных экситонных состояний вблизи 1.62 и 1.65 эВ (~ на 2 мэВ).

Оценка эффективного коэффициента взаимодиффузии атомов Al-Ga в КЯ GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub> после термообработки при 750 °С в течение 30 минут, может быть выполнена с помощью квантово-механического расчета энергетического спектра носителей заряда в потенциале, который более не является прямоугольным вследствие диффузионного размытия границ КЯ. Профиль концентрации Al в КЯ с центром в начале координат в приближении линейной диффузии (когда коэффициент диффузии не зависит от концентрации галлиевых вакансий [129, 198]) может быть получен на основании решения второго закона Фика и представлен с помощью дополнительной функции ошибок [129, 198, 201]

$$C(z) = \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{z + \frac{b}{2}}{2L_D} \right) - \operatorname{erfc} \left( \frac{z - \frac{b}{2}}{2L_D} \right) \right] + 1, \quad (5.2.1)$$

где  $z$  – координата,  $b$  – ширина КЯ,  $L_D$  – эффективная длина диффузии вакансий галлия. В данном уравнении единственным варьируемым параметром выступает длина диффузии, в то время как значения остальных параметров фиксированы и определяются условиями роста образца. Учитывая, что перемешивание Al-Ga модифицирует профили потенциалов и эффективных масс носителей заряда, численный расчет осуществлялся с использованием соответствующих зависимостей для  $V[C(z)]$  и  $m^*[C(z)]$ . Ширина КЯ GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub> была определена ранее на основе результатов ПЭМ и составила 11.7 нм. Значение доли дополнительно захваченного фосфора в материал КЯ в процессе низкотемпературного роста (2.5%) было получено в рамках расчета энергетического спектра носителей заряда в прямоугольной КЯ в нестехиометрическом случае (раздел 5.1).

На рисунке 5.2.3 приведены профиль концентрации атомов Al и соответствующие распределения  $V[C(z)]$  и  $m^*[C(z)]$  для электронов при подгоночном значении длины диффузии, равном 0.4 нм, обеспечивающем хорошее согласие расчетных данных с наблюдаемыми энергиями экситонных переходов.

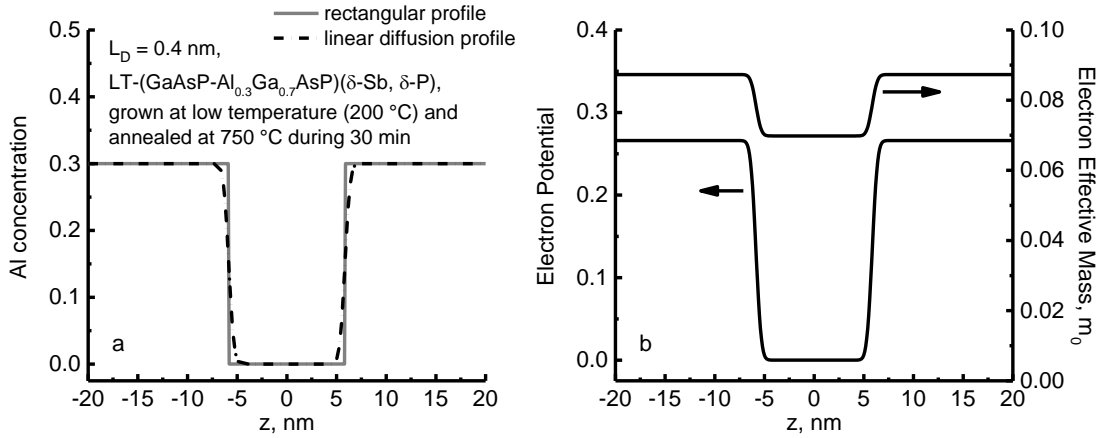


Рисунок 5.2.3. Профиль концентрации атомов Al при длине диффузии 0.4 нм (а) и соответствующие профили  $V[C(z)]$  и  $m^*[C(z)]$  для электронов (б) в КЯ  $\text{GaAs}_{0.975}\text{P}_{0.025}$ , термообработанной при 750 °С в течение 30 минут.

На основании полученного в расчете значения длины диффузии галлиевых вакансий была сделана оценка эффективного коэффициента взаимодиффузии атомов Al-Ga в катионной подрешетке GaAs в рассматриваемой системе КЯ после отжига при температуре 750 °С в течение 30 минут:

$$D_{eff} = \frac{L_D^2}{t_{anneal}} = 8.9 \times 10^{-19} \frac{\text{см}^2}{\text{с}}. \quad (5.2.2)$$

Соответствующий численный расчет энергии экситонного состояния  $e1hh1$  в одиночной КЯ вблизи барьерного слоя  $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$  был выполнен с использованием аналогичного значения для  $L_D$  и соответствовал особенности вблизи 1.582 эВ на рисунке 5.2.2.

Диффузионное размытие выращенных при низких температурах КЯ LTG-GaAs в отсутствие легирования примесями V группы изучалось в ряде работ [128-130, 182, 194-199]. В [193] в рамках исследования периодической системы нестехиометрических КЯ LTG-(GaAs-AlAs), выращенных при температуре 310 °С, методом ПЭМ, а также на основе анализа кривых рентгеновской дифракции, было показано заметное снижение резкости и размытие эпитаксиальных интерфейсов при температурах послеростовых термообработок, превышающих 700 °С. Энергия активации диффузии вакансий галлия в исследуемых наноструктурах оказалась существенно пониженной в сравнении со стехиометрическим случаем. Оптическое исследование данных наноструктур методом модуляционной спектроскопии фотопропускания в работах [129, 195] осуществлялось посредством регистрации резонансной энергии перехода  $e1hh1$ . При температуре отжига 750 °С наблюдаемое увеличение энергии значительно уширенного экситонного пика равнялось 15 мэВ при длине взаимодиффузии Al-Ga, равной 0.5 нм. Оценка соответствующего эффективного коэффициента диффузии составила  $6.5 \times 10^{-17} \text{ см}^2/\text{сек}$ .

Исследование периодической системы выращенных при более низкой температуре, 230 °С, КЯ LTG-GaAs, заключенных между барьерами меньшей высоты, LTG-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As, методом фотолюминесцентной спектроскопии в работе [197] показало смещение экситонного пика в область бóльших энергий на ~ 40 мэВ при термообработке наноструктуры при 750 °С, что позволило получить оценку эффективного диффузии ~  $5 \times 10^{-16}$  см<sup>2</sup>/сек.

Система нестехиометрических КЯ LTG-(GaAs-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As), выращенных при температуре 200 °С, исследованная методом модуляционной спектроскопии пьезоотражения [198], продемонстрировала значительное увеличение энергии экситона  $e1hh1$  на ~ 70 мэВ ( $L_D = 0.9$  нм) и ~ 120 мэВ ( $L_D = 1.4$  нм) для отжига при 600 и 750 °С, соответственно. Значение эффективного коэффициента взаимодиффузии атомов Al-Ga в данной наноструктуре в условиях термообработки при температуре 750 °С достигало ~  $10^{-15}$  см<sup>2</sup>/сек.

Процессы диффузионного перемешивания в катионной подрешетке LTG-GaAs, выращенного при температуре 200 °С, также изучались в рамках анализа микроструктуры  $\delta$ -слоев In методом ПЭМ в работах [188, 189]. Было показано, что высокотемпературный отжиг при 500 – 700 °С приводил к заметному перемешиванию атомов In-Ga в наноструктуре изначально высокого кристаллического качества за счет большой концентрации  $V_{Ga}$ . Эффективный коэффициент взаимодиффузии In-Ga был получен на основе измерений толщин индий-содержащих слоев при различных условиях послеростовой термообработки и для отжига при температуре 750 °С составил ~  $21 \times 10^{-17}$  см<sup>2</sup>/сек, что на два порядка превышало соответствующую величину в стехиометрическом материале [188, 189].

Процессы взаимодиффузии атомов Al-Ga в катионной подрешетке в стехиометрических нелегированных наноструктурах на основе GaAs, выращенных при стандартных температурах, исследовались в работах [202, 203]. Так, в работе [202] при помощи масс-спектроскопии вторичных ионов было показано, что в эпитаксиальных слоях GaAs, выращенных при 580 °С величина коэффициента самодиффузии атомов Ga для условий термообработки 750 °С в сравнении с нестехиометрическим случаем была невелика и составила ~  $5.6 \times 10^{-20}$  см<sup>2</sup>/сек. Данное значение может рассматриваться при оценке эффективных коэффициентов взаимодиффузии Al-Ga, поскольку миграция атомов Ga, по-видимому, осуществляется медленнее атомов Al [204, 205], и, тем самым, определяет скорость перемешивания Al-Ga. Композиционное размытие в процессе высокотемпературных отжигов КЯ GaAs-Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>As, выращенных при оптимальной температуре МЛЭ, исследовалось методом фотолюминесцентной спектроскопии в работе [203]. Оценка эффективного коэффициента взаимодиффузии Al-Ga в данной системе для температуры отжига 750 °С составила ~  $1.8 \times 10^{-20}$  см<sup>2</sup>/сек.

В указанных выше работах легирование наноструктур примесями элементов V группы не проводилось и процессы диффузии по анионной подрешетке GaAs не рассматривались.

Исследование диффузионного перемешивания атомов As-Sb в нестехиометрическом объемном слое LTG-GaAs, выращенном при температуре 200 °C и  $\delta$ -легированным примесью Sb, было выполнено в работе [131]. Микроструктура эпитаксиальных пленок изучалась при помощи ПЭМ в режиме высокого разрешения. Анализ полученных результатов для нестехиометрического случая до отжига показал высокий контраст, обеспеченный слоями  $\delta$ -Sb, и отсутствие градиентов в ПЭМ. Отжиг при температурах 400 – 600 °C в течение 15 мин приводил к формированию нановключений металлической фазы AsSb и нарушению видимой резкости границ слоев Sb. С ростом температуры отжига степень размытия  $\delta$ -слоев увеличивалась, что свидетельствует об усиленном перемешивании атомов As-Sb. В диапазоне использованных условий термообработки эффективный коэффициент диффузии оказался увеличенным на несколько порядков относительно стехиометрического случая [200] и для температуры 750 °C составил  $\sim 1.8 \times 10^{-17}$  см<sup>2</sup>/сек, тогда как стехиометрическое значение  $D_{eff}$  для атомов As-Sb в выращенных при высокой температуре сверхрешетках GaAsSb-GaAs, исследованных в [200], равнялось  $\sim 1.6 \times 10^{-20}$  см<sup>2</sup>/сек.

Процессы диффузии в анионной подрешетке GaAs, осуществляемые посредством мышьяковых междузельных атомов,  $As_i$ , выталкивающих в процессе миграции атомы кристаллической решетки в междузельное пространство (процесс kick-out), должны быть чувствительны к концентрации данных дефектов в материале. Оценка количества  $As_i$  в LTG-GaAs была сделана в работе [131] на основе анализа температурной зависимости эффективного коэффициента взаимодиффузии As-Sb, а также данных по  $D_{eff}$  для стехиометрических материалов [200]. Полученное значение составило  $\sim (3 - 6) \times 10^{-17}$  см<sup>-3</sup> и оказалось сопоставимым с концентрацией вакансий галлия в LTG-GaAs [199].

ПЭМ-анализ исследуемой в настоящей работе периодической системы КЯ GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub>-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub>, термообработанной при 600 и 750 °C (глава 2, рисунки 2.1.3.4 и 2.1.3.5), показывает схожую с наблюдавшейся в [131] картину диффузионного размытия  $\delta$ -слоев Sb и образования систем кристаллических нановключений. Диффузионное перемешивание P-содержащих  $\delta$ -слоев, аналогично протекающее в анионной подрешетке GaAs [200], также присутствует, однако значительно слабее вследствие более высокой энергии химической связи Ga-P по сравнению с Ga-As и Ga-Sb. Указанные наблюдения с учетом идентичных условий роста исследуемой системы КЯ и образцов из работы [131] позволяют сделать предположение о наличии усиленной диффузии в анионной подрешетке GaAs исследуемом образце ST1520. В то же время высокая степень резкости эпитаксиальных интерфейсов КЯ после отжигов при температурах до 750 °C включительно (глава 2, рисунки 2.1.3.4 и 2.1.3.5), а также сохранение энергии экситонного состояния  $e1hh1$  в сравнении с соответствующими данными из работ [128-130, 182, 194-198] явно свидетельствуют об отсутствии заметного диффузионного

перемешивания атомов Al-Ga в катионной подрешетке GaAs. Данное наблюдение, в частности, подтверждается полученной по формуле (5.2.2) оценкой величины эффективного коэффициента взаимодиффузии Al-Ga, которая оказалась близка к значениям  $D_{eff}$  в стехиометрических материалах [202, 203]. Соответствующие значения  $D_{eff}$  в выращенных при низких температурах и не подвергавшихся легированию элементами V группы КЯ LTG-GaAs из работ [128-130, 182, 194-198] превышали полученную в данной работе оценку приблизительно на три порядка.

### 5.3. Моделирование спектров оптического электроотражения

Количественный анализ формы наблюдаемых в спектрах  $\Delta R/R$  экситонных линий в соответствии с формулами (2.2.2.2.4) или (2.2.2.2.10) может быть выполнен с учетом предварительно сделанных предположений о форме диэлектрической функции экситонов (глава 2, раздел 2.2.2.2). Как правило, для этого используются функции Лоренца или Гаусса, различие в форме которых преимущественно проявляется на крыльях соответствующих особенностей в  $\Delta R/R$ . Наилучшее согласие с экспериментальными данными в процессе численного моделирования было достигнуто при использовании лоренцианов. Результаты модельных расчетов  $\Delta R/R$  при температуре 6 К для периодической системы КЯ GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub> в нестехиометрическом случае, а также для различных стадий послеростовой термообработки приведены на рисунке 5.2.2 красными штриховыми кривыми. Параметры основных экситонных линий, полученные в процессе подгонки, приведены в таблице 5.3.1 (параметр  $\Gamma$  отвечает полной ширине лоренциана на половине высоты).

Численное моделирование спектров БЭО позволяет точно идентифицировать энергии экситонных переходов в случае, когда этому не препятствуют эффекты интерференции экситонной линии с соседними спектральными особенностями. Основное состояние  $e1hh1$  в периодической системе КЯ в приведенных спектрах хорошо различимо, и, как видно из подгонки, в пределах погрешности измерений обладает одинаковой энергией  $\sim 1.5591$  эВ в диапазоне условий термообработки 400 – 600 °С. Увеличение температуры отжига до 750 °С приводит к росту резонансной энергии перехода до  $\sim 1.5605$  эВ, сопровождающемуся уширением спектральной линии на 28%. Интенсивность оптического отклика данного перехода, однако, варьируется немонотонно. Так, после отжига температуре при 500 °С интенсивность экситонной линии  $e1hh1$  оказывается в  $\sim 2.5$  и  $\sim 4$  уменьшенной относительно соответствующих значений для отжигов при 400 и 600 °С. Следует отметить, что снижение интенсивности отклика экситонных состояний в данном спектре БЭО наблюдается для всех регистрируемых особенностей, которые также оказываются уширенными. Возможной причиной деградации оптических переходов в данной части образца служит наличие кристаллических

дефектов вблизи поверхности эпитаксиальной пленки, появление которых, по-видимому, обусловлено особенностями низкотемпературного роста, что, в частности, подтверждается результатами ПЭМ (глава 2, рисунки 2.1.3.3а и 2.1.3.4б).

Таблица 5.3.1. Параметры экситонных состояний в периодической системе КЯ GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub> и одиночной КЯ GaAs<sub>0.9965</sub>P<sub>0.0035</sub> вблизи барьера In<sub>0.49</sub>Ga<sub>0.51</sub>P, полученные при помощи моделирования спектров  $\Delta R/R$  при 6 К лоренцианами для различных условий термообработки.

