



Софийски Университет "Св. Климент Охридски"

Физически Факултет

катедра Физика на Твърдото Тяло и Микроелектроника

Кирил Младенов Кирилов

**Характеризиране на полупроводникови обемни и  
нано-структурни материали с повърхностна  
фотоволтаична спектроскопия**

*Дисертация*

*за присъждане на образователна и научна степен "Доктор"*

*научна специалност 01.03.26*

*Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя*

*научен ръководител:*

**доц. д-р Красимира Германова**

*научен консултант:*

**доц. д-р Веселин Дончев**

София, 2007

## Съдържание:

Съкращения:.....	3
<b>Увод.....</b>	<b>5</b>
<b>I. Обща част .....</b>	<b>8</b>
<b>1. Електронни свойства на полупроводниковата повърхност .....</b>	<b>8</b>
1.1. Основни теоретични принципи.....	8
1.2. Математично описание .....	10
1.3. Повърхностни и интерфейсни състояния.....	11
1.4. Приповърхностни и интерфейсни области на пространствен заряд.....	16
<b>2. Повърхностно фотонапрежение .....</b>	<b>19</b>
2.1. Механизми на генерация на SPV .....	20
2.1.1. Осветяване над-забранената зона .....	20
2.1.2. Осветяване под-забранената зона .....	21
2.2. Чувствителност към дълбоки интерфейси.....	22
<b>3. SPV методи и апаратура .....</b>	<b>24</b>
3.1. Метод на Келвин.....	24
3.2. MIS метод .....	27
3.3. Сравнение на MIS и Келвин методите .....	31
3.4. Други методи и техники .....	32
3.4.1. Метод на електронно-лъчевия анализ .....	32
3.4.2. Фотоелектронна спектроскопия .....	33
<b>4. Повърхностна фотоволтаична спектроскопия .....</b>	<b>34</b>
4.1. Апаратура за SPS.....	35
4.2. Определяне ширината на забранената зона и типа на проводимост на полупроводника .....	36
4.3. SPS в забранената зона.....	38
<b>5. Дифузионна дължина на неосновните носители .....</b>	<b>39</b>
5.1. Теоретичен аспект .....	39
5.2. Методи за определяне на L.....	41
5.3. Области на приложение на измерването на L .....	44
<b>6. SPS на многослойни структури .....</b>	<b>45</b>
6.1. Механизми на генериране на SPV в многослойни хетеро-структури.....	46
6.2. Приложения .....	47
<b>7. Фазова SPV спектроскопия .....</b>	<b>49</b>
<b>8. SPS на нано-структури .....</b>	<b>50</b>
8.1. Механизми на SPV генериране в нано-структури .....	51
8.2. Приложения .....	52
8.2.1. Структури съдържащи квантови ями и свръхрешетки .....	52
8.2.2. Структури съдържащи квантови точки .....	54
8.2.3. Нано-структури за приборостроенето.....	54
<b>Цели и задачи .....</b>	<b>56</b>
<b>II. Специална част .....</b>	<b>58</b>
<b>9. Експериментална част .....</b>	<b>58</b>
9.1. Апаратура.....	58
9.1.1. Оптична част .....	58
9.1.2. Електрична част.....	59
9.1.3. Механична част .....	61
9.1.4. Температурна част .....	61
9.1.5. Проектиране на полупрозрачен електрод.....	61
9.1.6. Калибриране на апаратурата за SPV измервания .....	64
9.1.6.1. Независещ от $\lambda$ фотонен поток.....	64
9.1.6.2. Спектрална характеристика на $\text{SnO}_2$ електрода.....	65
9.2. Изводи.....	65

<b>10. Определяне дифузионната дължина на неосновните носители в полупроводници .....</b>	<b>66</b>
10.1. Проверка на изискванията за правилно определяне на дифузионната дължина .....	66
10.1.1. Изискване за едномерност .....	66
10.1.2. Обеднение на повърхността .....	67
10.1.3. Доминиране на дифузионния транспорт .....	67
10.1.4. Пренебрежимо влияние на задната страна на образеца .....	68
10.1.5. Ниско ниво на възбуждане. ....	69
10.1.6. Постоянна скорост на повърхностна рекомбинация .....	71
10.1.7. Известен коефициент на отражение. ....	71
10.1.8. Подходящи данни за коефициента на абсорбция .....	72
10.2. Изследвани образци .....	72
10.3. Резултати и дискусия .....	73
10.3.1. Измерени $L_n$ .....	73
10.3.2. Честотна зависимост на $L_n$ .....	76
10.4. Изводи .....	77
<b>11. SPV на свръхрешетки с вградени квантови ями .....</b>	<b>78</b>
11.1. Експериментални детайли .....	79
11.2. Детайли по пресмятане на електронната структура .....	81
11.3. Главни особености на SPV спектъра .....	82
11.4. Механизми на излизане на носителите от ямата .....	85
11.5. Транспорт на носителите в CP .....	86
11.6. Фотолуминесцентни измервания .....	86
11.7. Зависимост на SPV сигнала на ВКЯ от фотонния поток .....	87
11.8. Изводи .....	89
<b>12. Фазова SPV спектроскопия – един оригинален метод за характеризиране на обемни материали и нано-структури .....</b>	<b>91</b>
12.1. Физични основи .....	92
12.1.1. Фаза на SPV и огъване на зоните на повърхността на ПП .....	92
12.1.2. Фаза на SPV и оптичен коефициент на абсорбция .....	94
12.2. Експериментални детайли .....	97
12.2.1. Изследвани образци .....	97
12.2.2. Светлинна модулация и опорен сигнал .....	98
12.2.3. Генерирано и измерено SPV .....	98
12.3. Резултати и дискусия .....	99
12.3.1. SPV фаза и огъване на зоните на повърхността .....	99
12.3.2. SPV фаза и оптичен абсорбционен коефициент .....	101
12.4. Изводи .....	101
<b>13. Фазова SPV спектроскопия на свръхрешетки с вградени квантови ями .....</b>	<b>102</b>
13.1. Резултати и дискусия .....	102
13.2. Изводи .....	104
<b>14. Пресмятане на електронната структура на V-образни квантови жички .....</b>	<b>105</b>
14.1. Описание на разглежданите КЖ .....	107
14.2. Модел и алгоритъм на пресмятанията .....	109
14.2.1. Алгоритъм на пресмятанията .....	109
14.2.2. Модел на размитите интерфейси .....	110
14.3. Резултати и дискусия .....	111
14.3.1. Енергии на свързаните състояния .....	111
14.3.1.1. Енергия на основното състояние .....	111
14.3.1.2. Енергии на възбудените състояния .....	114
14.3.2. Вълнови функции на основното състояние $E_1$ .....	116
14.4. Изводи .....	121
<b>III. Заключение: .....</b>	<b>123</b>
<b>IV. Литература: .....</b>	<b>125</b>

<b>V. Списък на публикациите .....</b>	<b>131</b>
A. научни публикации, върху които е изградена дисертацията: .....	131
Б. цитати на публикациите по дисертацията: .....	131
В. доклади на научни конференции и школи: .....	132

### Съкращения:

CPD - контактна потенциална разлика (contact potential difference).....	24
MIS - метал-изолатор-полупроводник (metal-insulator-semiconductor) .....	27
SPS - повърхностна фотоволтаична спектроскопия (surface photovoltage spectroscopy) ..	6
SPV - Повърхностно Фотонапрежение (surface photovoltage).....	5
ВЗ - валентна зона.....	14
ВКЯ - вградена квантова яма.....	78
ЗЗ - забранена зона.....	5
ЗП - зона на проводимост.....	9
КЖ - квантови жички .....	55
КТ - квантова точка .....	52
КЯ - квантова яма.....	51
ОПЗ - област на пространствен заряд .....	8
ПП - полупроводник .....	5
ПС - повърхностни състояния .....	8
СР - свръхрешетка .....	52
ФЛ - фотолуминесценция .....	53
ФП - фотопроводимост.....	39

### ЧЕСТО ИЗПОЛЗВАНИ ОЗНАЧЕНИЯ:

$E_g$ - ширина на ЗЗ .....	19
$Q_{sc}$ - зарядът в ОПЗ .....	18
$Q_t$ - заряд в повърхностни състояния .....	19
$E_c$ - енергия на дъното на зоната на проводимост .....	9
$V_s$ - повърхностен потенциал .....	8

## структура на дисертацията:

Настоящата дисертация се състои от две части.

Първата, обща част включва увод и глави 1–8. **Глава 1** разглежда основни свойства на ПП повърхност. В **глава 2** е дадена дефиниция на SPV и са представени основните механизми на SPV генерация в обемни ПП. В **глава 3** са описани и сравнени основните методи за измерване на SPV. В **следващата глава** са представени апаратурата, принципите и основните приложения на SPV спектроскопията (има отношение към гл.13). В **глава 5** са изложени теорията, на която с основава извличането на дифузионна дължина на носителите, методите и основните приложения на този род измервания (има отношение към гл.12). В **глава 6** са представени основните механизми на генериране на SPV в многослойни структури и съответния анализ на SPV спектрите. Направен е обзор на приложенията на SPV спектроскопията. **Глава 7** съдържа обзор на изследвания, анализиращи фазата на SPV сигнала (има отношение към гл.13,15). В **глава 8** са описани механизмите на генериране на SPV в наноструктурни материали и съответния анализ на SPV спектрите. Направен е обзор на литературните данни за SPV изследванията на такива обекти.

Формулирани целите и задачите на дисертацията.

Втората, специална част включва глави **9-14**, в които са представени областите на принос на дисертацията, както следва. В **глава 9** е представена използваната апаратура, направените калибровки и подобряването на апаратурата. Следва определяне дифузионната дължина на неосновните носители в полупроводници (**глава 10**). В **глави 11 и 12** е представено характеризиране на наноструктурни материали чрез SPV спектроскопия, съответно на амплитудата и на фазата на сигнала.и характеризиране на обемни ПП чрез фазова SPV спектроскопия (**глава 13**). В последната **14 глава** са представени числени пресмятания на електронната структура на квантови жички с плавни интерфейси. В края на всяка глава са обобщени съответните резултати и са направени изводи.

Следва заключение, в което са описани основните приноси на дисертацията. Накрая са дадени използваната литература и списък с научните публикации на които се основава дисертацията.

## Увод

Явлението **Повърхностно Фотонапрежение (Surface Photovoltage - SPV<sup>1</sup>)** се дефинира, като промяна на повърхностния потенциал в резултат от осветяването на образеца. Въз основа на това явление е създаден високочувствителен, безразрушителен и безконтактен експериментален метод за характеризирание на различни полупроводникови материали и структури.