	Линия	Интенсивность	Е, эВ	Г, мэВ	Фаза, град	Интерпретация
ST1520 (as-grown)	1	2.20E-04	1.5587	2.49	112.64	e1hh1
	2	3.72E-05	1.5730	1.95	184.89	e1lh1
	3	1.22E-04	1.5791	3.34	170.48	e1hh1 (SQW)
	4	2.85E-05	1.5916	2.56	202.54	e1hh3
ST1520 (отжиг: 400 °С)	1	1.30E-04	1.5591	3.09	193.18	e1hh1
	2	2.42E-05	1.5731	2.50	214.43	e1lh1
	3	9.32E-05	1.5790	3.82	234.87	e1hh1 (SQW)
ST1520 (отжиг: 500 °С)	1	8.73E-05	1.5592	3.18	68.92	e1hh1
	2	1.48E-05	1.5737	2.72	196.56	e1lh1
	3	7.50E-05	1.5793	3.69	150.56	e1hh1 (SQW)
ST1520 (отжиг: 600 °С)	1	3.38E-04	1.5591	2.94	72.77	e1hh1
	2	8.47E-05	1.5737	2.61	159.77	e1lh1
	3	3.23E-04	1.5799	3.19	155.63	e1hh1 (SQW)
	4	2.29E-05	1.5927	2.90	141.60	e1hh3
ST1520 (отжиг: 750 °С)	1	6.65E-05	1.5605	3.76	78.23	e1hh1
	2	2.21E-05	1.5751	3.22	118.51	e1lh1
	3	2.98E-05	1.5816	6.84	128.01	e1hh1 (SQW)

Отклонение формы спектральных особенностей в случае отжига при температуре 400 °С на рисунке 5.2.2 обусловлено вариацией фазы оптического сигнала экситонов в данной части наноструктуры (таблица 5.3.1). Вариация резонансной энергии экситона с легкой дыркой e1lh1 также мала и не превышает 1 мэВ, однако, для отжигов при температурах 400, 500 и 750 °С точная идентификация параметров данного перехода оказывается затруднена. В оптических

спектрах на рисунке 5.2.2 также хорошо различим экситонный переход  $e1hh1$  в одиночной КЯ между барьерными слоями  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As_{0.975}P_{0.025}$  и  $In_{0.49}Ga_{0.51}P$ . Положение данной особенности, как следует из подгонки, сохраняется в пределах или незначительно превышает экспериментальную погрешность.

На рисунке 5.3.1 приведены зависимости ширин экситонных линий  $e1hh1$  и  $e1lh1$  в периодической системе КЯ  $GaAs_{0.975}P_{0.025}$  в зависимости от условий послеростового отжига наноструктуры.

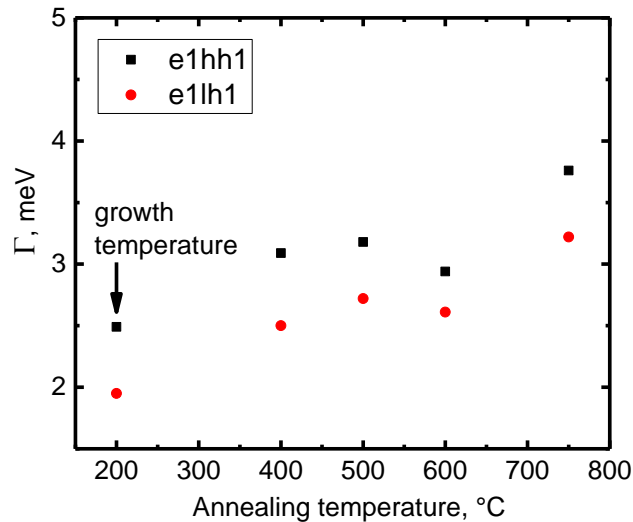


Рисунок 5.3.1. Полные ширины на половине высоты экситонных состояний  $e1hh1$  и  $e1lh1$  в периодической системе КЯ  $GaAs_{0.975}P_{0.025}$  в зависимости от температуры отжига.

Наименьшая ширина экситонных состояний наблюдается в нестехиометрическом случае в отсутствие сформированной системы металлических преципитатов  $AsSbP$ . Значительное уширение линий, как видно, возникает после отжига при максимальной температуре  $750\text{ °C}$  и, по-видимому, происходит вследствие нарушения однородности ширины КЯ и рассеяния экситонов на флуктуациях потенциала. Данное предположение подтверждается результатами микроструктурных исследований (глава 2, рисунок 2.1.3.5), демонстрирующих локальное уменьшение ширины КЯ вблизи преципитатов  $AsSbP$  больших размеров. Исследование картины ПЭМ для меньшей температуры отжига не выявило существенной модификации геометрии КЯ и, как следствие, ширины экситонных линий при температурах послеростовой обработки образца  $400\text{ — }600\text{ °C}$  отличались незначительно для обоих типов дырок.

Низкая температура роста наноструктур на основе  $GaAs$  методом МЛЭ обеспечивает формирование сильно нестехиометрического эпитаксиального слоя, времена жизни носителей заряда в котором ультракороткие и располагаются в субпикосекундном диапазоне, благодаря высокой концентрации антиструктурных дефектов  $As_{Ga}$  и  $V_{Ga}$ , выступающих в роли ловушек для



фотовозбужденных электронов и дырок [16-18, 206]. Оценка их количества в исследуемой наноструктуре до термообработок была выполнена на основе измерения коэффициента оптического поглощения в ИК области спектра (рисунок 5.3.2), значение которого на длине волны 1 мкм составило  $6.1 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Использование калибровки из работы [102] позволило оценить концентрацию  $\text{As}_{\text{Ga}}$  как  $4.65 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , что соответствовало  $\sim 0.4 \text{ ат.}\%$  и было характерно для используемой температуры роста  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . В работах [16, 17] при помощи оригинальной методики pump-probe измерялись времена жизни фотовозбужденных носителей заряда в нестехиометрических эпитаксиальных слоях LTG-GaAs с концентрациями избыточного As 0.98 и 0.26 ат.%, которые составили  $\sim 200$  и  $\sim 275$  фс, соответственно. Столь короткие времена жизни оказались обусловлены захватом электронов на заряженные центры  $(\text{As}_{\text{Ga}})^+$  [18]. При этом в качестве собственных акцепторов выступали троекратно заряженные галлиевые вакансии  $(V_{\text{Ga}})^{3-}$ , эффективно захватывающие неравновесные дырки, приводя к малому времени релаксации данных квазичастиц [18]. Окончательная релаксация фотовозбуждения происходила путем донорно-акцепторной рекомбинации.

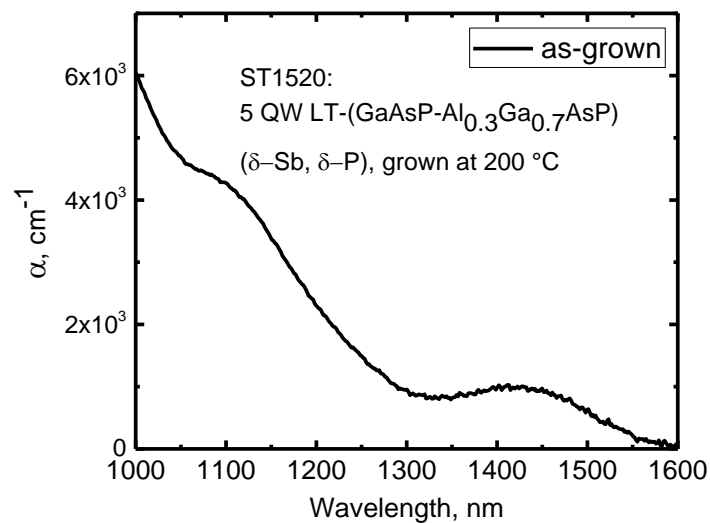


Рисунок 5.3.2. Спектр коэффициента оптического поглощения исследуемого образца в нестехиометрическом случае.

Учитывая схожие условия роста исследуемой в данной работе наноструктуры и образцов из [16, 17], можно сделать предположение об аналогично малых временах жизни носителей заряда в рассматриваемой системе нестехиометрических КЯ LTG-GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub> до отжига. Принимая во внимание высокое качество выращенных эпитаксиальных интерфейсов, регистрируемое в методе ПЭМ, и полагая, что наблюдаемая в спектре БЭО при температуре 6 К экситонная линия  $e1hh1$  является однородно уширенной, была сделана оценка времени жизни

неравновесных электронов и дырок в образце, которая составила  $\sim 264$  фс, что находилось в хорошем согласии с данными из работ [16, 17].

Послеростовой отжиг наноструктур на основе LTG-GaAs приводит к значительному снижению (на порядки) концентрации точечных дефектов, обеспечивая формирование металлических кластеров As (или AsSb и AsSbP в случае дополнительного легирования эпитаксиальной пленки соответствующими примесями). При этом происходит смена механизма рекомбинации, а времена жизни фотовозбужденных электронов и дырок незначительно увеличиваются, сохраняясь при этом по порядку величины. Основной причиной по-прежнему малых времен жизни неравновесных носителей полагаются нановключения металлической фазы, обладающие сопоставимыми сечениями захвата для электронов и дырок, что и антиструктурные дефекты [18]. В работе [207] была предложена теория баллистического захвата носителей на нановключения в предположении большой скорости рекомбинации на поверхности наночастиц. Время жизни согласно [207] зависит от расстояния между нановключениями  $R$  и их радиуса  $a$  как  $\tau \sim R^3/a$ , что означает, что с ростом температуры отжига времена рекомбинации неравновесных электронов и дырок растут, поскольку увеличивается среднее расстояние между преципитатами. В работе [17] время рекомбинации носителей в LTG-GaAs, отожженном при температуре  $600^\circ\text{C}$  составило  $\sim 475$  фс, что менее, чем в 2 раза превышало соответствующие времена жизни в нестехиометрическом случае в отсутствие металлических нановключений. Для оценки вклада предполагаемого малого времени рекомбинации электронов и дырок на нановключениях AsSbP в однородное уширение экситонной линии  $e1hh1$  при температуре 6 К в КЯ GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub> после отжига при  $600^\circ\text{C}$  использовалось указанное выше значение времени жизни носителей из работы [17]. Соответствующий параметр уширения составил 1.39 эВ и оказался существенно меньше наблюдаемой полной ширины экситона 2.94 эВ. Это, в свою очередь, позволяет сделать предположение о величине неоднородно уширения экситона  $e1hh1$  в рассматриваемой системе КЯ после отжига при  $600^\circ\text{C}$ , составившего 1.55 эВ и, по-видимому, обусловленного возникающими флуктуациями ширины КЯ из-за формирования системы нановключений AsSbP. Тем не менее, полная ширина основного экситонного состояния по-прежнему остается малой и сопоставима с таковой для случая нестехиометрических КЯ, не содержащих нановключений металлической фазы. Следует отметить, что сравнение данных по ширине экситона  $e1hh1$  после термообработок при  $400$  и  $600^\circ\text{C}$  показывает ее уменьшение с ростом температуры отжига, т.е., с ростом среднего размера наночастиц и увеличением расстояния между ними, обеспечивающих рост времен рекомбинации носителей, что согласуется с теорией из работы [207]. Существенное уширение экситона для температуры отжига  $750^\circ\text{C}$ , по-видимому, в значительной степени обусловлено именно неоднородным вкладом вследствие локальных флуктуаций толщины КЯ вблизи преципитатов AsSbP (глава 2, рисунок 2.1.3.5),

поскольку однородная ширина экситонной линии должна уменьшаться с ростом температуры термообработки.

#### 5.4. Температурная зависимость ширины экситонной линии $e1hh1$

Экспериментальное исследование температурной зависимости ширины экситонной линии  $e1hh1$  в периодической системе КЯ LTG-(GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub>-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub>) до отжига, а также после термообработки при температуре 600 °С было выполнено в рамках измерений спектров  $\Delta R/R$  при температурах 6 – 290 К. Шаг изменения температуры в диапазоне 6 – 150 К составлял 5 К, что позволяло отслеживать плавные изменения спектральных особенностей, чувствительных к фазе электромагнитной волны и сильно зависящих от эффектов интерференции, возникающих при перекрытии соседних пиков. Остальная часть температурного диапазона записывалась с шагом 20 К. Спектры  $\Delta R/R$ , полученные при температурах 6 – 150 К для нестехиометрических КЯ LTG-GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub> до формирования системы нановключений AsSbP, приведены на рисунке 5.4.1. Стрелками указаны энергии экситонов  $e1hh1$ ,  $e1lh1$  и  $e1hh3$  в основной периодической системе КЯ, а также экситона  $e1hh1$  в одиночной КЯ вблизи слоя In<sub>0.49</sub>Ga<sub>0.51</sub>P.

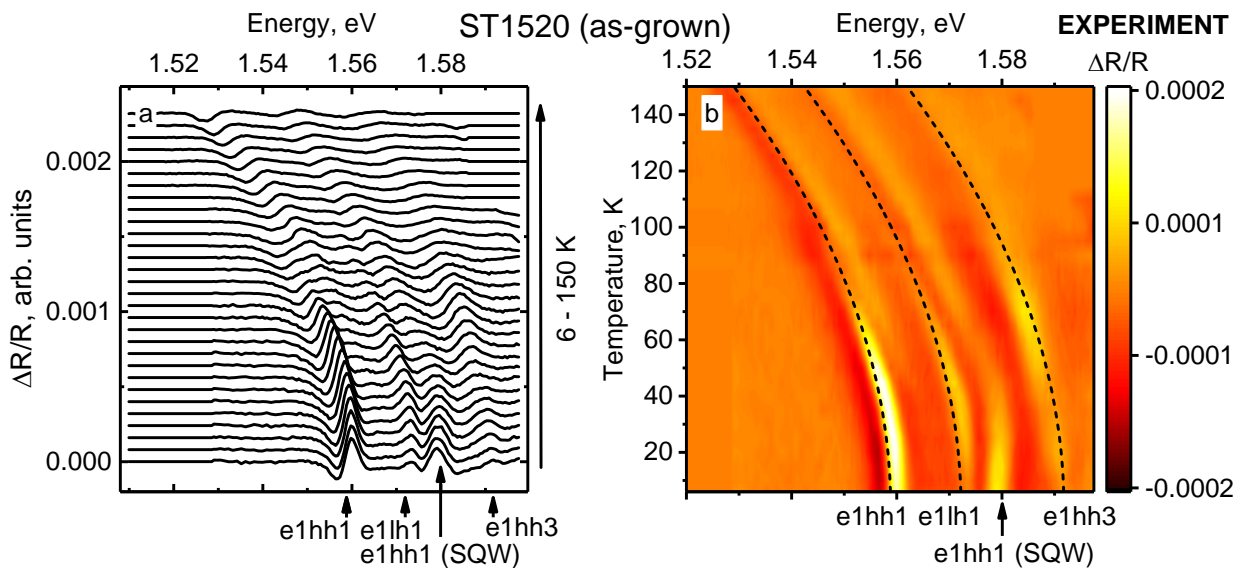


Рисунок 5.4.1. Температурные зависимости  $\Delta R/R$  в образце ST1520 в нестехиометрическом случае. Стрелками (а) и штриховыми линиями (б) указаны энергии экситонных переходов  $e1hh1$ ,  $e1lh1$  и  $e1hh3$  в системе КЯ LTG-GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub>, а также  $e1hh1$  в одиночной КЯ вблизи слоя In<sub>0.49</sub>Ga<sub>0.51</sub>P.