SPV измерванията отразяват както оптичните, така и транспортните свойства на материала, тъй като фотоволтаичният ефект е резултат от фотовъзбуждането на добавъчни носители и от тяхното пространствено разделяне след това. Високата чувствителност на измерванията се дължи на факта, че даже много слабо оптично поглъщане може да предизвика значителен SPV сигнал. Освен това, SPV измерванията могат да регистрират всяко фотонапрежение, възникнало в изследвания образец: на неговата повърхност, или на някакъв дълбок интерфейс, или в обема му. Забележителната чувствителност към множество електрични и оптични свойства на различни области в образеца се демонстрира от широкия диапазон от възможности за характеризирание, предоставени от SPV анализите. Последните дават детайлна количествена информация за обемните свойства (например, ширина на забранената зона (ЗЗ) и тип на полупроводника (ПП), дифузионна дължина и време на живот на носителите), за повърхностни и интерфейсни зонни диаграми, за параметрите на повърхностни, интерфейсни и обемни състояния на дефектите и за енергетичните нива на нано-материали и структури. Поради своята многостранност SPV измерванията конкурират абсорбционните, фото-капацитивните и фотопроводимостните измервания в зависимост от свойствата на образеца и експерименталните условия.

SPV измерванията имат редица предимства. Първо и преди всичко, те са безконтактни и безразрушителни. Освен това, могат да се изпълняват както *in-situ*, така и *ex-situ* в широк температурен интервал (от няколко К до няколко стотин К), при различни околни среди (вакуум, въздух или други газове, течности) и при всякаква пространствена разделителна способност, чак до атомната скала. Поради тези си характеристики SPV анализите са атрактивни за фундаментално изучаване на влиянието на различни физични и химични процеси върху свойствата на ПП и в частност върху тяхната повърхностна или интерфейсна електронна структура. Резултатите от това изучаване прогресивно се използват за качествен контрол и

---

<sup>1</sup> Предварително трябва да отбележим, че в текста са използвани някои английски съкращения, които са общоприети в тази област на изследване.

мониторинг на процесите в материалите и структурите, което е изключително важно за информационните и комуникационни технологии.

Чувствителността на SPV измерванията към различни физични явления изисква много прецизна експериментална техника и задълбочен анализ на данните, за да се постигне качествено или количествено извличане на специфичните свойства на дадено явление. В течение на времето в тази посока са положени значителни усилия, които продължават с нестихващ интерес и до наши дни.

Основните етапи в развитието на теорията, експеримента и приложенията на SPV могат да се представят накратко така.

Изучаването на SPV започва от пионерните работи на Brattain и Bardeen в началото на 50<sup>те</sup> години на миналия век [1-3]. Johnson показва, че чрез тази техника може да се измери времето на живот на неосновните носители [4], а Goodman разработва алгоритъм за лесно извличане на тяхната дифузионната дължина [5]. Следващата важна стъпка в развитието на SPV техниката е през 70<sup>те</sup> години, когато Gatos и съавтори поставят началото на така наречената **повърхностна фотоволтаична спектроскопия (Surface Photovoltage Spectroscopy - SPS)**, която почива на измерването и анализа на SPV като функция на енергията (дължината на вълната) на възбуждащата светлина [6]. Те прилагат SPS за характеризиране на повърхностните състояния на III. В последствие (70<sup>те</sup> и 80<sup>те</sup> години на миналия век) богатите възможности на SPS са използвани от Heiland, Luth и Brillson за изучаване на различни повърхностни характеристики на Si, Ge, GaAs, ZnO и др. [7-10]. В края на миналия век SPV изследванията бележат нови моменти с работите на Lagowski и съавтори [11] по SPV топография. Те намират връзка между SPV и концентрацията на тежки метали и повърхностни дефекти, което позволява да се направи карта с тези характеристики на повърхността на III пластина. Това дава силен тласък в развитието на III индустрия. Няколко други групи реализират по-късно SPV микроскопия, като комбинират SPV метода със Scanning Tunneling Microscopy и Atomic Force Microscopy, с което топографията получава микроскопска разделителна способност [12-14].

Голям интерес предизвикват работите на Alonso, Aldao и Hecht по фотоемисия, които показват, че отчитането на SPV ефекта е съществено за коректната интерпретация на фотоемисионните спектри [15-17].

В последните години групите на Kronik и Shapira, на Pollak и др., систематично използват SPS за количествени изследвания на различни поупроводникови интерфейси, многослойни структури [18, 19] и прибори [20-22]. Прилагането на SPS в най-последно

време за характеризиране на III нано-материали и структури разкрива нови хоризонти в развитието на това горещо поле.

Настоящата дисертация е посветена на изследването на актуални и малко изучени аспекти на фотоволтаичните явления и техните приложения в III материали и многослойни структури (включително нано-структури). Разработена е оригинална апаратура за безконтактни и безразрушителни SPV измервания, в която изследваният образец е включен в структура метал-изолатор-полупроводник. Апаратурата позволява измервания в широк спектрален и температурен диапазон. Предложена е нов тип SPS, основаваща се на анализа на спектралното поведение на фазата на SPV сигнала. С помощта на създадената апаратура са определени важни характеристики на съвременни III материали и структури. Чрез компютърни симулации е изучена възможността за контролируема промяна на електронните състояния и оптичните свойства на нано-структури, перспективни за нови SPS експерименти и анализи.



# I. Обща част

## 1. Електронни свойства на полупроводниковата повърхност

### 1.1. Основни теоретични принципи

Повърхността се дефинира като граница на две среди с различни физични свойства. Повърхността между ПП и вакуум или газ най-често се нарича *свободна повърхност* или за по-кратко *повърхност*, а тази между ПП и друго твърдо тяло или течност – *интерфейс*.

Периодичната структура на идеален ПП кристал води до появата на позволени и забранени зони. Прекъсването на тази структура на повърхността на ПП създава електронни състояния, локализирани пространствено на повърхността и с енергии вътре в  $3Z^2$  (а също така и на двоен слой от заряди, известен като *повърхностен дипол*). Тези състояния се наричат *повърхностни състояния* (ПС).

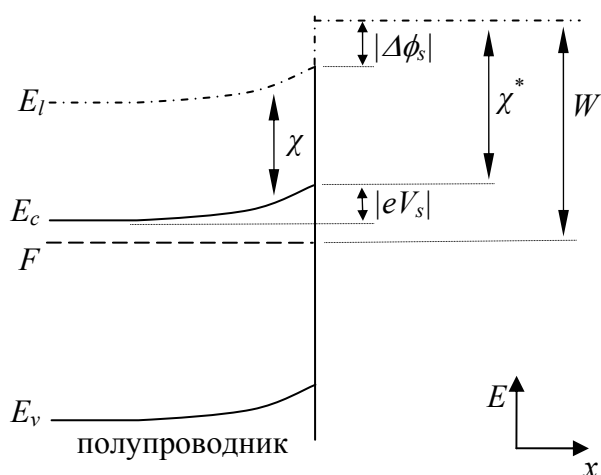
Повърхностните състояния могат да заловят свободни носители и по този начин да предизвикат обмен на заряди между повърхността и обема на ПП до достигане на термодинамично равновесие между тях. При този обмен повърхността на ПП се зарежда положително или отрицателно в зависимост от типа ПС. В близост до нея се индуцира заряд, равен по големина на заряда в ПС и с противоположен знак, стремящ се да екранира полето, създадено от зарядите, заловени в ПС. В тази област, дори при равновесни условия, плътността на свободните носители се различава от равновесната в обема. Освен това, в нея присъства различно от нула електрично поле и потенциалът се различава от потенциала вътре в обема. Тази област е наречена *област на пространствен заряд* (ОПЗ). Дълбочината на проникване на ОПЗ обикновено е  $0.1\mu\text{m}$  и повече, което означава стотици константи на решетката навътре в ПП. По тази причина, електричното поле в ОПЗ може да се разглежда, като макро-поле, чийто макропотенциал модулира микропотенциала, създаден от кристалната решетка. На зонната диаграма тази модулация се изобразява като огъване на енергетичните зони при повърхността на ПП (Фиг. 1.1). Разликата между енергията на свободните носители на повърхността и в обема съответства на потенциална разлика, която се дефинира като *повърхностен потенциал* и се означава с  $V_s$  (Фиг. 1.1).

Друго важно явление, свързано с повърхността, е *повърхностният дипол*. Вълновите функции на електроните, локализирани на повърхността, се разпростират и във

---

<sup>2</sup> Установено е, че понякога енергетията на ПС, може да е в някоя от зоните.

вакуума. По този начин областта извън ПП, точно до повърхността, придобива ефективен отрицателен заряд, а вътре в него - ефективен положителен заряд. Този дипол създава рязък потенциален бариер с атомни размери за напускащите повърхността електрони. На зонната диаграма (Фиг. 1.1) с  $\Delta\phi_s$  е представен ефекта от неговото присъствие. За реалната повърхност повърхностният дипол се определя от допълнителни по-сложни явления, създаващи микроскопични диполни ефекти, като реконструкция на повърхността, отклонения от стехиометрията или адсорбирани атоми. За да се разбере действието на повърхностния дипол се дефинира *локално ниво на вакуума*,  $E_l$ , което представлява енергията на електрона в определена точка, ако той е в покой и е под влиянието единствено на макроскопични потенциали (например този на ОПЗ), но не и под влиянието на кристалния потенциал (определящ зонната структура) (вж. Фиг. 1.1). Така дефинирано, локалното вакуумно ниво следи всички промени на потенциала вътре в образеца. Тогава можем да дефинираме *електронния афинитет*, който представлява енергията, необходима за пренасянето на електрон от зоната на проводимост (ЗП) до локалното ниво на вакуума т.е.  $\chi = E_l - E_c$ , където  $E_c$  е енергията на дъното на ЗП. Така дефинираната величина  $\chi$  се оказва обемна величина, която не отчита повърхностните явления. В действителност, извеждането на електрон от ПП до нивото на вакуума става през повърхността на ПП, поради което се въвежда *ефективен електронен афинитет*  $\chi^*$ , отчитащ действието на повърхностния дипол.



Фиг. 1.1. Схематична зонна диаграма на ПП повърхност във вакуум.  $E_c$  – дъно на зона на проводимост,  $E_v$  – таван на валентна зона,  $F$  – ниво на Ферми и  $E_l$  – локално ниво на вакуума.  $W$  – отделителна работа,  $V_s$  – повърхностен потенциал,  $\chi$  - електронен афинитет,  $\chi^*$  - ефективен електронен афинитет,  $\Delta\phi_s$  – бариера на повърхностния дипол.

Всичко това е илюстрирано в зонната схема на ПП повърхност в равновесие, показана на *Фиг. 1.1*. Както се вижда,  $\chi^*$  се различава от  $\chi$ . На фигурата е означена и *повърхностната отделителна работа*  $W_s$ , дефинирана като разликата между нивото на Ферми,  $F$  и локалното ниво на вакуума на повърхността,  $E_l$ .

## 1.2. Математично описание

Само по себе си разглеждането на повърхност дава възможност математичното описание и анализ на явлението да бъдат едномерени.

Изходна точка за повечето разглеждания на повърхностното фотонапрежение е система от три свързани частни диференциални уравнения, за трите неизвестни функции на пространствената координата и времето: електричният потенциал, плътността на електроните и плътността на дупките. Системата включва уравнението на Поасон и двете уравнения на непрекъснатостта:

$$(1.1) \quad \frac{d}{dx} \left( \varepsilon_s(x) \frac{dV(x)}{dx} \right) = -\rho(x),$$

$$(1.2) \quad \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{e} \frac{dJ_n}{dx} + G_n - R_n,$$

$$(1.3) \quad \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{e} \frac{dJ_p}{dx} + G_p - R_p.$$

Тук  $V$  е електричният потенциал,  $\rho$  е плътността на заряда в ОПЗ,  $\varepsilon_s$  е диелектричната проницаемост на ПП,  $n(p)$  е концентрацията на електроните (дупките),  $J_n(J_p)$  е плътността на тока на електроните(дупките),  $G_n(G_p)$  е пълната генерация на електроните(дупките) в единица обем,  $R_n(R_p)$  е пълната рекомбинация на електроните(дупките) в единица обем и  $e$  е абсолютната стойност на заряда на електрона. Обикновено токовете се изразяват в дифузионно-дрейфово приближение:

$$(1.4) \quad J_n = -e\mu_n n \frac{dV}{dx} + eD_n \frac{dn}{dx},$$

$$(1.5) \quad J_p = -e\mu_p p \frac{dV}{dx} - eD_p \frac{dp}{dx},$$

където  $\mu_n(\mu_p)$  е подвижността на електроните(дупките), а  $D_n(D_p)$  е коефициентът на дифузия на електроните(дупките). Първият член в (1.4) и (1.5) е дрейфовата компонента, а вторият дифузионната компонента на тока. Могат да бъдат отчетени

допълнителни явления, чрез добавяне на още членове в (1.4) и (1.5) (като например тунелиране).

В случая на неизроден ПП в термодинамично равновесие концентрацията на свободните носители се дава с разпределението на Болцман:

$$(1.6) \quad n(V_2) = n(V_1) \exp\left[\frac{e(V_2 - V_1)}{kT}\right],$$
$$p(V_2) = p(V_1) \exp\left[\frac{-e(V_2 - V_1)}{kT}\right],$$

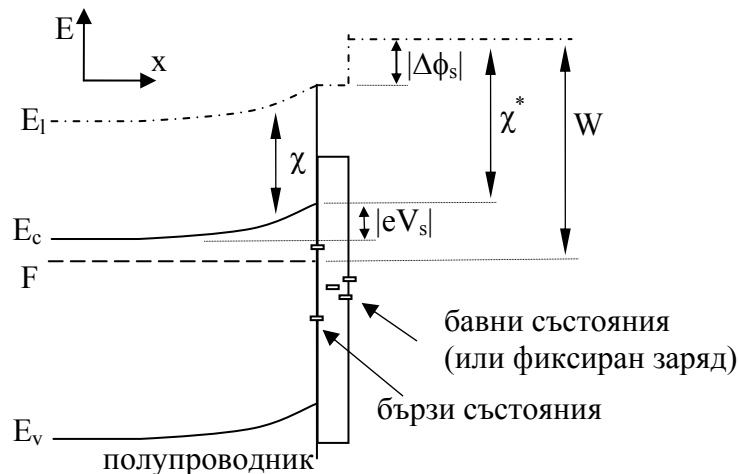
което дава възможност да се решава само уравнението на Поасон. В неравновесния случай трябва да се включат и уравненията на непрекъснатостта, при което разпределението на Болцман вече не е валидно. В приближение на “плоски квази-нива на Ферми” обаче, при което се приемат някои опростяващи предположения за неравновесната система, горните изрази остават валидни, и се наричат “квази-релации на Болцман” [3, 23]. В този частен случай на система в неравновесие, също може да се решава само уравнението на Поасон.

Системата (1.1)-(1.3) може да се пресметне аналитично само в ограничен брой случаи. В общия случай тя се пресмята числено.

### 1.3. Повърхностни и интерфейсни състояния

Освен с нарушаване на симетрията на кристалната решетка, образуването на ПС се обяснява и с допълнителни, по-сложни явления. ПС, свързани с нарушаването на симетрията на кристалната решетка, се обясняват с така наречените “висящи връзки” и условно се наричат *собствени състояния*, а ПС, свързани с по-сложни явления на повърхността, като адсорбирани атоми, молекули или йони от обкръжаващата среда, както и структурни дефекти условно се наричат *несобствени състояния*. Тези явления дават повод да се заключи, че реалната ПП повърхност се явява преходен слой между ПП и вакуум или газ.

Физичните и химични свойства на повърхността до голяма степен зависят от начина и на получаване. За Si и Ge повърхности например е известно, че след ецване на повърхността (основаващо се на HNO<sub>3</sub> и HF) и излагане на въздух, се образува преходен слой, дебел 10-30 Å, като образувалият се слой е окис, с адсорбирани върху него газове и мазнини от въздуха [24].



Фиг. 1.2. Схематична зонна диаграма на ПП повърхност, с илюстрирани бързи и бавни повърхностни състояния. Означенията са както на Фиг. 1.1.

ПС на тези материали са класифицирани в зависимост от времето, за което могат да се зареждат/разреждат. При времена микросекунди и по-малки те се наричат *бързи състояния*, които са локализиращи на границата на преходния слой (в случая окис) с ПП. При времена секунди и повече те се наричат *бавни състояния*, които обикновено са локализиращи в окисния слой и на повърхността му. Последните се свързват с адсорбирани чужди атоми [24]. Тъй като при някои измервания се работи с бързопроменящи се въздействия, *бавните състояния* не могат да променят заряда си, поради което зарядът в тях се нарича *фиксиран заряд*. В зависимост от големината си, фиксираният заряд може да оказва съществено влияние върху формирането на ОПЗ в близост до повърхността на ПП.

Трябва да отбележим, че ПС могат да възникнат не само върху свободната повърхност на кристала, но и на всеки интерфейс между две фази, както и въобще при всеки дефект с двумерно естество, като в този случай те се наричат *интерфейсни състояния*. Съгласно дефиницията на несобствените състояния може да се приеме че причината за възникване на интерфейсни състояния са несобствените дефекти.

Принципното описание и пресмятане характеристиките на ПС е крайно трудна задача, но от гледна точка на практиката са приети набор от параметри, които могат да бъдат измерени и които могат да опишат електричните и оптични характеристики на ПС.

Тези параметри са:  $N_t$  - плътност на ПС (брой състояния на единица площ);  $n_t(p_t)$  - концентрация на електроните (дупките) в ПС (брой носители на единица площ), като

$n_t + p_t = N_t$ ;  $E_t$  - енергия на ПС. Те са свързани със статистиката на Ферми-Дирак, а именно:

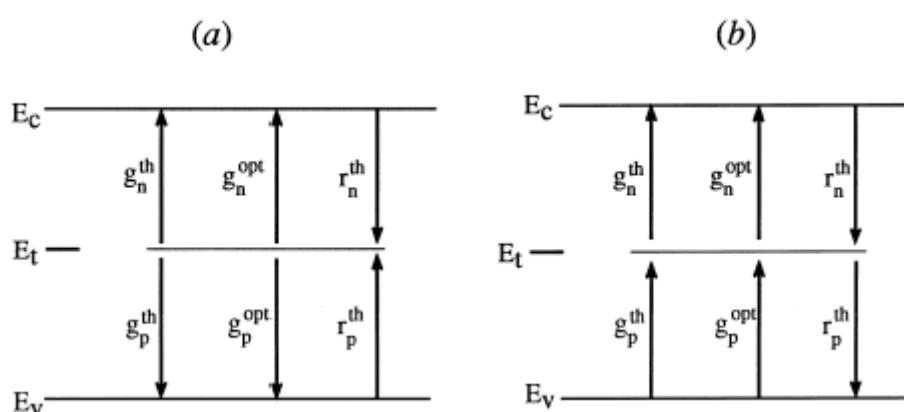
$$(1.7) \quad n_t = f_t N_t = \frac{1}{1 + g_t \exp[(E_t - F)/kT]} N_t,$$

$$p_t = f_{pt} N_t = \frac{1}{1 + g_t^{-1} \exp[(F - E_t)/kT]} N_t,$$

където  $g_t$  е фактор на израждане на ПС,  $k$  е константата на Болцман и  $T$  е температурата на кристалната решетка. С  $f_t(E_t)$  е означена функцията, определяща вероятността електрон да заеме ПС с енергия  $E_t$ . Функцията, определяща вероятността дупка да заеме ПС с енергия  $E_t$ , се дава с израза  $f_{pt}(E_t) = 1 - f_t(E_t)$ . Статистиката на Ферми-Дирак може да се прилага при условие, че разглежданата система е в равновесие.

Динамичните характеристики на ПС, които представят скоростите на обмен на носители с обемните зони, обикновено се описват със статистиката на Шокли-Рид-Хол [25], която се използва, когато системата е извън равновесие.

Възможните преходи на електрони и дупки от и към ПС са показани на *Фиг. 1.3*. Поради термичното възбуждане, електрони могат бъдат възбудени от ПС в ЗП със скорост  $g_n^{th}$ , на свой ред електрони от ЗП могат да се заловят в ПС със скорост  $r_n^{th}$ . Ако ПП е осветен, погълнатите фотони могат да възбудят електрон от ПС в ЗП със скорост  $g_p^{opt}$ .



*Фиг. 1.3.* Скорости на залавяне и възбуждане на носители от повърхностно ниво с енергия  $E_t$ . Стрелките показват съответния процес – възбуждане или залавяне: а) смесено представяне (за електрони и дупки), б) електронно представяне.

Всички скорости са за единица площ, т.е. имат размерност  $s^{-1}cm^{-2}$ . Напълно аналогични изрази могат да се запишат за преходи между ПС и валентната зона (ВЗ). Всичките описани преходи могат да се запишат с по-фундаментални величини.

Скоростта на електронно термично възбуждане е пропорционална на концентрацията на електроните в ПС и на празните състояния в ЗП. Ако ПП е неизроден, повечето състояния в ЗП са празни, т.е. може да се приеме, че термичното възбуждане не зависи от тях и тогава:

$$(1.8) \quad g_n^{th} = e_n n_t,$$

където коефициентът на пропорционалност,  $e_n$ , е коефициентът за емисия на електроните от ПС.