Изменение энергий экситонных состояний  $e1hh1$ ,  $e1lh1$  и  $e1hh3$ , отмеченное пунктирными линиями согласуется с расчетными значениями, сосчитанными по формуле Варшни [179] для КЯ GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub> с учетом малого количества захваченного в процессе низкотемпературного роста

фосфора 2.5%. Видимое положение пика, соответствующего экситону  $e1hh1$  в одиночной КЯ вблизи слоя  $In_{0.49}Ga_{0.51}P$ , не изменяется вплоть до температуры 45 К, после чего тот начинает также смещаться с ростом температуры в область меньших энергий. Данный эффект может быть обусловлен влиянием фазы оптического отклика данного состояния, постоянная подстройка которой позволяет сохранить видимое положение пика, тогда как резонансная энергия перехода постепенно уменьшается. В результате этого форма линии варьируется от явно выраженного экстремума до знакопеременной функции, типичной при описании спектральных особенностей электронных возбуждений в модуляционной спектроскопии [143]. Экситонное состояние  $e1hh1$  в основной периодической системе КЯ удается наблюдать во всем исследуемом диапазоне температур, однако, его интенсивность оказывается существенно уменьшенной при температурах, превышающих 70 К. Наблюдение экситона  $e1hh1$  при температурах свыше 70 К оказывается затруднительным, по-видимому, вследствие эффектов уширения и возможной интерференции с соседним пиком  $e1hh1$  (SQW). Экситон  $e1hh3$  оказывается плохо различим при температурах свыше 110 К.

Результаты исследования электроотражения в системе КЯ  $GaAs_{0.975}P_{0.025}$ , отожженных при температуре 600 °С, показаны на рисунке 5.4.2.

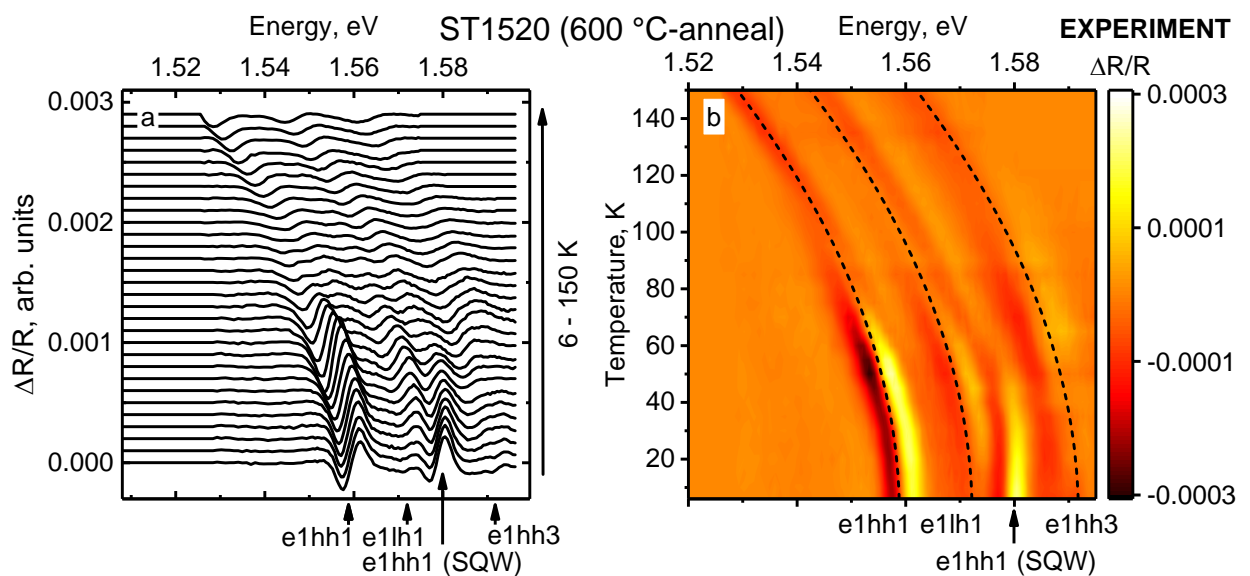


Рисунок 5.4.2. Температурные зависимости  $\Delta R/R$  в образце ST1520 после термообработки при 600 °С. Стрелками (а) и штриховыми линиями (б) указаны энергии экситонных переходов  $e1hh1$ ,  $e1lh1$  и  $e1hh3$  в системе КЯ  $GaAs_{0.975}P_{0.025}$ , а также  $e1hh1$  в одиночной КЯ вблизи слоя  $In_{0.49}Ga_{0.51}P$ .

Картина модификации спектров БЭО с ростом температуры во многом аналогична таковой для случая нестехиометрической системы КЯ до отжига в отсутствие металлических нановключений. Основное экситонное состояние  $e1hh1$  оказывается наиболее выраженным при

температурах до 70 К, после чего регистрируемая интенсивность данного перехода снижается, сопровождаемая уширением линии и изменением фазы сигнала. Следует отметить сохранение положений пиков  $e1hh1$  при температурах до  $\sim 35$  К, что несколько отличается от поведения данной особенности на рисунке 5.4.1 и  $e1hh1$  в одиночной КЯ вблизи слоя  $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$  при температурах до  $\sim 45$  К. Причина данного эффекта аналогично заключается во влиянии фазы сигнала оптического отклика экситонов в данной спектральной области, компенсирующей красное смещение соответствующих пиков при изменении их резонансной энергии в соответствии с зависимостью Варшни [179].

На рисунке 5.4.3 приведено сравнение особенностей оптического отклика экситонов  $e1hh1$  в периодической системе КЯ в нестехиометрическом случае, а также после термообработки при  $600^\circ\text{C}$ , для температур 6, 80, 180 и 260 К, соответственно.

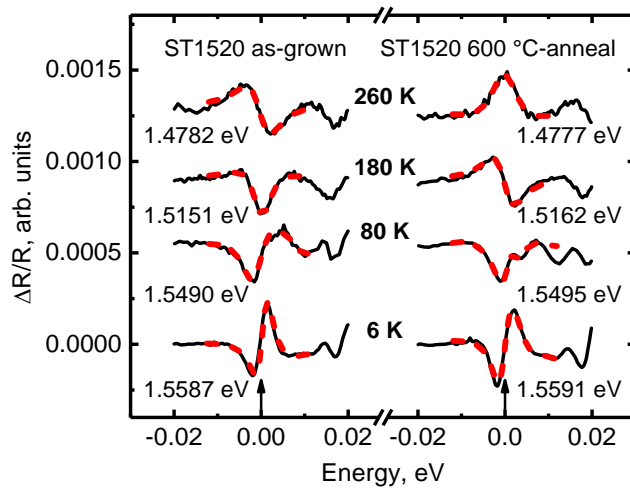


Рисунок 5.4.3. Спектральные особенности в  $\Delta R/R$ , отвечающие экситону  $e1hh1$  в системе нестехиометрических КЯ  $\text{GaAs}_{0.975}\text{P}_{0.025}$  до отжига, а также после термообработки при  $600^\circ\text{C}$ . Черные сплошные линии соответствуют экспериментальным данным, красные штриховые – моделированию в соответствии с формулами (2.2.2.2.4) и (2.2.2.2.10).

Экситонные особенности центрированы относительно нуля по оси абсцисс с указанием соответствующих резонансных энергий, на которые было произведено смещение. Черные сплошные линии соответствуют экспериментальным данным, красные штриховые – моделированию с помощью лоренцианов. С ростом температуры отчетливо заметны существенное изменение фазы оптического отклика, выражающееся в модификации формы экситонной линии, а также ее уширение. Температурные зависимости резонансной энергии и полной ширины рассматриваемой экситонной линии на половине высоты для нестехиометрического случая, а также для температуры отжига  $600^\circ\text{C}$  в диапазоне 6 – 290 К

были получены при помощи моделирования соответствующих экспериментальных данных в рамках подхода, описанного в разделе 5.3. Результаты приведены на рисунке 5.4.4.

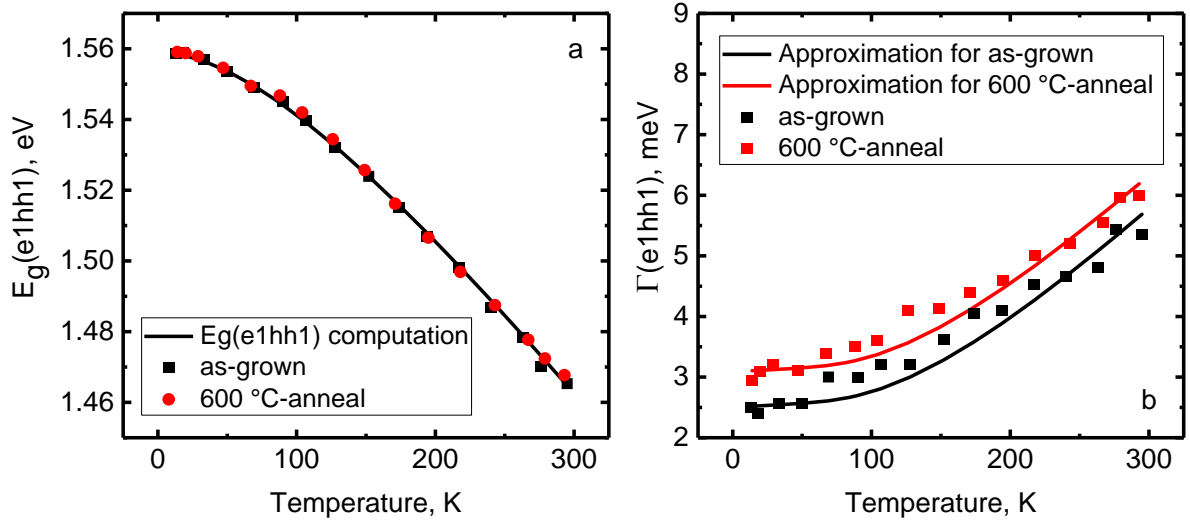


Рисунок 5.4.4. Температурные зависимости резонансных энергий (а) и полных ширин (б) экситонных линий  $e1hh1$  в нестехиометрических КЯ GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub> до отжига, а также после термообработки при 600 °С. Точками представлены данные на основе моделирования спектров  $\Delta R/R$ . Сплошные кривые представляют расчеты по формулам Варшни [179] (а) и по формуле (5.4.1) (б), соответственно.

Численный расчет температурной зависимости резонансных энергий экситонного состояния  $e1hh1$  в КЯ LTG-GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub> был произведен при помощи формулы Варшни [179] и использования известных размерно-квантованных энергий электронов и дырок в данной системе КЯ (раздел 5.1) после термообработки при 600 °С. Результат расчета представлен на рисунке 5.4.4а черной сплошной линией и, как видно, демонстрирует хорошее количественное согласие с экспериментальными точками.

Анализ ширин детектируемых экситонов  $e1hh1$  в КЯ LTG-GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub> был выполнен с учетом возможных процессов температурно-зависимого однородного и неоднородного уширений. Однородный вклад в ширину экситонной линии обусловлен процессами рассеяния на ионизированных примесях, а также электрон-фононным взаимодействием, которое в материалах на основе GaAs является доминирующим [208-213]. В общем случае деформационный потенциал, а также механизмы пьезоэлектрического рассеяния рассматриваются при описании взаимодействия основного экситонного состояния с акустическими фононами. Данное взаимодействие определяет слабый, но линейно растущий вклад в параметр однородного уширения экситонной линии. Рассеяние на продольных оптических фононах определяет вклад в полную ширину линии, зависящий от числа заполнения фононных состояний  $n_{LO}(T) = 1/(e^{\hbar\omega_{LO}/k_B T} - 1)$ . Данное взаимодействие проявляется при относительно высоких температурах и в основном сопровождается ионизацией экситона вследствие существенно

большей энергии продольных оптических фононов ( $\hbar\omega_{LO}$ ) в сравнении с энергией связи экситона. При низких температурах, тем не менее, количество оптических фононов пренебрежимо мало в силу обратной экспоненциальной зависимости  $n_{LO}(T)$  от отношения  $\hbar\omega_{LO}/k_B T$ . Полная ширина экситонной линии записывается следующим образом [210]

$$\Gamma = \Gamma_{inhom} + \Gamma_0 + \alpha T + \beta n_{LO}(T), \quad (5.4.1)$$

где  $\Gamma_{inhom}$  – параметр неоднородного уширения,  $\Gamma_0$  – температурно-независимая часть однородного уширения (например, взаимодействие с ионизированными примесями),  $\alpha T$  и  $\beta n_{LO}(T)$  – вклады акустических и продольных оптических фононов, с соответствующими коэффициентами.

Приведенные рассуждения справедливы в отношении объемных полупроводников, КЯ и сверхрешеток высокой степени стехиометрии с малым количеством кристаллических дефектов. Исследуемая в данной работе периодическая система КЯ GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub>, выращенных при низкой температуре, является сильно нестехиометрической, благодаря высоким концентрациям антиструктурных дефектов, однородно распределенных в объеме эпитаксиального слоя. Данные дефекты выступают в качестве ловушек для фотовозбужденных электронов и дырок, обеспечивая субпикосекундные времена рекомбинации носителей в данном материале [15-17]. Учитывая данный факт, а также высокое качество эпитаксиальных интерфейсов, подтвержденное в методе ПЭМ (глава 2, рисунок 2.1.3.3), можно заключить, что экситонная линия  $e1hh1$  до отжига является преимущественно однородно уширенной, благодаря ультракоротким временам жизни носителей заряда в нестехиометрическом материале.

Исследование ширины спектральной линии экситона  $e1hh1$  на основании анализа оптического поглощения в тонких пленках Al<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>As, выполненное в работе [214], позволило получить оценку вклада взаимодействия экситона с примесью, ионизированной при низкой температуре ( $T \leq 10$  K), равную 0.14 мэВ и составляющую  $\sim 5\%$  от регистрируемой ширины линии экситона  $e1hh1$  при температуре 6 K в исследуемой системе КЯ LTG-GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub> до отжига. Оценка вклада акустических фононов в общее уширение экситона при низких температурах до 50 K может быть выполнена с использованием соответствующего значения параметра  $\alpha$  [210-213]. Данная величина, вообще говоря, зависит от пространственной размерности структуры, и в случае КЯ варьируется в зависимости от их ширины [215]. Значение  $\alpha$  для стехиометрических КЯ GaAs-AlGaAs аналогичной ширины (12 нм), равное 1.25 мкэВ/К, было получено в работе [216]. Соответствующий вклад акустических фононов достигает  $\sim 0.06$  мэВ при температуре 50 K и составляет  $\sim 2\%$  от полной ширины экситона  $e1hh1$  при 6 K в нестехиометрическом случае до отжига (таблица 5.3.1). Учитывая высокую степень резкости выращенных при низкой температуре эпитаксиальных интерфейсов и отсутствие атомных градиентов в периодической структуре КЯ можно сделать заключение о незначительном вкладе неоднородного уширения в регистрируемую ширину экситона  $e1hh1$  в нестехиометрическом

случае до формирования системы нановключений AsSbP. В пренебрежении малыми однородными вкладами из-за взаимодействия экситона с ионизированными примесями и акустическими фононами при низких температурах основной вклад в однородную ширину экситонной линии оказывается обусловлен ультракороткими временами жизни носителей заряда, оценка которых для данной наноструктуры при температуре 6 К составила  $\sim 264$  фс (раздел 5.3), что хорошо согласовывалось с результатами прямых измерений времен жизни фотовозбужденных носителей в наноструктурах, выращенных при идентичных условиях [16, 17].

Высокотемпературный отжиг системы нестехиометрических КЯ GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub> приводит к существенному снижению концентрации однородно распределенных антиструктурных дефектов в эпитаксиальном слое и сопровождается формированием нановключений металлической фазы AsSbP, распределение которых согласно данным ПЭМ также является преимущественно однородным. Несмотря на значительное увеличение степени стехиометричности наноструктуры и смену механизма рекомбинации, времена жизни фотовозбужденных носителей по-прежнему сохраняются ультракороткими вследствие процессов захвата на металлические нановключения. Оценка однородного вклада в уширение экситона  $e1hh1$  в КЯ GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub> после отжига 600 °С при температуре 6 К, составившая 1.39 мэВ, была выполнена на основании результатов прямых измерений времен жизни носителей в наноструктурах выращенных и термообработанных по аналогичным технологиям [17] (раздел 5.3). Соответствующий неоднородный вклад в полную ширину экситонной линии составил 1.55 мэВ и был, по-видимому, обеспечен флуктуациями ширины КЯ в локальных областях вблизи сформированных преципитатов (наиболее ярко данный эффект был выражен после термообработки при максимальной температуре, 750 °С). Экспериментальные результаты по ширине экситона  $e1hh1$  на рисунке 5.4.4б подтверждают данное предположение о температурно-независимом неоднородном вкладе, который проявляется в одинаковом вертикальном смещении экспериментальных точек после термообработки относительно данных для нестехиометрического случая.