Скоростта на оптично възбуждане е пропорционална на  $n_t$  и на падащия фотонен поток,  $I$ :

$$(1.9) \quad g_n^{opt} = \sigma_n^{opt} I n_t,$$

където коефициентът на пропорционалност,  $\sigma_n^{opt}$ , е оптичното напречно сечение на ПС за залавяне на фотони.

Скоростта за залавяне на електроните зависи от концентрацията на електроните в ЗП при повърхността на ПП,  $n_s$  и от концентрацията на празните ПС,  $p_t$ :

$$(1.10) \quad r_n^{th} = c_n n_s p_t,$$

където коефициентът на пропорционалност,  $c_n$ , е коефициентът за залавяне на електроните от ПС. При отсъствие на оптично възбуждане, пълната скорост за залавяне съответно на електрони и дупки, се дефинира като:

$$r_n = r_n^{th} - g_n^{th}, \quad r_p = r_p^{th} - g_p^{th}.$$

Като се използва условието за термодинамично равновесие  $r_n = 0$ , може да се покаже, че между коефициентите  $c_n$  и  $e_n$  съществува следната връзка:

$$(1.11) \quad e_n = c_n n_l,$$

където  $n_l$  е факторът на Шокли-Рид-Хол (ШРХ) и има смисъл на концентрация на носителите в ЗП при положение, че нивото на Ферми съвпада с енергията на ПС,  $E_l$ . Като се използва статистиката на Болцман, подходяща за неизродени материали, може да се покаже, че:

$$(1.12) \quad n_1 = N_c \exp\left[\frac{E_t - E_c}{kT}\right],$$

$$p_1 = N_v \exp\left[\frac{E_v - E_t}{kT}\right],$$

където  $N_c(N_v)$  е ефективната плътност на състоянията в ЗП (ВЗ). По-нататък може да се покаже, че  $c_n$  може да се представи в следния вид [26]:

$$(1.13) \quad c_n = k_n v_n,$$

където  $k_n$  е термичното напречно сечение на ПС за залавяне на електрони с размерност на площ, а  $v_n$  е средната термична скорост на електроните. Чрез представения модел интересните за практиката характеристики на ПС могат да се опишат чрез шест параметъра: плътност на ПС -  $N_t$ , енергия на ПС -  $E_t$ , термично напречно сечение за залавяне на електрони(дупки) -  $k_n(k_p)$  и оптично напречно сечение за електрони(дупки) -  $\sigma_n^{opt}(\sigma_p^{opt})$ .

Едно важно приложение на статистиката на ШРХ е определянето на пълната стационарна рекомбинация, дължаща се на ПС в ЗЗ. В стационарно състояние скоростта на рекомбинация на електроните и дупките трябва да е постоянна във времето. Същото условие може да се изкаже и така: пълната скорост на залавяне на електрони трябва да е равна на пълната скорост на залавяне на дупки, т.е.  $r_n = r_p \neq 0$ .

От това условие се получава следният израз за  $f_t$ :

$$(1.14) \quad f_t = \frac{c_n n_s + c_p p_1}{c_n (n_s + n_1) + c_p (p_s + p_1)}.$$

Стационарната рекомбинация  $R = r_n^{th} - g_n^{th} = c_n n_s p_t - c_n n_t n_1$  се дава с изказа:

$$(1.15) \quad R_s = \frac{n_s p_s - n_i^2}{\frac{1}{c_n N_t} (p_s + p_1) + \frac{1}{c_p N_t} (n_s + n_1)},$$

който има размерност  $cm^{-2}s^{-1}$ .

За частния случай на несобствен n-тип ПП и ниско ниво на инжекция стационарната повърхностна рекомбинация добива вида:

$$(1.16) \quad R_s = \delta n_s,$$



където  $c_n N_i (c_p N_i)$  е означено със  $s_n (s_p)$ , което има размерност на скорост и се нарича **скорост на повърхностна рекомбинация на неосновните носители**.

В действителност ШРХ статистиката е изведена за пръв път за обемнен дефект [25], който може да създаде състояние в ЗЗ и да служи като рекомбинационен център. Така за стационарната обемна рекомбинация  $R_b$ , с размерност  $cm^{-3}s^{-1}$ , може да се получи аналогичен израз, ако  $n_s$  и  $p_s$  в (1.1) просто се заместят с обемните концентрации  $n$  и  $p$ , а повърхностната плътност на състояния  $N_i$  с размерност  $cm^{-2}$  се замени с обемната, с размерност  $cm^{-3}$ .

Аналогично за частния случай на несобствен n-тип ПП и ниско ниво на инжекция стационарната рекомбинация добива вида:

$$(1.17) \quad R_b = \frac{\delta n}{\tau_n},$$

където  $1/c_n N_i (1/c_p N_i)$  е означено с  $\tau_n (\tau_p)$ , което има размерност на време и се нарича *време на живот на неосновните носители*. Трябва да се отбележи, че дефинираните по този начин величини  $\tau_n, \tau_p, s_n, s_p$  са свързани с условията за несобствен ПП и ниско ниво на инжекция. При други условия тези величини трябва да се дефинират различно.

В зависимост от вида на ПС, дискретно или непрекъснато разпределени в ЗЗ, зарядът захванат в тях, се дава с изразите:

$Q_i = e(N_i - n_i)$ , за едно донорно състояние и с  $Q_i = -en_i$  за едно акцепторно състояние.

За повече на брой ПС, изразите могат да се обобщат, както следва:

$$Q_i = e \left[ \sum_d (N_i^d - n_i^d) - \sum_a n_i^a \right], \text{ за дискретни състояния}$$

и

$$Q_i = e \left[ \int_d (N_i^d(E) - n_i^d(E)) dE - \int_a n_i^a(E) dE \right], \text{ за непрекъснато разпределени състояния.}$$

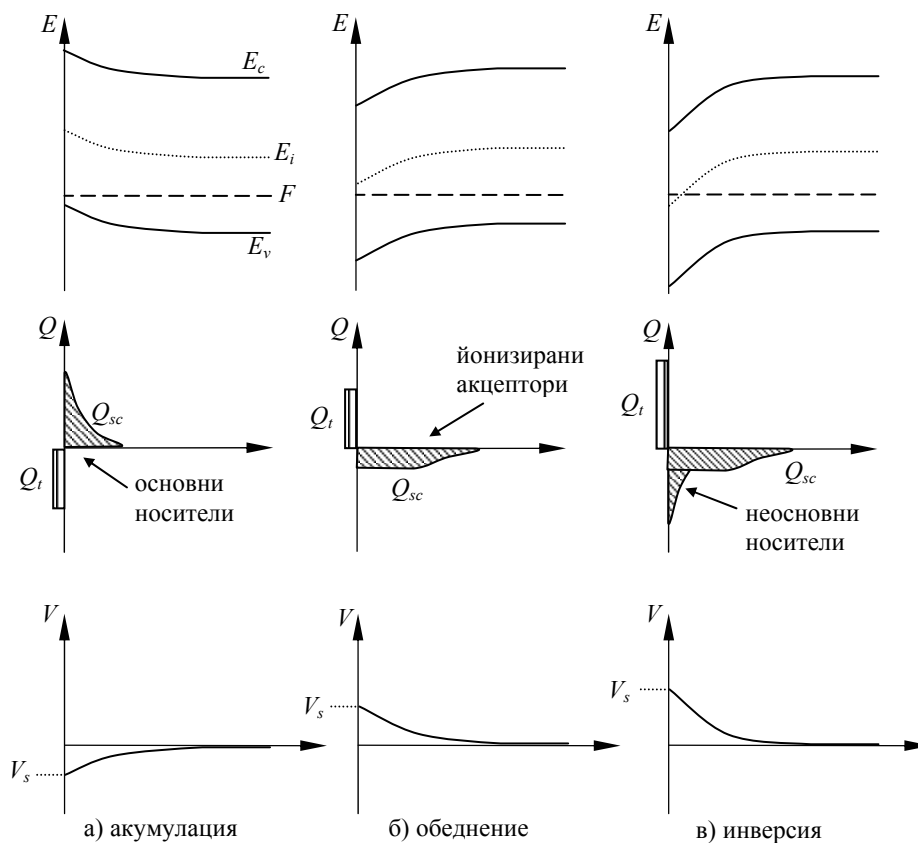
Индексите  $d$  и  $a$  се отнасят съответно за донорните и акцепторните състояния.

#### 1.4. Приповърхностни и интерфейсни области на пространствен заряд

Освен електричното полето от ПС, други причини за образуване на ОПЗ може да са: присъствието на външно електрично поле или контакт с друго твърдо тяло. При втория случай се приема, че двете тела са с различна отделителна работа. Тогава, електрони от тялото с по-малка отделителна работа, ще дифундират в тялото с по-голяма, а в

обратната посока ще дифундират дупки до достигане на детайлно равновесие. Така се формира ОПЗ и от двете страни на интерфейса.

Както беше показано в точка 1.1, ОПЗ е област, разположена непосредствено до повърхността (или интерфейса), в която концентрацията на основните носители се различава от тази в обема, и в която област имаме различно от нула електрично поле. Възможни са три вида ОПЗ: акумулирана, обедненена и инверсна, като може да се каже също, че повърхността се намира в режим съответно на: акумулация, обеднение и инверсия. На *Фиг. 1.4* са представени трите режима на ОПЗ за p-тип ПП. За n-тип ПП ситуацията е аналогична. Следват дефинициите на различните режими на повърхността.



*Фиг. 1.4. Различни режими на ПП повърхност за p-тип ПП: (а) акумулация, (б) обеднение и (в) инверсия. За всеки режим са дадени зонната диаграма на повърхността, зарядът в ПС ( $Q_t$ ) и в ОПЗ ( $Q_{sc}$ ) и разпределението на потенциала  $V$ , в близост до повърхността ( $V_s$  – повърхностен потенциал).*

В режим на акумулация (*Фиг. 1.4а*) концентрацията на основните носители в ОПЗ е по-голяма от равновесната концентрация на основните носители в обема, а тази на неосновните носители в ОПЗ е по-малка от равновесната концентрация на неосновните

носители в обема. В режим на *обеднение* (Фиг. 1.4б) концентрацията на основните носители в ОПЗ е по-малка от равновесната концентрация на основните носители в обема и по-голяма от равновесната концентрация на неосновните носители в обема, а концентрацията на неосновните носители в ОПЗ е по-голяма от равновесната концентрация на неосновните носители в обема и по-малка от равновесната концентрация на основните носители в обема. В режим на *инверсия* (Фиг. 1.4в) концентрацията на основните носители в ОПЗ е по-малка от равновесната концентрация на неосновните носители в обема, а концентрацията на неосновните носители в ОПЗ е по-голяма от равновесната концентрация на основните носители в обема. При всички режими на повърхността зарядът в ОПЗ ( $Q_{sc}$ ) се формира от сумата на неравновесните основни и неосновни носители и от заряда в йонизираните донори (на Фиг. 1.4 акцептори).