С ростом температуры, когда вклад процессов ионизации экситонов вследствие рассеяния на продольных оптических фононах, оказывается существенен, полная ширина спектральной линии независимо от степени стехиометричности наноструктуры увеличивается. На рисунке 5.4.4б сплошными линиями приведены результаты подгонки экспериментальных точек, описывающих температурную зависимость полной ширины состояния  $e1hh1$ , в соответствии с формулой (5.4.1). Суммы  $\Gamma_{inhom} + \Gamma_0$  были взяты из моделирования спектров  $\Delta R/R$  при температуре 6 К в предположении, что полная ширина экситонной линии  $e1hh1$  зависела только от  $\Gamma_{inhom}$  и  $\Gamma_0$ . Значение параметра  $\alpha$ , полученное для стехиометрических КЯ GaAs-AlGaAs шириной 12 нм в [216], было фиксировано вследствие близкого значения ширины исследуемых в данной работе КЯ, 11.7 нм. Температурная зависимость энергии оптических фононов для GaAsP была взята из [180] в пренебрежении малым количеством P. Параметр  $\beta$  в расчете являлся



варьируемым. Его величина составила  $(8.8 \pm 0.4)$  мэВ и оказалась сопоставима со значениями 12.3 и 5.5 мэВ, полученными в работах [217, 218] для КЯ GaAs-AlGaAs высокой степени стехиометричности толщиной 12 и 10.2 нм, соответственно.

### 5.5. Выводы

В данной главе представлены результаты оптического исследования выращенной методом МЛЭ при температуре 200 °С периодической системы КЯ LTG-(GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub>-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub>), δ-легированных примесями Sb и P с малым количеством одномерно легирующей примеси P (2.5%). Низкая температура роста обеспечивала формирование большого количества антиструктурных дефектов As<sub>Ga</sub> и V<sub>Ga</sub>. Концентрация избыточного As составила ~ 0.4 ат. %. Соответствующий профиль легирования изовалентными примесями элементов V группы был спроектирован с целью подавления процессов взаимодиффузии в катионной подрешетке GaAs и сохранения резких экситонных особенностей при термообработках в диапазоне температур 400 – 600 °С в течение 5 минут, а также при 750 °С в течение 30 минут.

Микроструктурные исследования методом ПЭМ до отжига выявили высокую степень резкости эпитаксиальных интерфейсов КЯ и отсутствие атомных градиентов, а также позволили определить фактическое значение ширины КЯ, равное 11.7 нм. Термообработка при 600 и 750 °С, обеспечивающая формирование систем наночастиц AsSbP со средними размерами ~ 10 и ~ 15 нм, соответственно, не влияла на видимую резкость эпитаксиальных интерфейсов КЯ, существенное диффузионное размытие которых отсутствовало. Отжиг при 750 °С вызывал флуктуации толщины ямы в локальных областях вблизи преципитатов наибольшего размера. Наблюдение периодической системы δ-слоев Sb в ПЭМ после отжигов оказалось затруднительно вследствие их значительного размытия и снижения контраста, обусловленных процессами усиленной взаимодиффузии атомов As-Sb в анионной подрешетке GaAs.

Исследования спектров  $\Delta R/R$  в нестехиометрическом случае и после термообработок при 400 – 600 °С наряду с квантово-механическим расчетом энергий электронов и дырок в прямоугольной КЯ GaAs<sub>0.975</sub>P<sub>0.025</sub> выявили особенности, связанные со спектральным откликом экситонных состояний  $e1hh1$ ,  $e1lh1$  и  $e1hh3$  при энергиях 1.5589, 1.5722 и 1.5919 эВ, соответственно. Наиболее выраженный пик в оптических спектрах соответствовал экситону в основном состоянии на тяжелой дырке,  $e1hh1$ , при этом его резонансная энергия сохранялась при отжигах до температуры 600 °С включительно. Термообработка при 750 °С приводила к незначительному увеличению его энергии (~ на 1.5 мэВ) вследствие модификации профиля потенциала КЯ из-за миграции атомов Al из барьерных областей. Оценка эффективного коэффициента взаимодиффузии Al-Ga в катионной подрешетке GaAs для данных температуры и времени термообработки была выполнена при помощи расчета резонансных энергий экситонных состояний в сглаженном потенциале диффузионно-размытой КЯ. В качестве подгоночного

параметра в расчете выступала длина диффузии галлиевых вакансий, обеспечивающих взаимодиффузию атомов Al-Ga, которая составила 0.4 нм. Значение эффективного коэффициента взаимодиффузии Al-Ga равнялось  $8.9 \times 10^{-19} \text{ см}^2/\text{с}$  и оказалось примерно на три порядка меньше соответствующих оценок для аналогичных нестехиометрических наноструктур, не подвергавшихся легированию элементами V группы [128-130, 182, 194-198]. Данные наблюдения свидетельствовали о подавленной взаимодиффузии Al-Ga в катионной подрешетке GaAs, тогда как диффузионное перемешивание атомов As-Sb в анионной подрешетке оказалось усиленным.

Анализ формы спектральных особенностей в  $\Delta R/R$ , отвечающих экситонному состоянию  $e1hh1$ , при температуре 6 К позволил получить значения полных ширин данных линий до отжига, а также после термообработок. В нестехиометрическом случае полная ширина экситона  $e1hh1$  составила 2.49 мэВ и, оказалась обусловлена однородным уширением, благодаря ультракоротким временам рекомбинации электронов и дырок на антиструктурных дефектах  $\text{As}_{\text{Ga}}$  и  $\text{V}_{\text{Ga}}$  в нестехиометрическом материале. Оценка соответствующего времени жизни носителей составила  $\sim 264$  фс и хорошо согласовывалась с независимыми результатами прямых измерений времен рекомбинации в наноструктурах на основе LTG-GaAs, выращенных по идентичным технологиям [16, 17]. Высокотемпературный отжиг при температурах 400 – 600 °С приводил к некоторому уширению исследуемого экситонного состояния. Полная ширина экситонной линии после термообработки при 600 °С оказалась равна 2.94 мэВ и была частично обусловлена неоднородным вкладом вследствие влияния формирования системы нановключений вблизи КЯ. Отжиг при температуре 750 °С приводил к существенному уширению экситона (полная ширина на половине высоты равнялась 3.76 мэВ) и аналогично был обусловлен значительным неоднородным вкладом вследствие локальных вариаций толщины КЯ вблизи сформированных нановключений, наблюдаемых в ПЭМ.

Исследование температурных зависимостей полных ширин экситонных состояний  $e1hh1$  в нестехиометрическом случае, а также после термообработки при 600 °С показало их увеличение, обусловленное однородным вкладом вследствие рассеяния экситонных возбуждений в КЯ на акустических и продольных оптических фононах. Полная ширина экситонной линии после термообработки отличалась от таковой до отжига на одинаковую величину во всем исследуемом диапазоне температур 6 – 290 К вследствие неоднородного уширения линии, и достигала  $\sim 6$  мэВ при 290 К. Аппроксимация экспериментальных точек в соответствии с формулой (5.4.1) осуществлялась при варьировании параметра  $\beta$ , подгоночное значение которого составило  $(8.8 \pm 0.4)$  мэВ, что находилось в согласии с данными для высокостехиометрических КЯ GaAs-AlGaAs аналогичной ширины [217, 218].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей диссертационной работе представлены результаты экспериментального исследования оптических свойств новых металло-полупроводниковых метаматериалов на основе матрицы  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , содержащей массивы нановключений As и AsSb, а также наноструктур, представляющих периодические системы КЯ  $\text{GaAs}_{0.975}\text{P}_{0.025}-\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.975}\text{P}_{0.025}$  с нановключениями AsSbP. Исследуемые образцы выращивались по технологии МЛЭ в условиях низкой температуры 200 °С и изначально содержали высокую концентрацию антиструктурных дефектов, представляющих атомы замещения  $\text{As}_{\text{Ga}}$  и вакансии галлия  $V_{\text{Ga}}$ . Последующий отжиг эпитаксиальных пленок приводил к существенному снижению степени нестехиометричности материалов, а также обеспечивал формирование систем металлических преципитатов As, AsSb или AsSbP, химический состав и распределение которых были варьируемы за счет опционального однородного или периодического легирования пленки элементами Sb и P.

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Исследование неупорядоченных систем металлических нановключений AsSb в полупроводниковой матрице  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , показало наличие бесструктурных хвостов оптической экстинкции в окне прозрачности эпитаксиального слоя, обусловленных поглощением и рассеянием света плазмонными возбуждениями в нановключениях металлической фазы. Средний размер нановключений определялся условиями послеростового отжига и не превышал 15 нм. Неупорядоченные массивы наночастиц As в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , сформированные при аналогичных условиях, в отсутствие легирования примесью Sb не вызывали существенного взаимодействия света с металло-полупроводниковой средой. Коэффициент экстинкции света вблизи края фундаментального поглощения  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  при наличии нановключений AsSb достигал  $0.7 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ , тогда как для наночастиц As данное значение не превышало  $0.15 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ .

Численное моделирование спектров коэффициента оптической экстинкции в неупорядоченной системе AsSb- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  было выполнено по теории Ми в пределе малых концентраций металлических частиц и показало хорошее количественное согласие с экспериментальными результатами в окне прозрачности полупроводниковой матрицы. С учетом высокой концентрации Sb в материале наночастиц (более 90%), а также присущей им ромбоэдрической структуры A7, характерной для объемных материалов V группы

периодической таблицы Менделеева, феноменологическое рассмотрение взаимодействия света с системой нановключений было реализовано с использованием экспериментальных данных по диэлектрической функции объемного материала Sb. Численное моделирование продемонстрировало наличие широкого пика плазмонного резонанса в области фундаментального поглощения матрицы  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ . Расчетная энергия ПР для нановключений AsSb в  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  составила 2.26 эВ, а его полная ширина на половине высоты равнялась 1.58 эВ.

2. Пространственное упорядочение наночастиц AsSb в брэгговскую решетку квазидвумерных слоев, возможное за счет  $\delta$ -легирования растущей пленки примесью Sb и последующих высокотемпературных отжига, показало наличие резонансного оптического отражения, амплитуда пика которого достигала 22 и 31% в системах 12 и 24 слоев нановключений AsSb- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , соответственно.  $\delta$ -слои Sb до отжига существенных резонансных особенностей в оптическом отражении не демонстрировали. Значительная амплитуда отражения света была обусловлена высоким диэлектрическим контрастом между материалами полупроводниковой матрицы и нановключений металлической фазы. Период расположения слоев наночастиц обеспечивал выполнение закона Вульфа-Брэгга для энергии света 1.60 эВ, в результате чего в данной оптической области, близкой к энергии ПР в AsSb- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , оказывалось возможным формирование резонансной оптической моды, связывающей индивидуальные электронные возбуждения в нановключениях AsSb. При этом доля объема, занимаемая нановключениями AsSb, не превышала 1%.
3. Оптическое исследование в рамках модуляционной спектроскопии электроотражения периодической системы КЯ  $\text{GaAs}_{0.975}\text{P}_{0.025}$ , сформированных в эпитаксиальном слое  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.975}\text{P}_{0.025}$  (с малым содержанием однородно легирующей примеси P, 2.5%), выращенном методом МЛЭ при низкой температуре 200 °С и периодически  $\delta$ -легированном изовалентными примесями Sb и P, показало наличие узких спектральных особенностей, связанных с экситонными состояниями в системе КЯ. Сложный профиль легирования приводил к формированию системы металлических нановключений AsSbP в областях КЯ и барьеров и обеспечивал сохранение узких экситонных линий в рамках послеростовой термообработки при температурах 400 – 750 °С. Положение экситонных пиков сохранялось при температурах отжига до 600 °С включительно. Термообработка при 750 °С приводила к незначительному смещению экситонных особенностей, что свидетельствовало об отсутствии заметной диффузии в катионной подрешетке GaAs, нарушающей морфологию эпитаксиальных интерфейсов КЯ и приводящей к деградации оптического отклика электронных состояний. Длина взаимодиффузии атомов Al-Ga для температуры отжига 750 °С, обеспечивающей размытие профиля КЯ, не превышала 0.4 нм. Соответствующее

значение эффективного коэффициента взаимодиффузии Al-Ga составило  $8.9 \times 10^{-19} \text{ см}^2/\text{с}$  и оказалось примерно на три порядка меньше аналогичных оценок для нестехиометрических КЯ LTG-GaAs, не подвергавшихся легированию элементами V группы, что свидетельствовало о высокой температурной стабильности исследованной системы КЯ.

4. Параметры экситонных состояний в КЯ  $\text{LTG-GaAs}_{0.975}\text{P}_{0.025}$  были получены в рамках количественного анализа формы спектральных линий электроотражения. Полная ширина экситонной линии  $e1hh1$  на половине высоты при температуре 6 К в нестехиометрическом случае до отжига составила 2.49 мэВ, и оказалась обусловлена однородным уширением, благодаря ультракоротким временам рекомбинации носителей заряда на антиструктурных дефектах  $\text{As}_{\text{Ga}}$  и  $\text{V}_{\text{Ga}}$ . Оценка соответствующего времени жизни носителей составила  $\sim 264$  фс и находилась в хорошем согласии с результатами прямых измерений времен рекомбинации в наноструктурах на основе LTG-GaAs, выращенных по идентичным технологиям. Высокотемпературный отжиг при температурах 400 – 600 °С приводил к некоторому уширению исследуемого экситонного состояния. Полная ширина экситонной линии после термообработки при 600 °С оказалась равна 2.94 мэВ и была частично обусловлена неоднородным вкладом вследствие влияния нуклеации наночастиц AsSbP вблизи КЯ. Формирование нановключений, средний размер которых достигал 15 нм для максимальной температуры отжига 750 °С, приводило к заметным локальным флуктуациям толщины КЯ, наблюдаемым в методе ПЭМ, а также обеспечивало значительное неоднородное уширение линии экситона  $e1hh1$ , полная ширина которой превышала таковую в нестехиометрическом случае в отсутствие нановключений AsSbP в  $\sim 1.5$  раза. Температурные зависимости ширины линии экситонного возбуждения  $e1hh1$  в нестехиометрическом случае, а также после термообработки при температуре 600 °С, находились в хорошем согласии с соответствующими результатами для высокостехиометрических КЯ GaAs-AlGaAs, выращенных методом МЛЭ при стандартной температуре и не содержащих наночастиц металлической фазы.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

### Публикации в периодических научных изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Ушанов, В. И. Отражение света от брэгговской решетки металлических нановключений AsSb в матрице AlGaAs // В. И. Ушанов, В. В. Чалдышев, В. В. Преображенский, М. А. Путято, Б. Р. Семягин // ФТП. – 2013. – Т. 47. – С. 1043.
2. Ушанов, В. И. Резонанс Фрёлиха в системе AsSb/AlGaAs / В. И. Ушанов, В. В. Чалдышев, Н. Д. Ильинская, Н. М. Лебедева, М. А. Яговкина, В. В. Преображенский, М. А. Путято, Б. Р. Семягин // ФТТ. – 2014. – Т. 56. – С. 1891.
3. Ушанов, В. И. Плазмонный резонанс в новых металло-полупроводниковых метаматериалах AsSb–AlGaAs / В. И. Ушанов, В. В. Чалдышев, Н. А. Берт, В. Н. Неведомский, Н. Д. Ильинская, Н. М. Лебедева, В. В. Преображенский, М. А. Путято, Б. Р. Семягин // ФТП. – 2015. – Т. 49. – С. 1635.
4. Ушанов, В. И. Брэгговский резонанс в системе плазмонных нановключений AsSb в AlGaAs / В. И. Ушанов, В. В. Чалдышев, В. В. Преображенский, М. А. Путято, Б. Р. Семягин // ФТП. – 2016. – Т. 50. – С. 1620.
5. Ushanov, V. I. Resonant Optical Reflection from AsSb–AlGaAs Metamaterials and Structures / V. I. Ushanov, V. V. Chaldyshev, V. V. Preobrazhenskiy, M. A. Putyato, B. R. Semyagin // Semiconductors. – 2017. – Vol. 52. – P. 468.
6. Bert, N. A. Metallic AsSb nanoinclusions strongly enriched by Sb in AlGaAsSb metamaterial / N. A. Bert, V. V. Chaldyshev, N. A. Cherkashin, V. N. Nevedomskii, V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, B. R. Semyagin, V. I. Ushanov, M. A. Yagovkina // J. Appl. Phys. – 2019. – Vol. 125. – P. 145106.
7. Bert, N. A. Sb-rich nanoinclusions in an AlGaAsSb metamaterial / N. A. Bert, V. V. Chaldyshev, N. A. Cherkashin, V. N. Nevedomskii, V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, B. R. Semyagin, V. I. Ushanov, M. A. Yagovkina // MRS Advances. – 2019. – Vol. 4. – P. 277.

### Тезисы докладов и труды конференций:

8. Ушанов, В. И. Отражение света от брэгговской решетки и хаотических массивов металлических нановключений As и AsSb в матрице AlGaAs / В. И. Ушанов, В. В. Чалдышев, В. В. Преображенский, М. А. Путято, Б. Р. Семягин // Тезисы докладов XI Российской конференции по физике полупроводников, Санкт-Петербург, 16 – 20 сентября, 2013, С. 411.
9. Ушанов, В. И. Отражение света от брэгговской решетки и хаотических массивов металлических нановключений As и AsSb в матрице AlGaAs / В. И. Ушанов, В. В. Чалдышев, В. В. Преображенский, М. А. Путято, Б. Р. Семягин // Тезисы докладов Российской молодежной конференции по физике и астрономии «Физика.СПб», Санкт-Петербург, 23 – 24 октября, 2013, С. 162.
10. Ушанов, В. И. Отражение света от брэгговской решетки и хаотических массивов металлических нановключений As и AsSb в матрице AlGaAs / В. И. Ушанов, В. В. Чалдышев // Тезисы докладов 15<sup>ой</sup> всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, 26 – 30 ноября, 2013, С. 88.
11. Ушанов, В. И. Отражение света от брэгговской решетки и хаотических массивов металлических нановключений As и AsSb в матрице AlGaAs / В. И. Ушанов, В. В. Чалдышев,

- // Материалы научно-практической конференции с международным участием «Неделя науки СПбГПУ», Санкт-Петербург, 2 – 7 декабря, 2013, С. 102.
12. Чалдышев, В. В. Плазмонный резонанс в новых металло-полупроводниковых метаматериалах AsSb-AlGaAs / В. В. Чалдышев, В. И. Ушанов, Н. Д. Ильинская, Н. М. Лебедева, М. А. Яговкина, В. В. Преображенский, М. А. Путято, Б. Р. Семягин // Сборник трудов VIII международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2014», Санкт-Петербург, 20 – 24 октября, 2014, С. 322.
  13. Ушанов, В. И. Плазмонный резонанс в метаматериалах AsSb-AlGaAs / В. И. Ушанов, В. В. Чалдышев, Н. Д. Ильинская, Н. М. Лебедева, М. А. Яговкина, В. В. Преображенский, М. А. Путято, Б. Р. Семягин // Тезисы докладов Российской молодежной конференции по физике и астрономии «Физика.СПб», Санкт-Петербург, 28 – 30 октября, 2014, С. 114.
  14. Ушанов, В. И. Плазмонный резонанс в новых металло-полупроводниковых метаматериалах AsSb-AlGaAs / В. И. Ушанов, В. В. Чалдышев, Н. А. Берт, В. Н. Неведомский, Н. Д. Ильинская, Н. М. Лебедева, М. А. Яговкина, В. В. Преображенский, М. А. Путято, Б. Р. Семягин // Труды XIX Международного симпозиума «Нанопластика и нанопластика» Том 2, Нижний Новгород, 10 – 14 марта, 2015, С. 680.
  15. Ushanov, V. I. Plasmon resonance in metal-semiconductor AsSb-AlGaAs metamaterials / V. I. Ushanov, V. V. Chaldyshev, N. A. Bert, V. N. Nevedomskiy, N. D. Ilinskaya, N. M. Lebedeva, M. A. Yagovkina, V. V. Preobrazhenskiy, M. A. Putyato, B. R. Semyagin // Book of abstracts of 2<sup>nd</sup> International school and conference on optoelectronics, photonics, engineering and nanostructures “Saint-Petersburg OPEN 2015”, St. Petersburg, April 6 – 8, 2015, P. 170.
  16. Chaldyshev, V. V. Optical plasmon resonance in an AsSb-AlGaAs metamaterial / V. V. Chaldyshev, V. I. Ushanov, N. A. Bert, N. D. Ilinskaya, N. M. Lebedeva, V. N. Nevedomskiy, M. A. Yagovkina, V. V. Preobrazhenskiy, M. A. Putyato, B. R. Semyagin // Proceedings of 23<sup>rd</sup> international symposium “Nanostructures: Physics and Technology” Saint-Petersburg, Russia, June 22 – 26, 2015, P. 193.
  17. Чалдышев, В. В. Оптический плазмонный резонанс в новых метаматериалах AsSb-AlGaAs / В. В. Чалдышев, В. И. Ушанов, Н. А. Берт, Н. Д. Ильинская, Н. М. Лебедева, В. Н. Неведомский, М. А. Яговкина, В. В. Преображенский, М. А. Путято, Б. Р. Семягин // Тезисы пленарных докладов IX Петербургской встречи лауреатов Нобелевской премии «Наноструктуры: физика и технологии», Санкт-Петербург, 22 – 26 июня, 2015, С. 151.
  18. Ушанов, В. И. Плазмонный резонанс в новых металло-полупроводниковых метаматериалах AsSb-AlGaAs / В. И. Ушанов, В. В. Чалдышев, Н. А. Берт, В. Н. Неведомский, Н. Д. Ильинская, Н. М. Лебедева, М. А. Яговкина, В. В. Преображенский, М. А. Путято, Б. Р. Семягин // Тезисы докладов XII Российской конференции по физике полупроводников, Ершово, 21 – 25 сентября, 2015, С. 354.
  19. Ушанов, В. И. Плазмонный резонанс в металло-полупроводниковых метаматериалах AsSb-AlGaAs / В. И. Ушанов, В. В. Чалдышев, Н. А. Берт, В. Н. Неведомский, Н. Д. Ильинская, Н. М. Лебедева, М. А. Яговкина, В. В. Преображенский, М. А. Путято, Б. Р. Семягин // Сборник трудов IX международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика – 2015», Санкт-Петербург, 12 – 16 октября, 2015, С. 438.
  20. Ушанов, В. И. Плазмонный резонанс в металло-полупроводниковых метаматериалах AsSb-AlGaAs / В. И. Ушанов, В. В. Чалдышев // Тезисы докладов 17<sup>ой</sup> всероссийской молодежной

- конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, 23 – 27 ноября, 2015, С. 134.
21. Ушанов, В. И. Брэгговский резонанс в системе плазмонных нановключений AsSb в AlGaAs / В. И. Ушанов, В. В. Чалдышев, В. В. Преображенский, М. А. Путято, Б. Р. Семягин // Материалы XX Международного симпозиума «Нанопластика и наноэлектроника» Том 2, Нижний Новгород, 14 – 18 марта, 2016, С. 758.
  22. Ушанов, В. И. Брэгговский резонанс в системе плазмонных нановключений AsSb в AlGaAs / В. И. Ушанов, В. В. Чалдышев, В. В. Преображенский, М. А. Путято, Б. Р. Семягин // Тезисы конференции Российской молодежной конференции по физике и астрономии «Физика.СПб», Санкт-Петербург, 1 – 3 ноября, 2016, С. 185.
  23. Ushanov, V. I. Resonant Bragg Diffraction in AsSb-AlGaAs Metamaterial Structures / V. I. Ushanov, V. V. Chaldyshev, V. V. Preobrazhenskiy, M. A. Putyato, B. R. Semyagin // Abstracts of international symposium “Progress in Electromagnetics Research Symposium, PIERS 2017 St Petersburg”, Saint-Petersburg, Russia, 22 – 25 May, 2017, P. 597.
  24. Ushanov, V. I. Resonant optical reflection from AsSb-AlGaAs metamaterials and structures / V. I. Ushanov, V. V. Chaldyshev, N. A. Bert, N. D. Ilinskaya, N. M. Lebedeva, V. N. Nevedomskiy, M. A. Yagovkina, V. V. Preobrazhenskiy, M. A. Putyato, B. R. Semyagin // Proceedings of 25<sup>th</sup> international symposium “Nanostructures: Physics and Technology” Saint-Petersburg, Russia, June 26 – 30, 2017, P. 304.
  25. Ушанов, В. И. Брэгговская дифракция на системе плазмонных наночастиц AsSb в AlGaAs / В. И. Ушанов, В. В. Чалдышев, Н. А. Берт, В. Н. Неведомский, Н. Д. Ильинская, Н. М. Лебедева, М. А. Яговкина, В. В. Преображенский, М. А. Путято, Б. Р. Семягин // Тезисы докладов XIII Российской конференции по физике полупроводников, Екатеринбург, 2 – 6 октября, 2017, С. 378.
  26. Ушанов, В. И. Резонансное отражение и поглощение света в метаматериалах AsSb-AlGaAs / В. И. Ушанов, В. В. Чалдышев, В. В. Преображенский, М. А. Путято, Б. Р. Семягин // Сборник трудов X международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2018», Санкт-Петербург, 15 – 19 октября, 2018, С. 288.
  27. Ushanov, V. I. Resonant optical properties of AsSb-AlGaAs metamaterials / V. I. Ushanov, V. V. Chaldyshev, N. A. Bert, V. N. Nevedomskiy, N. D. Ilinskaya, N. M. Lebedeva, M. A. Yagovkina, V. V. Preobrazhenskiy, M. A. Putyato, B. R. Semyagin // Abstract book of International conference “Frontiers of 21st century physics and Ioffe Institute”, Saint-Petersburg, Russia, October 29 – November 1, 2018, P. 113.
  28. Берт, Н. А. Микроструктура нановключений AsSb в плазмонном метаматериале LTG-AlGaAsSb / Н. А. Берт, В. В. Чалдышев, Н. А. Черкашин, В. Н. Неведомский, В. В. Преображенский, М. А. Путято, Б. Р. Семягин, В. И. Ушанов, М. А. Яговкина // Тезисы докладов XIV Российской конференции по физике полупроводников, Новосибирск, 9 – 13 сентября, 2019, С. 72.
  29. Ушанов, В. И. Термическая стабилизация экситонов в квантовых ямах на основе GaAs, выращенного при низкой температуре / В. И. Ушанов, В. В. Чалдышев, Н. А. Берт, В. Н. Неведомский, В. В. Преображенский, М. А. Путято, Б. Р. Семягин // Тезисы докладов XIV Российской конференции по физике полупроводников, Новосибирск, 9 – 13 сентября, 2019, С. 1848.



**ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ**

LTG	low-temperature-grown
МЛЭ	молекулярно-лучевая эпитаксия
РБС	резонансная брэгговская структура
КЯ	квантовая яма
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
ВРЭМ	просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
РД	рентгеновская дифракция
МС	модуляционная спектроскопия
БЭО	бесконтактное электро-отражение
ПР	плазмонный резонанс
ЗЗ	запрещенная зона
SQW	single quantum well

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майер, С. А. Плазмоника. Теория и приложения / С. А. Майер – R&C Dynamics, Москва, 2011.
2. Melloch, M. R. Low-temperature grown III-V materials / M. R. Melloch, J. M. Woodall, E. S. Harmon, N. Otsuka, F. H. Pollak, D. D. NoLTGe, R. M. Feenstra, M. A. Lutz // *Annu. Rev. Mater. Sci.* – 1995. – Vol. 25. – P. 547.
3. Lavrent'eva, L. G. Low-Temperature Molecular Beam Epitaxy of GaAs: Influence of Crystallization Conditions on Structure and Properties of Layers / L. G. Lavrent'eva, M. D. Vilisova, V. V. Preobrazhenskii, V.V. Chaldyshev // *Crystallography Reports.* – 2002. – Vol. 47. – P. S118.
4. Mil'vidskii, M. G. Structural Defects in Semiconductor Single Crystals / M. G. Mil'vidsky, V. B. Osvenskii. – Metallurgiya, Moscow, 1984.
5. Hurle, D. T. J. A comprehensive thermodynamic analysis of native point defect and dopant solubilities in gallium arsenide / D. T. J. Hurle // *J. Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 85. – P. 6957.
6. Kaminska, M. Stoichiometry-related defects in GaAs grown by molecular-beam epitaxy at low temperatures / M. Kaminska, E. R. Weber, Z. Liliental-Weber, R. Leon // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1989. Vol. 7. – P. 710.
7. Mil'vidskii, M. G. Nanometer-size atomic clusters in semiconductors—a new approach to tailoring material properties / M. G. Mil'vidskii, V. V. Chaldyshev // *Semiconductors.* – 1998. – Vol. 32. – P. 457.
8. Warren, A. C. Arsenic precipitates and the semi-insulating properties of GaAs buffer layers grown by low-temperature molecular beam epitaxy / A. C. Warren, J. M. Woodall, J. L. Freeouf, D. Grischkowsky, D. T. McInturff, M. R. Melloch, N. Otsuka // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – Vol. 57. – P. 1331.
9. Bert, N. A. Changes in the Moire patterns in electron-microscope images of As clusters in LTG-GaAs as their size decreases / N. A. Bert, V. V. Chaldyshev // *Semiconductors.* – 1996. – Vol. 30. – P. 988.
10. Bert, N. A. Enhanced precipitation of excess As on antimony deLTGa layers in low-temperature-grown GaAs / N. A. Bert, V. V. Chaldyshev, A. A. Suvorova, V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, B. R. Semyagin, P. Werner // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 74. – P. 1588.
11. Chaldyshev, V. V. Influence of Antimony Doping on Nanoscale Arsenic Clusters and Dislocation Loops in Low-Temperature Grown Gallium Arsenide Films / V.V. Chaldyshev, N.A. Bert, A.E. Romanov, A.A. Suvorova, A.L. Kolesnikova, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin, P. Werner // *MRS Symp. Proc.* – 2000. – Vol. 652. – P. Y8.7.
12. Bert, N. A. Metallic AsSb nanoinclusions strongly enriched by Sb in AlGaAsSb metamaterial / N. A. Bert, V. V. Chaldyshev, N. A. Cherkashin, V. N. Nevedomskii, V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, B. R. Semyagin, V. I. Ushanov, M. A. Yagovkina // *J. Appl. Phys.* – 2019. – Vol. 125. – P. 145106.
13. Bert, N. A. Sb-rich nanoinclusions in an AlGaAsSb metamaterial / N. A. Bert, V. V. Chaldyshev, N. A. Cherkashin, V. N. Nevedomskii, V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, B. R. Semyagin, V. I. Ushanov, M. A. Yagovkina // *MRS Advances.* – 2019. – Vol. 4. – P. 277.