В акумулация основен принос при формирането на заряда в ОПЗ имат привлечените основни и отблъснатите неосновни носители. При обеднение, поради отблъскване на основните носители, най-голям принос имат некомпенсираните йонизирани акцептори, а при инверсия в допълнение към заряда в некомпенсираните йонизирани акцептори се добавя и зарядът на привлечените неосновни носители.

За пример ще разгледаме обеднена ОПЗ в p-тип ПП (Фиг. 1.4б). Това е област, в която основните носители (дупки) са заловени в ПС. Така в близост до повърхността те се отблъскват от положителния заряд в ПС, поради което тяхната концентрация става по-малка, отколкото в обема, но е по-голяма от концентрацията на неосновните носители.

При изтеглянето на дупките навътре в обема, остава отрицателен некомпенсиран заряд на йонизираните акцептори, който да екранира полето от заряда на ПС. Разбира се, неосновните носители увеличават концентрацията си в близост до повърхността, но въпреки това, тяхната концентрация е все още малка в сравнение с тази на неподвижните заредени акцепторни йони. По тази причина зарядът в ОПЗ има профила, показан на Фиг. 1.4б. Положителният заряд в ПС създава такова поле в ОПЗ, че енергията на електроните да намалява в ОПЗ. Това в зонната диаграма се вижда като огъване на зоните надолу. Трябва да се отбележи, че по дефиниция крайт на зоната лежи толкова по-ниско, колкото по-висок е електричният потенциал  $V_s$ , така че  $V_s > 0$  отговаря на огъване на зоните надолу.

## 2. Повърхностно фотонапрежение

Величината **повърхностно фотонапрежение** ( $\Delta V_s$ ) се дефинира като оптично предизвикана промяна в повърхностния потенциал на образеца:

$$(2.1) \quad \Delta V_s = V_s - V_{s0},$$

където  $V_{s0}$  е повърхностният потенциал на тъмно, а  $V_s$  е повърхностният потенциал при осветяване. То е резултат от фотогенерацията на добавъчни носители и от тяхното пространствено разделяне след това.

Ще се концентрираме върху SPV, предизвикано на повърхността на ПП образец със заземен заден омов контакт. При отсъствие на външно поле, законът за запазване на заряда,  $Q_t + Q_{sc}=0$ , ( $Q_t$  - заряд в ПС) трябва да бъде валиден дори при наличието на светлина. Въпреки това, при осветяване и двата заряда могат да се променят поотделно в доста широки граници. Абсорбираните фотони създават двойки електрон-дупка чрез преходи зона-зона, доминиращ механизъм при над-33 осветяване ( $h\nu \geq E_g$ ,  $E_g$  - ширина на 33), или освобождават заловени носители чрез преходи уловка-зона, доминиращ механизъм при под-33 осветяване ( $h\nu < E_g$ ). Поради електричното поле в ОПЗ значително количество заряд може да се обмени между повърхността и обема на ПП. Тъй като разпределението на заряда и на потенциала са взаимосвързани чрез уравнението на Поасон и уравненията на непрекъснатостта, то и разпределението на потенциала се променя в близост до повърхността, а оттук се променя и повърхностният потенциал. Важно е да се отбележи, че SPV възниква единствено, ако генерацията на носители е последвана от преразпределение на заряда. Детайлният анализ на SPV зависи от типа на възбуждането на носителите, над- или под- 33. По тази причина ще разгледаме и двата механизма поотделно. Обикновено извън ОПЗ няма сила, осигуряваща преразпределението на носителите и затова обемът си остава квазинеутрален. Единственото изключение е ефектът на Дембер, който се състои в появата на поле в ПП при много слабо огъване на зоните на повърхността му и при над-33 генерация на свободни носители. Този ефект се дължи на различните подвижности на електроните и дупките, които дифундират с различна скорост към вътрешността на ПП. Дифузията е породена от градиента на концентрацията на носителите, които при силна абсорбция могат да бъдат генерирани само в близост до повърхността. Пример за ПП със слабо огъване на зоните на повърхността и при който ефектът на Дембер може да бъде значителен, е полуизолиращият GaAs, при който нивото на Ферми на повърхността е фиксирано около средата на 33 заради голямата

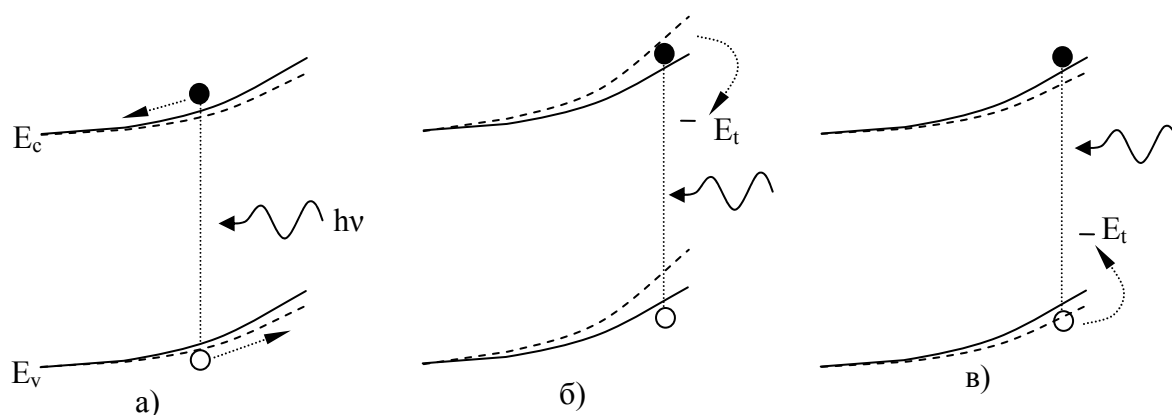
концентрация на дефекти [27]. В повечето случаи обаче Дембер-ефектът е пренебрежимо малък [28] и отгук нататък ние няма да се спираме върху него.

## 2.1. Механизми на генерация на SPV

Механизмът на генерация на SPV зависи от това, дали енергията на падащата светлина е по-голяма (над-ЗЗ) или по-малка (под-ЗЗ) от ширината на ЗЗ на ПП, т.е. от доминиращия механизъм за възбуждане на носители. По-долу са описани механизмите за n-тип ПП с обединена повърхност. За p-тип лесно могат да се съобразят по-аналогия.

### 2.1.1. Осветяване над-забранената зона

На *Фиг. 2.1(a)* е показана генерацията на електрони и дупки, при енергия на фотоните, по-голяма от ширината на ЗЗ. Полето на ОПЗ отблъсква генерираните електрони от повърхността и привлича дупките. Така се намалява плътността на заловените на повърхността електрони и съответно намалява огъването на зоните. На *Фиг. 2.1(б)* и *Фиг. 2.1(в)* е представен механизъм, при който или електрони или дупки преференциално се залавят в ПС. Това води до съответното зареждане на повърхността и промяна на  $V_s$ .



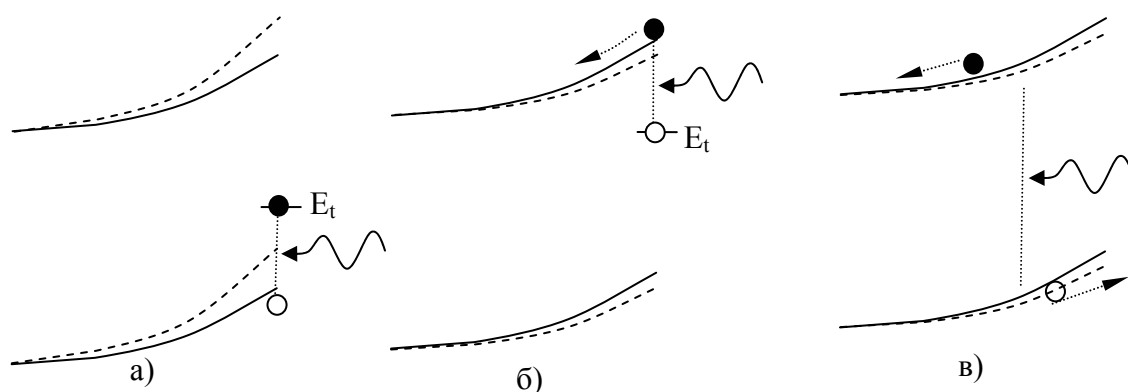
*Фиг. 2.1. Схематична зонна диаграма на ОПЗ на обединена n-тип ПП повърхност при различни механизми на генерация на SPV, при осветяване над-ЗЗ: (а) разделяне на носителите под действие на електричното поле; (б) преференциално залавяне на електрони в ПС; (в) преференциално залавяне на дупки в ПС. На всички диаграми плътните и прекъснати линии обозначават положението на зоните съответно преди и след осветяване [29].*

Обикновено при обемни материали този механизъм се наблюдава само, ако равновесното огъване на зоните е относително слабо. При поликристални материали

неговото значение нараства с намаляване на размера на зърната, заради увеличаване на отношението повърхност/обем.

### 2.1.2. Осветяване под-забранената зона

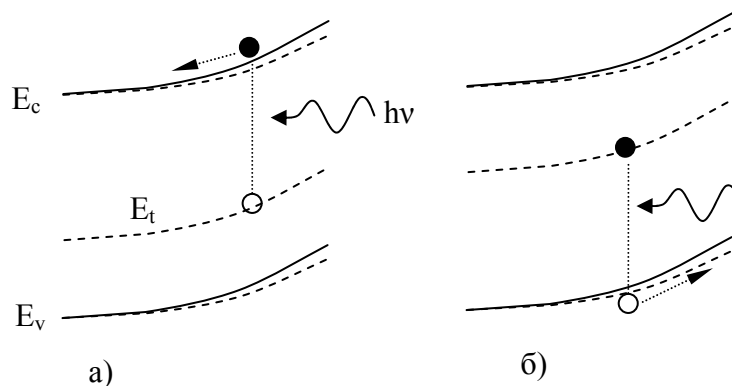
При осветяване с енергия, по-малка от ширината на ЗЗ, най-общият механизъм на SPV генерация е директната промяна на повърхностния заряд (следователно и на  $V_s$ ) чрез възбуждане на заловените в ПС носители (Фиг. 2.2а). Фотоните с енергия  $h\nu > E_c - E_t$  водят до преходи на електрони от ПС в ЗП, където те бързо биват отблъснати в обема от полето на повърхността. Така се намалява повърхностният отрицателен заряд и огъването на зоните. Точно обратното става при енергия на фотоните  $h\nu > E_t - E_v$ . Тогава електрони от ВЗ се залавят от ПС, повишавайки отрицателния заряд на повърхността и огъването на зоните (Фиг. 2.2б). Това съответства на преход на дупка от ПС във ВЗ и за да се наблюдава SPV, дупката трябва да се пренесе в обема посредством дифузия или да рекомбинира с електрон от ЗП.



Фиг. 2.2. Схематични зонни диаграми на ОПЗ на обеднена n-тип ПП повърхност при различни механизми на генерация на SPV, при осветяване под-ЗЗ: (а) възбуждане на електрони, заловени в ПС; (б) възбуждане на дупки, заловени в ПС; (в) възникване на Franz-Keldysh ефект. На всички диаграми плътните и прекъснати линии обозначават положението на зоните съответно преди и след осветяване [29].

Трябва да споменем също така и ефекта на Franz-Keldysh (Фиг. 2.2в), който представлява тунелен преход зона-зона в силно електрично поле. В случая се поглъща фотон с енергия близка до  $E_g$  в ОПЗ, където електричното поле е достатъчно за подобен преход.

Освен ПС, осветяване под-ЗЗ може да възбуди и обемни състояния намиращи се в ЗЗ. В този случай обаче последващото разпределение на зарядите е такова, че огъването на зоните винаги намалява (Фиг. 2.3а и б).



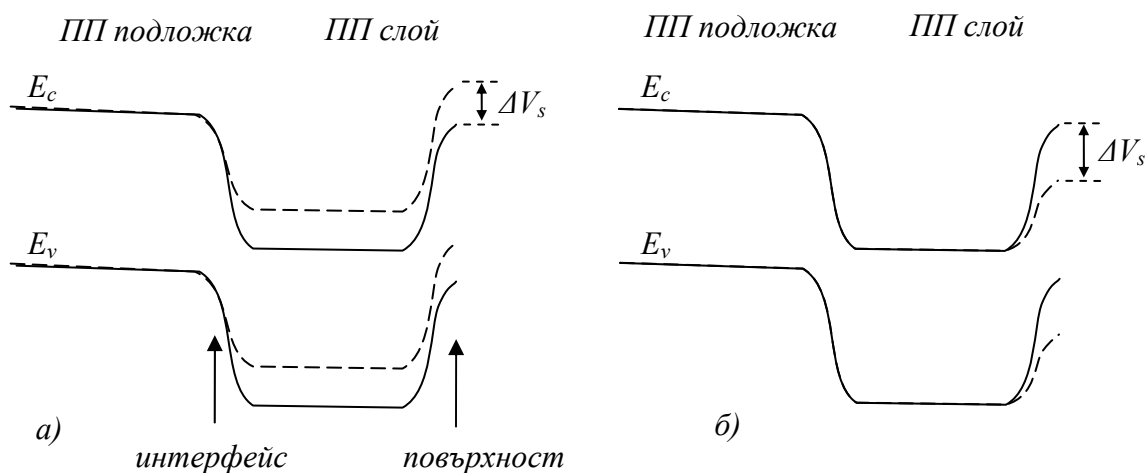
Фиг. 2.3. Схематични зонни диаграми на ОПЗ на обеднена *p*-тип ПП повърхност при различни механизми на възбуждане на SPV, при осветяване под-ЗЗ с участие на обемно ниво: (а) възбуждане на заловени в обемно състояние електрони; (б) възбуждане на заловени в обемно състояние дупки. На всички диаграми плътните и прекъснати линии обозначават положението на зоните съответно преди и след осветяване [29].

Трябва да отбележим, че всички преходи в различните механизми на генерация на SPV стават на фона на термични преходи и следователно значението на ефекта се усилва при понижаване на температурата, независимо от това, дали енергията на фотоните е по-малка или по-голяма от  $E_g$ . От друга страна, термичните преходи зависят и от ширината на ЗЗ и затова при една и съща температура SPV е по-лесно наблюдаемо за ПП с по-голяма  $E_g$ .

## 2.2. Чувствителност към дълбоки интерфейси

На пръв поглед дълбоките интерфейси не могат да се отразят на измервания SPV сигнал, заради междинните квазинеутрални области. Това обаче не е така. За пример ще използваме ПП слой, израснат върху ПП подложка, евентуално с различни физични параметри. На Фиг. 2.4 е представена типичната зонна диаграма на такава структура на тъмно и при осветяване. Съществуват две ОПЗ (без да се отчита задния контакт с обемния материал, който ще считаме за Омов): на интерфейса (между подложката и

слоя) и на свободната повърхност (между слоя и околната среда). От фигурата ясно се вижда, че всяка заредена област води до промяна на SPV сигнала, защото потенциалът на свободната повърхност зависи от всяка област, независимо колко надълбоко е тя, понеже зоните са свързани последователно.



Фиг. 2.4. Типична зонна диаграма на структура от подложка и тънък слой, нанесен върху нея. Плътната крива показва случая преди, а пунктирна крива след осветяване. Показани са: (а) случай на доминиращ интерфейс и (б) случай на доминираща повърхност, при формирането на SPV сигнала [29].

Следователно, чувствителността на SPV към определена ОПЗ в ПП зависи от абсорбционната му дължина и/или от дифузионната дължина на носителите. Независимо от това, дали носителите достигат ОПЗ чрез дифузия или се генерират в околността ѝ чрез зона-зона или чрез ПС-зона преходи, SPV отразява промяната на потенциала в тази ОПЗ. Показано е, как и двата интерфейса участват във формирането на сигнала, като в първия случай (Фиг. 2.4а) доминира огъването на зоните от дълбокия интерфейс, а във втория (Фиг. 2.4б), от повърхността.

Трябва да отбележим, че в SPV експериментално измерваната величина е абсолютно повърхностна величина и в резултат на това техниката е изключително чувствителна към ПС. Това обаче не означава, че SPV техниката е чувствителна само към повърхността. В действителност тя е чувствителна към цялата ОПЗ (чрез абсорбция над- или под- ЗЗ), към квази-неутралния обем (чрез Дембер ефекта) и дори към дълбоките интерфейси, без значение къде се намират (важното е да достигат до тях



свободни носители). Следователно, чрез подходящ дизайн и анализ SPV техниката може да се пригоди за изследване и на ПП обемни и интефейсни характеристики.

### 3. SPV методи и апаратура

Измерването на SPV сигнала не е тривиално, защото самият повърхностен потенциал е вграден, а не външен за образеца, т.е. той не се проявява като разлика в нивото на Ферми на двата края на образеца и следователно не може да се измери само с волтметър. Освен това, поставянето на какъвто и да е контакт ще наруши всяка свободна повърхност и ще промени характеристиките ѝ. За това са създадени множество техники за измерването на повърхностния потенциал (или поне на неговата промяна), без да е необходимо поставянето на директен електричен контакт.

#### 3.1. Метод на Келвин

Методът на Келвин позволява да се намери промяната в повърхностния потенциал (т.е. SPV) чрез измерване на промяната в отделителната работа на изследвания образец. Промяната в отделителната работа се измерва като промяна в **контактната потенциална разлика (Contact Potential Difference - CPD)** на два образеца на светло и на тъмно, като отделителната работа на единия електрод не зависи от осветяването.

От *Фиг. 1.1* се вижда, че отделителната работа на повърхността на ПП може да се представи като:

$$(3.1) \quad W_s = (E_c - F) + \chi + |\Delta\phi_s| + |eV_s|.$$

Понеже повърхностният дипол  $\Delta\phi$  е нечувствителен към осветяване (освен ако не протичат фотохимични реакции), всяка промяна в огъването на зоните  $eV_s$  води до равна по големина промяна в отделителната работа на повърхността  $W_s$ . Следователно, измервайки промяната на  $W_s$  ние мерим точно промяната на  $eV_s$ :

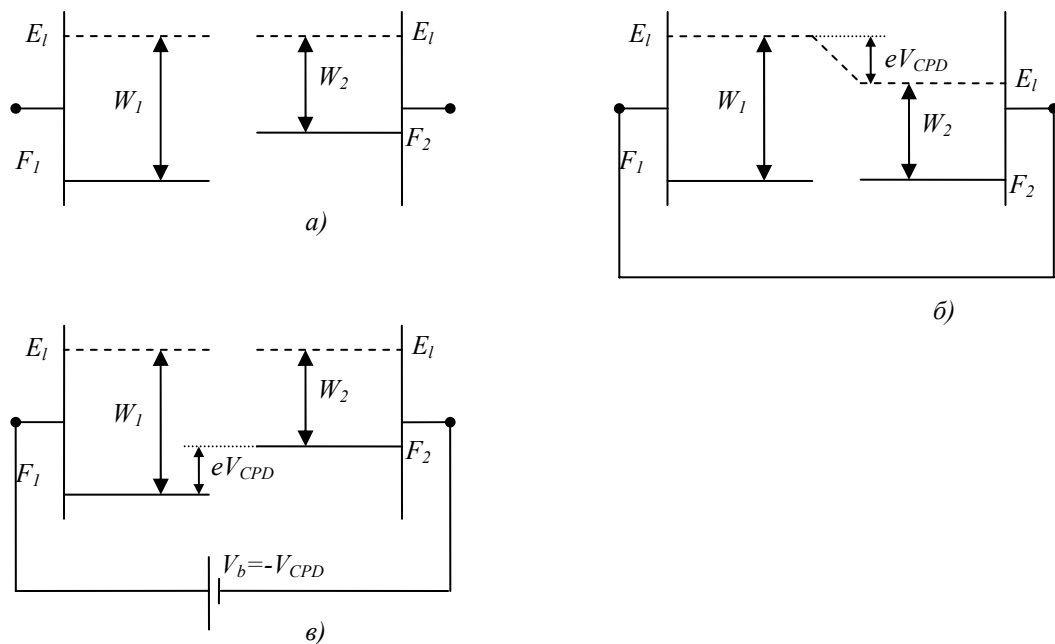
$$(3.2) \quad \Delta W_s = -e\Delta V_s.$$

Една от най-старите техники за измерване на разликата в отделителните работи на два образеца е формирането на плосък кондензатор от тях. За простота това е демонстрирано за два метала на *Фиг. 3.1*. Преди да свържем двете плочи (*Фиг. 3.1(a)*) те са електрически неутрални (полето между тях е нула) и локалните им вакуумни нива съвпадат. При свързване на късо (*Фиг. 3.1(б)*), протича отрицателен заряд от метала с по-малка към този с по-голяма отделителна работа до изравняване на Ферми нивата.