14. Chaldyshev, V. V. Two-dimensional organization of As clusters in GaAs / V. V. Chaldyshev // Mater. Sci. Eng. – 2002. – Vol. B88. – P. 195.
15. Левашова, А. Е. Измерение фемтосекундных времен жизни свободных носителей заряда в арсениде галлия / А. Е. Левашова, А. А. Пастор, П. Ю. Сердобинцев, В. В. Чалдышев // Письма в ЖТФ. – 2014. – Т. 40. – С. 37.
16. Пастор, А. А. Экспериментальное определение времени жизни носителей заряда в GaAs, выращенном при низкой температуре / А. А. Пастор, П. Ю. Сердобинцев, В. В. Чалдышев // ФТП. – 2012. – Т. 46. – С. 637.
17. Пастор, А. А. Влияние отжига на время жизни неравновесных носителей заряда в GaAs, выращенном при низкой температуре / А. А. Пастор, У. В. Прохорова, П. Ю. Сердобинцев, В. В. Чалдышев, М. А. Яговкина // ФТП. – 2013. – Т. 47. – С. 1144.
18. Lochtefeld, A. J. The role of point defects and arsenic precipitates in carrier trapping and recombination in low-temperature grown GaAs / A. J. Lochtefeld, M. R. Melloch, J. C. P. Chang, E. S. Harmon // Appl. Phys. Lett. – 1996. – Vol. 69. – P. 1465.
19. Борн, М. Основы Оптики / М. Борн, Б. Вольф – Наука, Москва, 1973.
20. Adachi, S. Refractive indices of III–V compounds: Key properties of InGaAsP relevant to device design / S. Adachi // J. Appl. Phys. – 1982. – Vol. 53. – P. 5863.
21. Korovin, L. I. Calculation of the index of refraction near the fundamental absorption edge in atomic semiconductors / L. I. Korovin // Sov. Phys. Solid State. – 1960. – Vol. 1. – P. 1202.
22. Solid State Physics, Nuclear Physics and Particle Physics / Ed. by I. Saavedra. – Benjamin, New York, 1968.
23. Adachi, S. Resonant Brillouin Scattering in CdS by Piezoelectrically Inactive TA Phonon Domains / S. Adachi, C. Hamaguchi // J. Phys. Soc. Jpn. – 1978. – Vol. 45. – P. 505.
24. Elliott, R. J. Intensity of Optical Absorption by Excitons / Phys. Rev. – 1957. – Vol. 108. – P. 1384.
25. Itoh, Y. Analysis of Resonant Brillouin Scattering in GaAs / Y. Itoh, S. Adachi, C. Hamaguchi // Phys. Status Solidi B. – 1979. – Vol. 93. – P. 381.
26. Marple, D. T. F. Refractive Index of GaAs / D. T. F. Marple // J. Appl. Phys. – 1964. – Vol. 35. – P. 1241.
27. Casey, H.C. Refractive index of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  between 1.2 and 1.8 eV / H.C. Casey, Jr., D.D. Sell, M.B. Panish // Appl. Phys. Lett. – 1974. – Vol. 24. – P. 63.
28. Aspnes, E. Optical properties of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  / E. Aspnes, S. M. Kelso, R. A. Logan, R. Bhat // J. Appl. Phys. – 1986. – Vol. 60. – P. 754.
29. Adachi, S. GaAs, AlAs, and  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ : Material parameters for use in research and device applications / S. Adachi // J. Appl. Phys. – 1985. – Vol. 58. – P. R1.
30. Adachi, S. Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors. Numerical Data and Graphical Information / S. Adachi – Springer Science+ Business Media, New York, 1999.
31. Gilleo, M. A. Uniaxial-strain effects on  $n=1$  free-exciton and free-carrier lines in GaAs / M. A. Gilleo, P. T. Bailey, D. E. Hill // J. Lumin. – 1970. – Vol. 1/2. – P. 562.
32. Abe, Y. Electron-Hole Exchange Energy in Shallow Excitons / Y. Abe // J. Phys. Soc. Jpn. – 1964. – Vol. 19. – P. 818.

33. Baldereschi, A. Energy Levels of Direct Excitons in Semiconductors with Degenerate Bands / A. Baldereschi, N. O. Lipari // *Phys. Rev. B.* – 1971. – Vol. 3. – P. 439.
34. Sell, D. D. / Resolved Free-Exciton Transitions in the Optical-Absorption Spectrum of GaAs / D. D. Sell, *Phys. Rev. B.* – 1972. – Vol. 6. – P. 3750.
35. Sturge, M. D. Optical Absorption of Gallium Arsenide between 0.6 and 2.75 eV / M. D. Sturge // *Phys. Rev.* – 1962. – Vol. 127. – P. 768.
36. Casey, H. C. Concentration dependence of the absorption coefficient for n- and p-type GaAs between 1.3 and 1.6 eV / H. C. Casey, D. D. Sell, K. W. Wecht // *J. Appl. Phys.* – 1975. – Vol. 46. – P. 250.
37. Moss, T. S. Infrared absorption in gallium arsenide / T. S. Moss, T. D. F. Hawkins // *Infrared Phys.* – 1961. – Vol. 1. – P. 111.
38. Redfield, D. Effect of Defect Fields on the Optical Absorption Edge / D. Redfield // *Phys. Rev.* – 1963. – Vol. 130. – P. 916.
39. Pearah, P. J. Low-temperature optical absorption in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  grown by molecular-beam epitaxy / P. J. Pearah, W. T. Masselink, J. Klem, T. Henderson, H. Morkoç, C. W. Litton, D. C. Reynolds // *Phys. Rev. B.* – 1985. – Vol. 32. – P. 3857.
40. Ando, T. Electronic properties of two-dimensional systems / T. Ando, A. B. Fowler, F. Stern // *Rev. mod. Phys.* – 1982. – Vol. 54. – P. 437.
41. Bastard, G. Quantum-size effects in the continuum states of semiconductor quantum wells / G. Bastard // *Phys. Rev. B.* – 1984. – Vol. 30. – P. 3547.
42. Luttinger, J. M. Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields / J. M. Luttinger, W. Kohn // *Phys. Rev.* – 1955. – Vol. 97. – P. 869.
43. Dresselhaus, G. Cyclotron Resonance of Electrons and Holes in Silicon and Germanium Crystals / G. Dresselhaus, A. F. Kip, C. Kittel // *Phys. Rev.* – 1955. – Vol. 98. – P. 368.
44. Chang, Y. C. Modification of optical properties of GaAs– $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  superlattices due to band mixing / Y. C. Chang, J. N. Schulman // *Appl. Phys. Lett.* – 1983. – Vol. 43. – P. 536.
45. Bastard, G. Electronic states in semiconductor heterostructures / G. Bastard, J. A. Brum // *IEEE J. Quant. Electron.* – 1986. – Vol. 22. – P. 1625.
46. Ekenberg, U. Calculation of hole subbands at the GaAs– $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  interface / U. Ekenberg, M. ALTGarelli // *Phys. Rev. B.* – 1984. – Vol. 30. – P. 3569.
47. Shinada, M. Interband Optical Transitions in Extremely Anisotropic Semiconductors. I. Bound and Unbound Exciton Absorption / M. Shinada, S. Sugano // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1966. – Vol. 21. – P.1936.
48. Greene, R. L. Binding energies of wannier excitons in GaAs– $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  quantum well structures / R. L. Greene, K. K. Bajaj // *Solid St. Commun.* – 1983. – Vol. 45. – P. 831.
49. Greene, R. L. Energy levels of Wannier excitons in GaAs– $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  quantum-well structures / R. L. Greene, K. K. Bajaj, D. E. Phelps // *Phys. Rev. B.* – 1984. – Vol. 29 – P. 1807.
50. Schmitt-Rink, S. Linear and nonlinear optical properties of semiconductor quantum wells / S. Schmitt-Rink, D.S. Chemla, D.A.B. Miller // *Advances in Physics.* – 1989. – Vol. 38:2. – P. 89.

51. Weisbuch, C. Optical characterization of interface disorder in GaAs-Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As muLTGi-quantum well structures / C. Weisbuch, R. Dingle, A.C. Gossard, W. Wiegmann // Solid St. Commun. – 1981. – Vol. 38. – P. 709.
52. Hegarty, J. Studies of exciton localization in quantum-well structures by nonlinear-optical techniques / J. Hegarty and M. D. Sturge // J. Opt. Soc. Am. B. – 1985. – Vol. 2. – P. 1143.
53. Chemla, D. S. Room temperature excitonic nonlinear absorption and refraction in GaAs/AlGaAs muLTGiple quantum well structures / D. S. Chemla, D. A. B. Miller, P. W. Smith, A. C. Gossard, W. Wiegmann // IEEE J. Quant. Electron. – 1984. – Vol. 20. – P.
54. Weiner, J. S. Room-temperature excitons in 1.6- $\mu$ m band-gap GaInAs/AlInAs quantum wells / J. S. Weiner, D. S. Chemla, D. A. B. Miller, T. H. Wood, D. Sivco, A. Y. Cho // Appl. Phys. Lett. – 1985. – Vol. 46. – P. 619.
55. Livescu, G. Free carrier and many-body effects in absorption spectra of modulation-doped quantum wells / G. Livescu, D. A. B. Miller, D. S. Chemla, D. S. Ramaswamy, T. Y. Chang, N. Sauer, A. C. Gossard, J. H. English // IEEE J. Quant. Electron. – 1988. – Vol. 24. – P. 1677.
56. Ивченко, Е. Л. Брэгговское отражение света от структур с квантовыми ямами / Е.Л. Ивченко, С. Йорда, А.И. Несвижский // ФТТ. – 1994, Т. 36 – С. 2118.
57. Ивченко, Е. Л. Резонансная дифракция электромагнитных волн на твердом теле / Е.Л. Ивченко, А. Н. Поддубный // ФТТ. – 1994. – Т. 55. – С. 833.
58. Deych, L. I. Polariton dispersion law in periodic-Bragg and near-Bragg muLTGiple quantum well structures / L.I. Deych, A.A. Lisyansky // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 62. – P. 4242.
59. Haas, S. Intensity dependence of superradiant emission from radiatively coupled excitons in muLTGiple-quantum-well Bragg structures / S. Haas, T. Stroucken, M. Hübner, J. Kuhl, B. Grote, A. Knorr, F. Jahnke, S. W. Koch, R. Hey, K. Ploog // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 57. – P. 14860.
60. Chaldyshev, V. V. Resonant optical reflection by a periodic system of the quantum well excitons at the second quantum state / V.V. Chaldyshev, Y. Chen, A.N. Poddubny, A.P. Vasil'ev, Z. Liu // Appl. Phys. Lett. – 2011. – Vol. 98. – P. 073112.
61. Чалдышев, В. В. Резонансное отражение света периодической системой экситонов в квантовых ямах GaAs/AlGaAs / В.В. Чалдышев, Е.В. Кунделев, Е.В. Никитина, А.Ю. Егоров, А.А. Горбачевич // ФТП. – 2012. – Т. 46. – С. 1039.
62. Ivchenko, E. L. MuLTGiple-quantum-well-based photonic crystals with simple and compound elementary supercells / E. L. Ivchenko, M. M. Voronov, M. V. Erementchouk, L. I. Deych, A. A. Lisyansky // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 70. – P. 195106.
63. Чалдышев, В. В. Оптическое отражение и бесконтактное электроотражение от слоев GaAlAs с периодически расположенными квантовыми ямами GaAs / В.В. Чалдышев, А.С. Школьник, В.П. Евтихийев, Т. Holden // ФТП. – 2006. – Т. 40. – С. 1466.
64. Чалдышев, В. В. Модуляционная оптическая спектроскопия экситонов в структурах с множественными квантовыми ямами GaAs, разделенными туннельно-непрозрачными барьерами / В.В. Чалдышев, А.С. Школьник, В.П. Евтихийев, Т. Holden // ФТП. – 2007. – Т. 41. – С. 1455.

65. Chaldyshev, V. V. Resonant optical reflection by a periodic system of the quantum well excitons at the second quantum state / V.V. Chaldyshev, Y. Chen, A.N. Poddubny, A.P. Vasil'ev, Z. Liu // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 98. – P. 073112.
66. Воронов, М. М. Особые частоты в спектрах оптического отражения от резонансных рэгговских структур / М. М. Воронов, Е.Л. Ивченко, А. Н. Поддубный, В.В. Чалдышев // *ФТТ.* – 2006. – Т. 48. – С. 1710.
67. Kalyaniwalla, N. Intrinsic optical bistability for coated spheroidal particles / N. Kalyaniwalla, J. W. Haus, R. Inguva, M. H. Birnboim // *Phys. Rev. A.* – 1990. – Vol. 42. – P. 5613.
68. Shen, T.P. Coherent frequency mixing in microparticle composites / T. P. Shen, D. Rogovin // *Phys. Rev. A.* – 1990. – Vol. 42. – P. 4255.
69. Haglund, R. F. Picosecond nonlinear optical response of a Cu:silica nanocluster composite / R. F. Haglund, L. Yang, R. H. Magruder, J. E. Wittig, K. Becker, R. A. Zuhr // *Opt. Lett.* – 1993. – Vol. 18. – P. 373.
70. Bloemer, M. J. Third-order optical nonlinearities of composites in waveguide geometry / M. J. Bloemer, P. R. Ashley, J. W. Haus, N. Kalyaniwalla, C. R. Christensen // *IEEE J. Quantum Electron.* – 1990. – Vol. 26 – P. 1075.
71. Creighton, J. A. ULTGraviolet–visible absorption spectra of the colloidal metallic elements / J. A. Creighton, D. G. Eadon // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1991. – Vol. 87. – P. 3881.
72. Rustagi, K. C. Optical properties of small particles and composite materials / K. C. Rustagi, D. D. Bhawalker // *Ferroelectrics.* – 1990. – Vol. 102. – P. 367.
73. Cocchini, F. Model calculation of the optical properties of metallic particles in a dielectric medium / F. Cocchini, F. Bassani, M. Bourg // *Surf. Sci.* – 1985. – Vol. 156. – P. 851.
74. Inglesfield, J.E. Photoabsorption and photoemission in small metal particles / J.E. Inglesfield // *Surf. Sci.* – 1985. – Vol. 156. – P. 830.
75. Cohen, R. W. Optical Properties of Granular Silver and Gold Films / R. W. Cohen, G. D. Cody, M. D. Coutts, B. Abeles // *Phys. Rev. B.* – 1973. – Vol. 8. – P. 3689.
76. Niklasson, G. A. Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials / G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, O. Hunderi // *Appl. Opt.* – 1981. – Vol. 20. – P. 26.
77. Bosi, G. Transmission of a thin film of spherical particles on a dielectric substrate: the concept of effective medium revisited / Bosi G. // *J. Opt. Soc. Am.* – 1992. – Vol. B 9(2). – P. 208.
78. Haus, J. W. Effective-medium theory of nonlinear ellipsoidal composites / J. W. Haus, R. Inguva, C. M. Bowden // *Phys. Rev. A.* – 1989. – Vol. 40. – P. 5729.
79. Borghese, F. Effective dielectric function of a metal-dielectric composite with nonrandomly distributed particles / F Borghese, P. Denti, R. Saija, O. I. Sindoni // *Nuovo Cimento.* – 1991. – Vol. 13. – P. 1159.
80. Bréchnignac, C. Optical response of large lithium clusters: Evolution toward the bulk / C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, A. Sarfati // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – Vol. 70. – P. 2036.
81. Teo, B. K. High nuclearity metal clusters: Miniature bulk of unusual structures and properties / K. Teo, H. Zhang // *J. Cluster Sci.* – 1990. – Vol. 1. – P. 155.

82. Yannouleas, C. Collective and single-particle aspects in the optical response of metal microclusters / C. Yannouleas, R. A. Broglia // *Phys. Rev. A.* – 1991. – Vol. 44. – P. 5793.
83. Knickelbein, M. B. Optical response of small niobium clusters / M. B. Knickelbein, W. J. C. Menezes // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – Vol. 69. – P. 1046.
84. Yoshida, K. Dielectric Character Due to the Percolative Growth of Clusters in a Metal-Ceramics Mixture / K. Yoshida // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1991. – Vol. 30. – P. 3482.
85. Борен, К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / К. Борен, Д. Хаффмен. – Мир, М., 1986.
86. de Groot, S.R. The Maxwell equations / S.R. de Groot. – North-Holland, Amsterdam, 1969.
87. Maxwell Garnett, J. C. Colours in metal glasses and in metallic films: Part I. Molecular crystals / J. C. Maxwell Garnett // *Solid State Phys.* – 1904. – Vol. 8. – P. 1.
88. Берт, Н.А. Арсенид галлия, выращенный методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой температуре: кристаллическая структура, свойства, сверхпроводимость / Н.А. Берт, А.И. Вейнгер, М.Д. Вилисова, С.И. Голощанов, И.В. Ивонин, С.В. Козырев, А.Е. Куницын, Л.Г. Лаврентьева, Д.И. Лубышев, В.В. Преображенский, Б.Р. Семягин, В.В. Третьяков, В.В. Чалдышев, М.П. Якубеня // *ФТТ.* – 1993. – Т. 35. – С. 2609.
89. NoLTGe, D. D. Optical scattering and absorption by metal nanoclusters in GaAs / D. D. NoLTGe // *J. Appl. Phys.* – 1994. – Vol. 76. – P. 3740.
90. Halperin, W. P. Quantum size effects in metal particles / W. P. Halperin // *Rev. Mod. Phys.* – 1986. – Vol. 58. – P. 533.
91. Kreibig, U. Optical absorption of small metallic particles / U. Kreibig, L. Genzel // *Surf. Sci.* – 1985. – Vol. 156. – P. 678.
92. Scholl, J. A. Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles / J. A. Scholl, A. L. Koh, J. A. Dionne // *Nature.* – 2012. – Vol. 483. – P. 421.
93. McInturff, D. T. Photoemission spectroscopy of GaAs:As photodiodes / D. T. McInturff, J. M. Woodall, A. C. Warren, N. Braslau, G. D. Pettit, P. D. Kirchner, M. R. Melloch // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – Vol. 60. – P. 448.
94. Haug, H. Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors / H. Haug, S. W. Koch. – World Scientific, 1990.
95. Melloch, M. R. Formation of arsenic precipitates in GaAs buffer layers grown by molecular beam epitaxy at low substrate temperatures / M. R. Melloch, N. Otsuka, J. M. Woodall, A. C. Warren, J. L. Freeouf // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – Vol. 57. – P. 1531.
96. Warren, A. C. Subpicosecond, freely propagating electromagnetic pulse generation and detection using GaAs:As epilayers / A. C. Warren, N. Katzenellenbogen, D. Grischkowsky, J. M. Woodall, M. R. Melloch, N. Otsuka // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – Vol. 58. – P. 1512.
97. Lin, P. J. Fermi Surface of Arsenic / P. J. Lin and L. M. Falicov // *Phys. Rev.* – 1966. – Vol. 142. – P. 441.
98. Лукин, П. В. Оптические свойства структур GaAs, содержащих периодическую систему слоев металлических нановключений AsSb / П. В. Лукин, В. В. Чалдышев, В. В. Преображенский, М. А. Путьято, Б. Р. Семягин // *ФТП.* – 2012. – Т. 46. – С. 1314.

99. Handbook on semiconductors, vol. 3: Materials, properties and preparation / Ed. by S. Mahajan. – Elsevier, Amsterdam, 1994.
100. Bimberg, D. Quantum Dot Heterostructures / D. Bimberg, M. Grundmann, N. N. Ledentsov. – Wiley, New York, 1998.
101. Man, Yu Kin. Characterization of GaAs layers grown by low temperature molecular beam epitaxy using ion beam techniques / Yu Kin Man, M. Kaminska, Z. Liliental-Weber // *J. Appl. Phys.* – 1992. – Vol. 72. – P. 2850.
102. Martin, G. M. Optical assessment of the main electron trap in bulk semi-insulating GaAs / G. M. Martin // *Appl. Phys. Lett.* – 1981. – Vol. 39. – P. 747.
103. Chaldyshev, J. D. Metastability of the Isolated Arsenic-Antisite Defect in GaAs / D. J. Chadi, K. J. Chang // *Phys. Rev. Lett.* – 1988. – Vol. 60 – P. 2187.
104. Dobrowsky, J. Theoretical Evidence for an Optically Inducible Structural Transition of the Isolated As Antisite in GaAs: Identification and Explanation of EL2? / J. Dobrowsky, M. Scheffler // *Phys. Rev. Lett.* – 1988. – Vol. 60 – P. 2183.
105. Kaminska, M. Structural properties of As-rich GaAs grown by molecular beam epitaxy at low temperatures / M. Kaminska, Z. Liliental-Weber, E. R. Weber, T. George // *Appl. Phys. Lett.* – 1989. – Vol. 54 – P. 1881.
106. Luysberg, M. Effects of the growth temperature and As/Ga flux ratio on the incorporation of excess As into low temperature grown GaAs / M. Luysberg, H. Sohn, A. Prasad, P. Specht, Z. Liliental-Weber, E. R. Weber, J. Gebauer, R. Krause-Rehberg // *J. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 83. – P. 561.
107. Bliss, D. E. Annealing studies of low-temperature-grown GaAs:Be / D. E. Bliss, W. Walukiewicz, J. W. Ager, E. E. Haller, K. T. Chan, S. Tanigawa // *J. Appl. Phys.* – 1992. – Vol. 71. – P. 1699.
108. Chaldyshev, V. V. Effect of isovalent indium doping on excess arsenic in gallium arsenide grown by molecular-beam epitaxy at low temperatures / V. V. Chaldyshev, A. E. Kunitsyn, V. V. Tret'yakov, N. N. Faleev, V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, B. R. Semyagin // *Semiconductors.* – 1998. – Vol. 32. – P. 692.
109. Kunitsyn, A. E. Influence of indium doping on the formation of silicon-(gallium vacancy) complexes in gallium arsenide grown by molecular-beam epitaxy at low temperatures / A. E. Kunitsyn, V. V. Chaldyshev, S. P. Vul', V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, B. R. Semyagin // *Semiconductors.* – 1999. – Vol. 33. – P. 1080.
110. Missous, M. Nonstoichiometry and dopants related phenomena in low temperature GaAs grown by molecular beam epitaxy / M. Missous, S. O'Haghan // *J. Appl. Phys.* – 1994. – Vol. 75. – P. 3396.
111. O'Haghan, S. Effect of As<sub>4</sub>/Ga flux ratio on electrical and optical properties of low-temperature GaAs grown by molecular beam epitaxy / S. O'Haghan, M. Missous // *J. Appl. Phys.* – 1994. – Vol. 75. – P. 7835.
112. Missous, M. Low temperature (LTG) and stoichiometric low temperature (SLTG) MBE GaAs and related compounds: improved structural, electrical and optical properties / M. Missous, S. O'Haghan // *J. Cryst. Growth.* – 1997. – Vol. 175/176. – P. 197.



113. Bert, N. A. Enhanced arsenic excess in low-temperature grown GaAs due to indium doping / N. A. Bert, V. V. Chaldyshev, A. E. Kunitsyn, Yu. G. Musikhin, N. N. Faleev, V. V. Tretyakov, V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, B. R. Semyagin // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 70. – P. 3146.
114. Liu, X. Mechanism responsible for the semi-insulating properties of low-temperature-grown GaAs / X. Liu, A. Prasad, W. M. Chen, A. Kurpiewski, A. Stoschek, Z. Liliental-Weber, E. R. Weber // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – Vol. 65. – P. 3002.
115. Gebauer, J. Defect identification in GaAs grown at low temperatures by positron annihilation / J. Gebauer, F. Börner, R. Krause-Rehberg, T. E. M. Staab, W. Bauer-Kugelmann, G. Kögel, W. Triftshäuser, P. Specht, R. C. Lutz, E. R. Weber, M. Luysberg // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 87. – P. 8368.
116. Bert, N. A. Two-dimensional precipitation of As clusters due to indium deLTGa-doping of GaAs films grown by molecular beam epitaxy at low temperature / N. A. Bert, V. V. Chaldyshev, N. N. Faleev, A. E. Kunitsyn, D. I. Lubyshev, V. V. Preobrazhenskii, B. R. Semyagin, V. V. Tretyakov // *Semicond. Sci. Technol.* – 1997. – Vol. 12. – P. 51.
117. Melloch, R. Formation of two-dimensional arsenic-precipitate arrays in GaAs / R. Melloch, N. Otsuka, K. Mahalingam, C. L. Chang, P. D. Kirchner, J. M. Woodal, A. C. Warren // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – Vol. 61. – P. 177.
118. Mahalingam, K. Arsenic precipitates in Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As/GaAs muLTGiple superlattice and quantum well structures / K. Mahalingam, N. Otsuka, M. R. Melloch, J. M. Woodall // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – Vol. 60. – P. 3253.
119. Cheng, T. M. Two-dimensional arsenic precipitation by In deLTGa doping during low temperature molecular beam epitaxy growth of GaAs or AlGaAs / T. M. Cheng, C. V. Chang, A. Chin, M. F. Huang, J. H. Huang // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – Vol. 64. – P. 2517.
120. Bert, N. A. Spatial ordering of arsenic clusters in GaAs layers grown by molecular-beam epitaxy at low temperature / N. A. Bert, V. V. Chaldyshev, D. I. Lubyshev, V. V. Preobrazhenskii, B. R. Semyagin // *Semiconductors.* – 1995. – Vol. 29. – P. 1170.
121. *Semiconductor Technology: Processing and Novel Fabrication Techniques* / Ed. By M. Levinshtein – Wiley–Interscience, New York, 1997.
122. Chaldyshev, V. V. Ostwald ripening in two-dimensional and three-dimensional systems of As clusters in low temperature grown GaAs films / V. V. Chaldyshev, N. A. Bert, V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, B. R. Semyagin // *Mater. Sci. Eng.* – 1997. – Vol. A238. – P. 148.
123. Bert, N. A. Indium layers in low-temperature gallium arsenide: Structure and how it changes under annealing in the temperature range 500–700°C / N. A. Bert, Yu. G. Musikhin, V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, B. R. Semyagin, A. A. Suvorova, V. V. Chaldyshev, N. N. Faleev, and P. Werner // *Semiconductors.* – 1998. – Vol. 32. – P. 683.
124. Brounkov, P. N. Bistability of charge accumulated in low-temperature-grown GaAs / P. N. Brounkov, V. V. Chaldyshev, A. A. Suvorova, N. A. Bert, S. G. Konnikov, A. V. Chernigovskii, V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, B. R. Semyagin // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 73. – P. 2796.
125. Brounkov, P. N. Accumulation of majority charge carriers in GaAs layers containing arsenic nanoclusters / P. N. Brounkov, V. V. Chaldyshev, A. V. Chernigovskii, A. A. Suvorova, N. A. Bert,

- S. G. Konnikov, V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, B. R. Semyagin // *Semiconductors*. – 2000. – Vol. 34. – P. 1068.
126. Liliental-Weber, Z. Microstructure of annealed low-temperature-grown GaAs layers / Z. Liliental-Weber, A. Claverie, J. Washburn, F. W. Smith, A. R. Calawa // *Appl. Phys. A: Solids Surf.* – 1991. – Vol. 53. – P. 141.
127. Vasyukov, D. A. Structural transformations in low-temperature grown GaAs:Sb / D. A. Vasyukov, M. V. Baidakova, V. V. Chaldyshev, A. A. Suvorova, V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, B.R. Semyagin // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 34. – P. A15-A18.
128. Tsang, J. S. Kinetics of compositional disordering of AlGaAs/GaAs quantum wells induced by low-temperature grown GaAs / J. S. Tsang, C. P. Lee, S. H. Lee, K. L. Tsai, H. R. Chen // *J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 77. – P. 4302.
129. Geursen, R. Transient enhanced intermixing of arsenic-rich nonstoichiometric AlAs/GaAs quantum wells / R. Geursen, I. Lahiri, M. Dinu, M. R. Melloch, D. D. NoLTGe // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 60. – P. 10926.
130. Lahiri, I. The role of excess arsenic in interface mixing in low-temperature-grown AlAs/GaAs superlattices / I. Lahiri, D. D. NoLTGe, J. C. P. Chang, J. M. Woodall, M. R. Melloch // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 67. – P. 1244.
131. Chaldyshev, V. V. Enhanced As–Sb intermixing of GaSb monolayer superlattices in low-temperature grown GaAs / V. V. Chaldyshev, N. A. Bert, Yu. G. Musikhin, A. A. Suvorova, V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, B. R. Semyagin, P. Werner, U. Gösele // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 79. – P. 1294.
132. Crouse, D. Optical absorption by Ag precipitates in AlGaAs / D. Crouse, D. D. NoLTGe, J. C. P. Chang, M. R. Melloch // *J. Appl. Phys.* – 1997. – Vol. 81. – P. 7981.
133. Cherkashin, N. A. Influence of the Initial Supersaturation of Solute Atoms on the Size of Nanoparticles Grown by an Ostwald Ripening Mechanism / N. A. Cherkashin, A. Claverie, C. Bonafos, V. V. Chaldyshev, N. A. Bert, V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, B. R. Semyagin, P. Werner // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 102(2). – P. 23520.
134. Liu, X. Native Point Defects in Low-temperature-grown GaAs / X. Liu, A. Prasad, J. Nishio, E. R. Weber, Z. Liliental-Weber, W. Walukiewicz // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 67(2). – P. 279.
135. Biryulin, Yu. F. Dependence of the band-gap of undoped  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  solid solutions on the composition ( $0 < x < 1$ ) and temperature ( $4.2 < T < 200$  K) / Yu. F. Biryulin, S. P. Vul', V. V. Chaldyshev, Yu. V. Shmartsev.
136. Baidakova, M. V. Structural study of low-temperature grown superlattices of GaAs with deLTGa-layers of Sb and P / M. V. Baidakova, N. A. Bert, V. V. Chaldyshev, V. N. Nevedomsky, M. A. Yagovkina, V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, B. R. Semyagin // *Physica B.* – 2009. – Vol. 404. – P. 4970.
137. Бойцов, А.В. Формирование массива кластеров As в GaAs, выращенном молекулярно-лучевой эпитаксией при низкой температуре и deLTGa-легированном фосфором / А. В. Бойцов, Н. А. Берт, В. В. Чалдышев, В. В. Преображенский, М. А. Путьато, Б. Р. Семягин. // *ФТП.* – 2009. – Т. 43. – С. 278.

138. Chaldyshev, V. V. / V. V. Chaldyshev, N. A. Bert, Yu. G. Musikhin, A. A. Suvorova, V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, B. R. Semyagin, P. Werner, U. Gösele // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 79. – P. 1294.
139. Simmons, J. H. *Optical Materials 1st Edition* / J. H. Simmons, K. S. Potter // Academic Press, San Diego, 2000.
140. *Modulation Spectroscopy* / M. Cardona – Academic Press, New York, 1969.
141. *Festkörperprobleme X* / M. Cardona – Pergamon, Oxford, 1970.
142. *Handbook on Semiconductors, Vol. 2* / Ed. by M. Balkanski. – North-Holland, New York, 1980.
143. Pollak, F. H. *Modulation spectroscopy of semiconductors: bulk/thin film, microstructures, surfaces/interfaces and devices* / F. H. Pollak, H. Shen // *Mater. Sci. Eng.* – 1993. – R10. – P. 275.
144. *Optical Properties of Solids: New Developments* / Ed. by B. O. Seraphin. – North-Holland, Amsterdam, 1976.
145. *Handbook on Semiconductors* / Ed. by M. Balkanski. – North-Holland, New York, 1993.
146. *Semiconductors and Semimetals, Vol. 67* / Ed. by D.G. Seiler, C.L. Littler. – Academic Press, New York, 1992.
147. *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces and Thin Films* / Ed. by R. Brundle, S. Wilson. – Butterworth-Heinemann, Boston, 1990.
148. Aspnes, D. E. *Schottky-Barrier Electroreflectance: Application to GaAs* / D. E. Aspnes, A. A. Studna // *Phys. Rev. B.* – 1973. – Vol. 7. – P. 4605.
149. Aspnes, D. E. *Band nonparabolicities, broadening, and internal field distributions: The spectroscopy of Franz-Keldysh oscillations* / D. E. Aspnes // *Phys. Rev. B.* – 1974. – Vol. 10. – P. 4228.
150. Tang, Y. S. *Photoreflectance line shapes of semiconductor microstructures* / Y. S. Tang // *J. Appl. Phys.* – 1991. – Vol. 69. – P. 8298.
151. Huang, Y. S. *Electroreflectance study of a symmetrically coupled GaAs/Ga<sub>0.77</sub>Al<sub>0.23</sub>As double quantum well system* / Y. S. Huang, H. Qiang, F. H. Pollak // *J. Appl. Phys.* – 1991. – Vol. 70. – P. 3808.
152. Garland, J. W. *Line shape of the optical dielectric function* / J. W. Garland, H. Abad, M. Viccaro, P. M. Raccah // *Appl. Phys. Lett.* – 1988. – Vol. 52. – P. 1176.
153. Zheng, X. L. *Evidence of room-temperature exciton by magnetophotoreflectance in epitaxial GaAs and quantum well structures* / X. L. Zheng, D. Heiman, B. Lax // *Appl. Phys. Lett.* – 1988. – Vol. 52. – P. 984.
154. Ozaki, S. *Spectroscopic ellipsometry and thermoreflectance of GaAs* / S. Ozaki, S. Adachi // *J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 78. – P. 3380.
155. Adachi, S. *Optical properties of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As alloys* / S. Adachi // *Phys. Rev. B.* – 1988. – Vol. 38. – P. 12345.
156. Jenkins, D. W. *Optical constants of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As* / D. W. Jenkins // *J. Appl. Phys.* – 1990. – Vol. 68. – P. 1848.
157. Adachi, S. *Optical properties of CdTe: Experiment and modeling* / S. Adachi, T. Kimura, N. Suzuki // *J. Appl. Phys.* – 1993. – Vol. 74. – P. 3435.