Както при всеки плосък кондензатор този заряд води до появата на поле между плочите и съответен спад на локалното ниво на вакуума в междината. Разликата в потенциалната енергия на двата електрода е точно равна на разликата в отделителните работи на двата метала, наречена още контактна потенциална разлика, а съответната потенциална разлика е  $V_{CPD}$ .

$$(3.3) \quad CPD = -eV_{CPD},$$

където  $CPD$  е в  $J$ , а  $V_{CPD}$  във  $V$ .



Фиг. 3.1. Схематична зонна диаграма на плоскопаралелен кондензатор с електроди от два различни метала: (а) отворена верига; (б) свързан на късо; (в) свързан през постоянен източник на напрежение, компенсиращ контактната потенциална разлика[29].

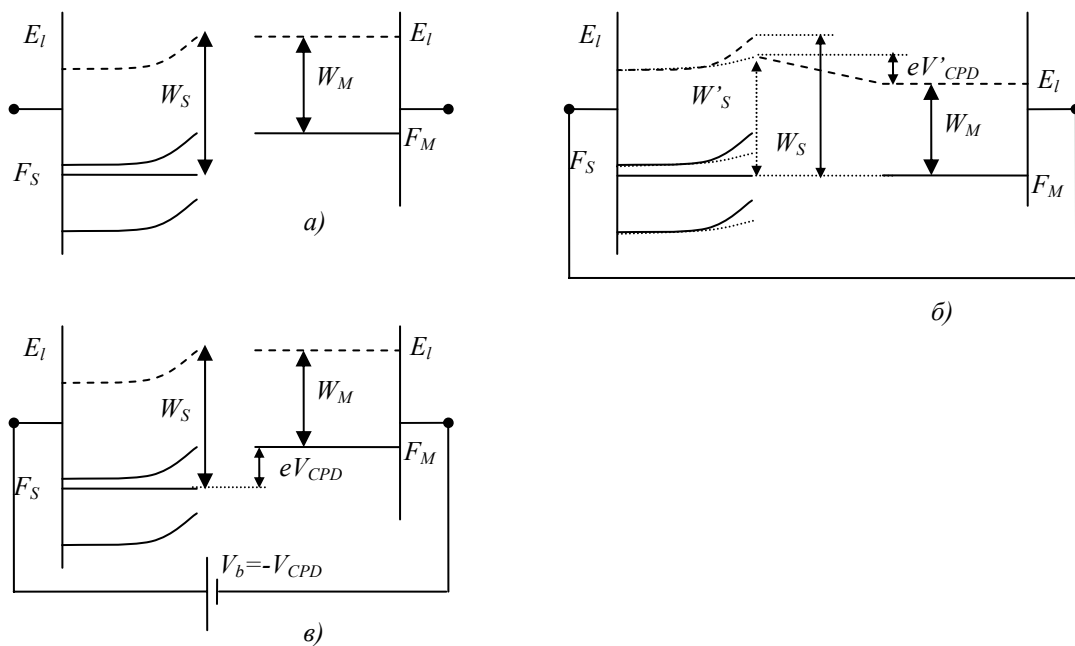
Тъй като потенциалната разлика не може да се измери просто чрез свързване на волтметър към двата електрода, лорд Келвин предлага  $CPD$  да се измерва посредством нулев метод, т.е. чрез прилагане на външно постоянно напрежение  $V_b$  към кондензатора, точно компенсиращо  $V_{CPD}$  ( $V_b = -V_{CPD}$ ) [30]. Тогава разликата между Ферми нивата ще е пак  $-eV_{CPD}$ , както и преди свързването на плочите. Няма никакъв пренос на заряди и следователно кондензаторът е незареден. За определянето на  $V_{CPD}$  е необходимо определяне на напрежението  $V_b$ , нужно за разреждането на кондензатора,

без да е необходимо да са известни, нито заряда, нито капацитетът му (Фиг. 3.1(в)). Ако CPD изразим в електронволти ( $eV$ ), от (3.3) получаваме:

$$(3.4) \quad CPD = -V_{CPD},$$

където CPD е в  $eV$ , а  $V_{CPD}$  във  $V$ . Така измереното  $V_b = CPD$ , където  $V_b$  е във  $V$  а CPD в  $eV$ .

Ако единият електрод на плоскопаралелния кондензатор обаче е ПП, то ситуацията се различава малко (Фиг. 3.2). Преди омовата връзка между металния и ПП електроди, те са електрически неутрални, а локалното вакуумно ниво на повърхността на ПП и това на метала съвпадат. Както в случая с два метални електрода и тук след осъществяването на омова връзка започва пренос на електрони от материала с по-малка  $W_M$  (в случая метала) към материала с по-голяма  $W_S$  (в случая ПП), който продължава до изравняване на Ферми нивата .



Фиг. 3.2. Схематична зонна диаграма на плоскопаралелен кондензатор с ПП електрод(ляв) и метален електрод (десен): (а) отворена верига; (б) свързан на късо; (в) свързан през постоянен източник на напрежение, компенсиращ контактната потенциална разлика[29].

Различното в този случай на метален и ПП електроди е, че ако разстоянието между електродите е съизмеримо с ОПЗ на ПП, то зарядът в металния електрод може да промени огъването на зоните на ПП. Оттук ще имаме, както модифицирана

отделителна работа на ПП  $W'_S$ , така също и модифицирана разлика в потенциалите  $V'_{CPD}$ , поради присъствието на зареден метален електрод.

Подаването на външно напрежение с подходяща полярност и големина, равна на  $V_{CPD}$  на двата електрода, ще върне Ферми нивата в началното им положение, ще възстанови електричната неутралност на електродите, както преди контакта, а така също и огъването на зоните на ПП няма да се влияе от вече електрически неутралния метален електрод. Подаденото външно напрежение  $V_b$  е равно на  $-V_{CPD}$ .

В модерния Келвин метод до повърхността на образеца се доближава трептящ метален електрод, така че да протича променлив ток през формирания променлив кондензатор. Този ток се нулира единствено, ако кондензаторът е незареден. По този начин  $V_{CPD}$  се намира лесно, дори автоматично, като се определи приложеното външното постоянно напрежение, нулиращо променливия ток.

Измерването на  $\Delta V_s$  чрез метода на Келвин става по следния начин. Ако приемем, че единият електрод (наречен сонда) от плоскопаралелния кондензатор не променя отделителната си работа при осветяване, то можем да намерим промяната в отделителната работа на другия електрод (изследвания образец), като разлика в  $CPD$  между образеца и сондата при осветяване и на тъмно:

$$(3.5) \quad \Delta CPD = CPD^L - CPD^D = (W_S^L - W_M) - (W_S^D - W_M) = W_S^L - W_S^D = \Delta W_S,$$

където индексите:  $L(D)$ , означават “на светло”(“на тъмно”), а “ $M$ ”(“ $S$ ”) метал(плупроводник). Ако вземем предвид (3.2) и представим  $CPD$  в  $eV$  получаваме, че

$$(3.6) \quad \Delta CPD = -\Delta V_s.$$

### 3.2. MIS метод

Друг метод, при който директно се измерва  $\Delta V_s$ , използва структура **метал-изолатор-полупроводник (Metal-Insulator-Semiconductor - MIS)**. Плоският кондензатор, образуван от такава структура, се зарежда при свързване на късо и остава под напрежение при прекъсване на веригата. Ако такава структура се освети, то промяната на  $V_s$ , вследствие на фотоволтаичния ефект, ще доведе до еквивалентна промяна на напрежението между двете плочи на кондензатора. По този начин промяната на  $SPV$  може да се измери като промяна на напрежението на изводите на

структурата при осветяване. В този случай обаче трябва да се има предвид, че е възможно зареденият метален електрод да променя “истинското” огъване на зоните на ПП. Този въпрос ще бъде разгледан по-долу.

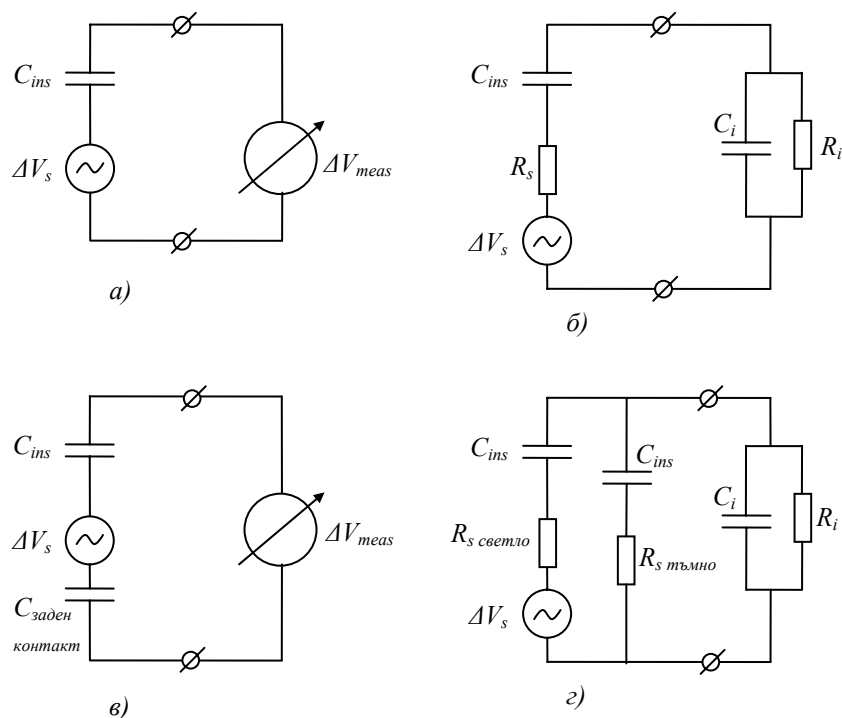
Както при всеки метод MIS методът в началото е прост, но с течение на времето той е развиван все повече и повече, както от техническа гледна точка, така и по отношение постановката на измерването и анализа на резултатите.

Morrison [31] първи използва този метод за измерване на повърхностно фотонапрежение, като поставя над повърхността на образеца платинена мрежа, през която осветява повърхността. Така той прави изкуствена MIS структура, в която за изолатор служи въздух или вакуум. След него много учени използват този подход, като някои употребяват за изолатор диелектрик (например слюда), който не променя свойствата на повърхността [32].