158. Kokubo Y. Refractive index as a function of photon energy for AlGaAs between 1.2 and 1.8 eV / Y. Kokubo, I. Ohta // *J. Appl. Phys.* – 1997. – Vol. 81. – P. 2042.
159. Zheng, J. Optical properties of bulk AlGaAs / J. Zheng, C.-H. Lin, C. H. Kuo // *J. Appl. Phys.* – 1997. – Vol. 82. – P. 792.
160. Kim, C. C. Modeling the optical dielectric function of semiconductors: Extension of the critical-point parabolic-band approximation / C. C. Kim, J. W. Garland, H. Abad, P. M. Raccach // *Phys. Rev. B.* – 1992. – Vol. 45. – P. 11749.
161. Kim, C. C. Modeling the optical dielectric function of the alloy system  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  / C. C. Kim, J. W. Garland, P. M. Raccach // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 47. – P. 1876.
162. Kim, C. C. Modeling the optical dielectric function of II-VI compound CdTe / C. C. Kim, S. Sivananthan // *J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 78. – P. 4003.
163. Rakić, A. D. Modeling the optical dielectric function of GaAs and AlAs: Extension of Adachi's model / A. D. Rakić, M. L. Majewski // *J. Appl. Phys.* – 1996. – Vol. 80. – P. 5909.
164. Djurišić, A. B. Modeling the optical constants of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  alloys / A. B. Djurišić, A. D. Rakić, P. C. K. Kwok, E. Herbert Li, M. L. Majewski, J. M. Elazar // *J. Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 86. – P. 445.
165. Andreani, L. C. Radiative lifetime of free excitons in quantum wells / L. C. Andreani, F. Tassone, F. Bassani // *Solid State Commun.* – 1991. – Vol. 77. – P. 641.
166. Ivchenko, E. L. *Optical Spectroscopy of Semiconductor Nanostructures* / E. L. Ivchenko – Springer, Berlin, 2007.
167. Ивченко, Е. Л. Экситонные поляритоны в периодических структурах с квантовыми ямами / Е. Л. Ивченко // *ФТТ.* – 1991. – Т. 33. – С. 2388.
168. Ушанов, В. И. Отражение света от брэгговской решетки металлических нановключений AsSb в матрице AlGaAs // В. И. Ушанов, В. В. Чалдышев, В. В. Преображенский, М. А. Путято, Б. Р. Семягин // *ФТП.* – 2013. – Т. 47. – С. 1043.
169. Xu, J. H. Tight-binding theory of the electronic structures for rhombohedral semimetals / J. H. Xu, E. G. Wang, C. S. Ting, W. P. Su // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 48. – P. 17271.
170. Ушанов, В. И. Резонанс Фрелиха в системе AsSb/AlGaAs / В. И. Ушанов, В. В. Чалдышев, Н. Д. Ильинская, Н. М. Лебедева, М. А. Яговкина, В. В. Преображенский, М. А. Путято, Б. Р. Семягин // *ФТТ.* – 2014. – Т. 56. – С. 1891.
171. Ушанов, В. И. Плазмонный резонанс в новых металло-полупроводниковых метаматериалах AsSb–AlGaAs / В. И. Ушанов, В. В. Чалдышев, Н. А. Берг, В. Н. Неведомский, Н. Д. Ильинская, Н. М. Лебедева, В. В. Преображенский, М. А. Путято, Б. Р. Семягин // *ФТП.* – 2015. – Т. 49. – С. 1635.
172. Cardona, M. *Optical Properties and Band Structure of Group IV—VI and Group V Materials* / M. Cardona, D. L. Greenaway // *Phys. Rev.* – 1963. – Vol. 133. – P. A1685.
173. Adachi, S. *The Handbook on Optical Constants of Metals in Tables and Figures* / S. Adachi – World Scientific, 2012.

174. Ушанов, В. И. Брэгговский резонанс в системе плазмонных нановключений AsSb в AlGaAs / В. И. Ушанов, В. В. Чалдышев, В. В. Преображенский, М. А. Пулято, Б. Р. Семягин // ФТП. – 2016. – Т. 50. – С. 1620.
175. Ushanov, V. I. Resonant Optical Reflection from AsSb–AlGaAs Metamaterials and Structures / V. I. Ushanov, V. V. Chaldyshev, V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, B. R. Semyagin // Semiconductors. – 2017. – Vol. 52. – P. 468.
176. Persson, B. N. J. Optical properties of two-dimensional systems of randomly distributed particles / B. N. J. Persson, A. Liebsch // Phys. Rev. B. – 1983. – Vol. 28. – P. 4247.
177. Vurgaftman, I. Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys / I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 89. – P. 5815.
178. Adachi, S. Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors / S. Adachi. – Wiley, WiLTGshire, 2009.
179. Varshni, Y. P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors / Y. P. Varshni // Physica. – 1967. – Vol. 34. – P. 149.
180. Levinshtein, M. Handbook Series on Semiconductor Parameters. Volume 1 / M. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur. – World Scientific, 2012.
181. Gerlach, B. Exciton binding energy in a quantum well / B. Gerlach, J. Wüsthoff, M. O. Dzero, M. A. Smondyrev // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 58. – P. 10568.
182. Lahiri, I. ULTGrafast-lifetime quantum wells with sharp exciton spectra / I. Lahiri, D. D. NoLTGe, E. S. Harmon, M. R. Melloch, J. M. Woodall // Appl. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 66. – P. 2519.
183. Smith, F. W. Picosecond GaAs-based photoconductive optoelectronic detectors / F. W. Smith, H. Q. Le, V. Diadiuk, M. A. Hollis, A. R. Calawa, S. Gupta, M. Frankel, D. R. Dykaar, G. A. Mourou, T. Y. Hsiang // Appl. Phys. Lett. – 1989. – Vol. 54. – P. 890.
184. Motet, T. 1.4 ps rise-time high-voltage photoconductive switching / T. Motet, J. Nees, S. Williamson, G. Mourou // Appl. Phys. Lett. – 1991. – Vol. 59. – P. 1455.
185. Harmon, E. S. Carrier lifetime versus anneal in low temperature growth GaAs / E. S. Harmon, M. R. Melloch, J. M. Woodall, D. D. NoLTGe, N. Otsuka C. L. Chang // Appl. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 63. – P. 2248.
186. NoLTGe, D. D. Photorefractive Effects and Materials / D. D. NoLTGe – Springer Science+Business Media, New York, 1995.
187. NoLTGe, D. D. Semi-insulating semiconductor heterostructures: Optoelectronic properties and applications / D. D. NoLTGe // J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 85. – P. 6259.
188. Bert, N. A. In–Ga intermixing in low-temperature grown GaAs deLTGa doped with In / N. A. Bert, V. V. Chaldyshev, Yu. G. Musikhin, A. A. Suvorova, V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, B. R. Semyagin, P. Werner // Appl. Phys. Lett. – 1999. – Vol. 74. – P. 1442.
189. Берт, Н. А. Структура слоев индия в низкотемпературном арсениде галлия и ее изменение при отжиге в интервале температур 500–700°C / Н. А. Берт, Ю. Г. Мусихин, В. В. Преображенский, М. А. Пулято, Б. Р. Семягин, А. А. Суворова, В. В. Чалдышев, Р. Werner // ФТП. – 1998. – Т. 32. – С. 769.

190. Deppe, D. G. Atom diffusion and impurity-induced layer disordering in quantum well III-V semiconductor heterostructures / D. G. Deppe, N. Holonyak Jr. // *J. Appl. Phys.* – 1988. – Vol. 64. – P. R93.
191. Elman, B. GaAs/AlGaAs quantum-well intermixing using shallow ion implantation and rapid thermal annealing / B. Elman, E. S. Koteles, P. Melman, C. A. Armiento // *J. Appl. Phys.* – 1989. – Vol. 66. – P. 2104.
192. Cibert, J. Kinetics of implantation enhanced interdiffusion of Ga and Al at GaAs-GaxAl1-xAs interfaces / J. Cibert, P. M. Petroff, D. J. Werder, S. J. Pearton, A. C. Gossard, J. H. English // *Appl. Phys. Lett.* – 1986. – Vol. 49. – P. 223.
193. Chang, J. C. P. Investigation of interface intermixing and roughening in low-temperature-grown AlAs/GaAs muLTGiple quantum wells during thermal annealing by chemical lattice imaging and x-ray diffraction / J. C. P. Chang, J. M. Woodall, M. R. Melloch, I. Lahiri, D. D. NoLTGe, N. Y. Li, C. W. Tu // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 67. – P. 3491.
194. Lahiri, I. Enhanced diffusion in nonstoichiometric quantum wells and the decay of supersaturated vacancy concentrations / I. Lahiri, D. D. NoLTGe, M. R. Melloch, J. M. Woodall, W. Walukiewicz // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 69. – P. 239.
195. Balasubramanian, S. Enhanced diffusion in laser-annealed nonstoichiometric AlAs/GaAs heterostructures / S. Balasubramanian, D. D. NoLTGe, M. R. Melloch // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 88. – P. 4576.
196. Feng, W. Effect of thermal annealing on optical emission properties of low-temperature grown AlGaAs/GaAs muLTGiple quantum wells / W. Feng, F. Chen, W. X. Wang, W. Q. Cheng, Y. Yu, Q. Huang, J. M. Zhou // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 69. – P. 3513.
197. Feng, W. Influence of growth conditions on Al-Ga interdiffusion in low-temperature grown AlGaAs/GaAs muLTGiple quantum wells / W. Feng, F. Chen, W. Q. Cheng, Q. Huang, J. M. Zhou // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 71. – P. 1676.
198. Lai, C. Y. Room temperature study of low temperature grown muLTGiple Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As/GaAs quantum wells by modulation reflectance / C. Y. Lai, T. M. Hsu, C. L. Lin, C. C. Wu, W. C. Lee // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 87. – P. 8589.
199. Tan, T. Point defects, diffusion mechanisms, and superlattice disordering in gallium arsenide-based materials / T. Tan, U. Gösele, S. Yu. // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* – 1991. – Vol. 17. – P. 47.
200. SchuLTGz, M. Experimental and computer simulation studies of diffusion mechanisms on the arsenic sublattice of gallium arsenide / M. SchuLTGz, U. Egger, R. Scholz, O. Breitenstein, U. Gösele, T. Y. Tan // *J. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 83. – P. 5295.
201. Crank, J. *The Mathematics of Diffusion* / J. Crank – Clarendon, Oxford, 1956.
202. Wang, L. Ga Self-Diffusion in GaAs Isotope Heterostructures / L. Wang, L. Hsu, E. E. Haller, J. W. Erickson, A. Fischer, K. Eberl, M. Cardona // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 76. – P. 2342.
203. Beernink, K. J. Differential Al-Ga interdiffusion in AlGaAs/GaAs and AlGaInP/GaInP heterostructures / K. J. Beernink, D. Sun, D. W. Treat, B. P. Bour // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 66. – P. 3597.

204. Tan, T. Y. Mechanisms of doping-enhanced superlattice disordering and of gallium self-diffusion in GaAs / T. Y. Tan, U. Gösele // *Appl. Phys. Lett.* – 1988. – Vol. 52. – P. 1240.
205. Goldstein, B. Diffusion in Compound Semiconductors / B. Goldstein // *Phys. Rev.* – 1961. – Vol. 121. – P. 1305.
206. Loukakos, P. A. Role of As precipitates on uLTGraft electron trapping in low-temperature-grown GaAs and AlGaAs alloys / P. A. Loukakos, C. Kalpouzos, I. E. Perakis, Z. Hatzopoulos, M. Sfendourakis, G. Kostantinidis, C. Fotakis // *J. Appl. Phys.* – 2002. – Vol. 91. – P. 9863.
207. Ruda, H. Nonequilibrium carriers in GaAs grown by low-temperature molecular beam epitaxy / H. Ruda, A. Shik // *Phys. Rev. B.* – 2001. – Vol. 63. – P. 085203.
208. Lautenschlager, P. Phonon-induced lifetime broadenings of electronic states and critical points in Si and Ge / P. Lautenschlager, P. B. Allen, M. Cardona // *Phys. Rev. B.* – 1986. – Vol. 33. – P. 5501.
209. Gopalan, S. Temperature dependence of the shifts and broadenings of the critical points in GaAs / S. Gopalan, P. Lautenschlager, M. Cardona // *Phys. Rev. B.* – 1987. – Vol. 35. – P. 5577.
210. Rudin, S. Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductors / S. Rudin, T. L. Reinecke, B. Segall // *Phys. Rev. B.* – 1990. – Vol. 42. – P. 11218.
211. Takagahara, T. Localization and energy transfer of quasi-two-dimensional excitons in GaAs-AlAs quantum-well heterostructures / T. Takagahara // *Phys. Rev. B.* – 1985. – Vol. 31. – P. 6552.
212. Lee, J. Luminescence linewidths of excitons in GaAs quantum wells below 150 K / J. Lee, Emil S. Koteles, M. O. Vassell // *Phys. Rev. B.* – 1986. – Vol. 33. – P. 5512.
213. Rudin, S. Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductor quantum wells / S. Rudin, T. L. Reinecke // *Phys. Rev. B.* – 1990. – Vol. 41. – P. 3017.
214. Маркосов, М. С. Ширина линии экситонного поглощения в твердых растворах  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  / М. С. Маркосов, Р. П. Сейсян // *ФТП.* – 2009. – Т. 43. – С. 656.
215. Ruf, T. Interface roughness and homogeneous linewidths in quantum wells and superlattices studied by resonant acoustic-phonon Raman scattering // T. Ruf, J. Spitzer, V. F. Sapega, V. I. Belitsky, M. Cardona, K. Ploog // *Phys. Rev. B.* – 1994. – Vol. 50. – P. 1792.
216. Kuhl, J. Optical dephasing and orientational relaxation of wannier-excitons and free carriers in GaAs and GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  quantum wells / J. Kuhl, A. Honold, L. SchuLTGheis, C.W. Tu // *Festkörperprobleme/Advances in Solid State Physics.* – 1989. – Vol. 29. – P. 157.
217. Chen, Y. Absorption and photoluminescence studies of the temperature dependence of exciton life time in lattice-matched and strained quantum well systems / Y. Chen, G. P. Kothiyal, J. Singh, P. K. Bhattacharya // *Superlatt. Microstruct.* – 1987. – Vol. 3. – P. 657.
218. Miller, D. A. B. Large room-temperature optical nonlinearity in GaAs/ $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  muLTGiple quantum well structures / D. A. B. Miller, D. S. Chemla, D. J. Eilenberger, P. W. Smith, A. C. Gossard, W. T. Tsang // *Appl. Phys. Lett.* – 1982. – Vol. 41. – P. 679.