Както често се случва, простите физични принципи на измерване са усложнени от технически проблеми. Практически всеки волтметър има крайно съпротивление. Това означава, че MIS кондензаторът постепенно се разрежда и нарушава измерването. Това налага прилагането на модулирана светлина с достатъчно висока честота на модулация, така че разреждането да е пренебрежимо. От друга страна, това позволява да се използва синхронен усилвател вместо обикновения волтметър. Тези аргументи могат да се разберат чрез простата еквивалентна схема на Фиг. 3.3а, където  $C_{ins}$  е капацитета на MIS кондензатора, а  $R_i$  е входното съпротивление на волтметъра. Чрез тази схема може да се заключи, че измереното фотонапрежение,  $\Delta V_{meas}$  и  $\Delta V_s$  са свързани така:

$$(3.7) \quad \Delta V_{meas} = \frac{1}{1 + (i\omega C_{ins} R_i)^{-1}} \Delta V_s .$$

Следователно ако  $\omega \gg (R_i C_{ins})^{-1}$  то  $\Delta V_{meas}$  клони към  $\Delta V_s$ , където  $\omega$  е честотата на модулация на светлината [32]. От друга страна  $\omega$  не трябва да бъде прекалено висока, тъй като тогава измерването  $\Delta V$  ще се отличава много от dc-SPV, освен ако това не е целта на измерването. Минималното  $\omega$  може да се намали, ако увеличим или  $R_i$  или  $C_{ins}$ . Увеличаването на  $R_i$  води до увеличаване на шума, от тук и времеконстантата на измерването. Увеличаване на  $C_{ins}$  може да се направи, като се намали разстоянието до образеца или като се увеличи площта му. Увеличаването на площта не е желателно, ако се цели топология на SPV. При намаляването на разстоянието, трябва да се подхожда с внимание, защото както казахме вече, зарядът на металния електрод може да повлияе на “истинското” огъване.



Фиг. 3.3. Еквивалентни схеми на електрическата верига за измерване на SPV: (а) най-проста схема (б) с отчетени омовото съпротивление на образеца и входния капацитет на измервателния уред [33]; (в) с заменяне на задния омов контакт с капацитивен [11]; (г) с отчитане на тъмнова част на MIS структурата [34].

За да се избегнат горните проблеми, Johnson предлага да се направи калибровка между  $\Delta V_{meas}$  и  $\Delta V_s$ , като се свърже последователно на образеца генератор на променливо напрежение, който да симулира  $\Delta V_s$  [35].

Тъй като MIS методът не е нулев метод, то прилагането му към ПП може да доведе до сериозни трудности. Първо, тъй като в близост до свободната повърхност имаме метален електрод, то правилото за запазване на заряда  $Q_{sc} + Q_t = 0$ , трябва да се замени с  $Q_{sc} + Q_t + Q_m = 0$ . Практически за Si и Ge със свободни повърхности се оказва, че  $Q_m$  е пренебрежимо малко в сравнение с  $Q_t$  и може да се работи с първото правило [24]. Когато обаче  $Q_m$  не е незначително и металният електрод се поставя близо до ПП повърхност, което се прави често, то може  $V_{s0}$  да се повлияе, т.к. това е еквивалентно на добавянето на заредени бавни състояния към повърхностния заряд. Доколко това има значение, зависи от приложението.

При MIS метода има възможност да се приложи външно напрежение, за допълнително огъване на  $V_{s0}$ . Ако бъде приложено паралелно на образеца, то последователно на него трябва да се постави високоомно съпротивление, за да не се закъси  $\Delta V_s$  сигнала. Другият начин е външното напрежение да се постави последователно на образеца. В двата случая трябва да се внимава да не се достигне пробивното напрежение на MIS структурата или да не се повреди измервателната верига, т.к. подаденото напрежение се разпределя по всеки импеданс във веригата.

Ако  $Q_m$  е съизмеримо с  $Q_i$  и  $\omega$  не удовлетворява неравенството  $\omega \gg (R_i C_{ins})^{-1}$ , MIS структурата може да има достатъчно време да се разрежи по време на осветяването. Тогава  $Q_m$  ще се промени, което ще повлияе на огъването на зоните и измерваното  $\Delta V_s$  ще се различава от измереното при постоянно  $Q_m$ . Тук проблемът е, не че измереното  $\Delta V_s$  ще се различава от реалното, а че реалното  $\Delta V_s$  ще бъде променено, т.е. този проблем не може да се реши с калибровка. Въпреки това, така измерен SPV спектър, може да се използва за някои качествени оценки.

Hlavka и Svehla [33] разширяват еквивалентната схема на MIS метода (Фиг. 3.3б), за да го приложат за времезависими измервания на  $\Delta V_s$ , които налагат връзката между  $\Delta V_{meas}$  и  $\Delta V_s$  да бъде честотно независима в целия честотен интервал, определен от най-малките и най-големите измервани времеви процеси. Те отчитат омовото съпротивление на образеца и входния капацитет на измервателния уред. Лесно се пресмята, че коефициентът на предаване на тази схема се дава с израза:

$$(3.8) \quad k = \frac{\Delta V_{meas}}{\Delta V_s} = \frac{1}{\left(1 + \frac{R_s}{R_i} + \frac{C_i}{C_{ins}}\right) + j \left(\omega C_i R_s - \frac{1}{\omega C_{ins} R_i}\right)}.$$

От този израз се вижда, че  $\Delta V_{meas}$  клони към  $\Delta V_s$  ако:

$$(3.9) \quad \begin{array}{ll} \text{а)} & R_i \gg R_s \\ \text{б)} & C_{ins} \gg C_i, \\ \text{в)} & (R_i C_{ins})^{-1} \ll \omega \ll (R_s C_i)^{-1}, \end{array}$$

където (3.9в) определя честотната хатрактеристика на веригата, т.е. честотната област в която комплексната част не влияе нито на амплитудата нито на фазата на сигнала, а (3.9а и б) определят амплитудната характеристика на веригата.

Долната гранична честота съвпада с дадената при първата разгледана еквивалентна схема. Тук обаче, има определена и горна гранична честота, която задава най-късите времеви интервали, които могат да се мерят. Демонстрирана е разделителна

способност във времето от  $0.1\mu\text{s}$  [33]. Най-дълги времеви процеси, които могат да се измерват, са в msec област, което е продиктувано от долната гранична честота.

Lagowski предлага връзката със задната страна на образеца да се замени с капацитивна, което опростява метода и в същото време не намалява неговата точност [11]. Последното се постига, като задният капацитет се направи много по-голям от предния на MIS структурата. Това може да се реализира, като се увеличи площта и се намали разстоянието между електродите. Така падът, който ac-SPV създава върху този капацитет, ще е незначителен. Еквивалентна схема е показана на *Фиг. 3.3в*.

Kozhevín представя топология на SPV [36]. Двумерните карти на SPV могат да се използват за качествен контрол при различни технологични обработки на ПП пластини, също за наблюдаване на дефекти и вредни примеси. По-късно Munakata представя апаратура за този род измервания [34]. В неговата аранжировка металният полупропускащ електрод е с размера на пластината, като размерът на светлинното петно определя пространствената разделителна способност. В този случай обаче останалата неосветена част действа на ac-SPV сигнала шунтиращо, като сигналът намалява толкова пъти, колкото е отношението на осветената към неосветената част. В по-ново време Lagowski предлага друга аранжировка [11], при която полупрозрачният електрод е с размера на светлинното петно, и избягва горните проблеми. Той използва подвижна масичка, с която придвижва образеца на нова позиция под измерващия електрод. Както Келвин, така и MIS методите, са използвани за топографски цели, като и двата метода достигат до разделителна способност от порядъка на  $1\mu\text{m}$ .

За подобряването на MIS метода, някои автори успяват в началото на 90<sup>те</sup> години на миналия век да се възползват от вече доста развити сканиращи техники като: Scanning Tunneling Microscopy (STM), и Atomic Force Microscopy (AMF) [12-14]. В комбинация с тези техники SPV измерванията достигат микроскопска разделителна способност, което отваря нови области за неговото приложение.

### **3.3. Сравнение на MIS и Келвин методите**

Различните физически принципи, използвани при Келвин и при MIS методите, водят до различни предимства и недостатъци на всеки от двата метода.

Келвин методът е по-подходящ за изследване на повърхностни нива с големи релаксационни времена. Той не променя истинското огъване на зоните на свободната повърхност, а допълнителната информация за отделителната работа е полезна при химическата обработка на повърхността и/или израстването на тънки слоеве.



Съществен недостатък се оказва микрофонния шум, който се генерира от вибриращия електрод. Този метод също така е трудно приложим при работа с ниски температури.

MIS методът има предимство при изследване на бързо променящи се параметри, позволява систематична промяна на огъването на зоните без осветяване чрез прилагане на постоянно напрежение и премахва изискването за заден омов контакт (чрез замяната му с капацитивна връзка), който е задължителен при Келвин метода. При MIS метода се получава по-добро съотношение сигнал/шум, той е и по-бърз, което го прави подходящ за индустриални приложения. Предимство на метода, спрямо Келвин метода, е по-лесното му приспособяване за работа при ниски температури.

### 3.4. Други методи и техники

#### 3.4.1. Метод на електронно-лъчевия анализ

Както беше дискутирано в точка 3.1, SPV променя отделителната работа на ПП. Това означава, че всеки метод за измерване на отделителна работа може да се използва и за SPV измервания. Такива методи са дискутирани в [37, 38]. Тъй като методът на Келвин е един от най-чувствителните и точни методи за детектиране промени в отделителната работа, други методи от тази категория не са използвани за измерване на  $\Delta V_s$  с изключение на метода на *електронно-лъчевия анализ*.

Методът на *електронно-лъчевия анализ* определя разликата в отделителните работи на два образца или на един образец със и без осветяване, което дава косвено контактната потенциална разлика или  $\Delta V_s$  във втория случай. Принципът на действие на този метод е подобен на принципа на вакуумен диод. Имаме електронна пушка – катод и образец мишена – анод, като токът през този вакуумен диод е монотонна функция на  $(W - V)$ .  $W$  е отделителната работа на образца,  $V$  е подаденото на диода напрежение. CPD или  $\Delta V_s$  при този метод се определят като хоризонтален скок във волт-амперната зависимост, като в точката на определяне на CPD или SPV токът се поддържа постоянен. Най-висока чувствителност на метода се получава при най-голяма стръмност на I-V характеристиката. Steinrisser и Hetrick използват синхронно детектиране със накъсано осветяване за подобряване на чувствителността и измерване на  $\Delta V_s$  до  $1\mu\text{V}$  [39]. Същата чувствителност може да се постигне и с добре проектирана MIS структура. Недостатък на метода е работа в среда на вакуум, което усложнява значително апаратурните изисквания. От друга страна обаче методът на *електронно-лъчевия анализ* има възможност да извлича сигнал от микроскопични площи, което е

негова принципна черта и е предимство при правене на микроскопия или при изследване на малки образци [40].

### 3.4.2. Фотоелектронна спектроскопия

Фотоелектронната спектроскопия (photoelectron spectroscopy - PES) е много полезен инструмент за химически анализ на повърхността и за изясняване на зонната структура. При този метод електроните, които се излъчват от твърдото тяло, поради облъчване с UV или рентгеново лъчение (x-ray photoelectron spectroscopy - XPS), се обработват от анализатор на енергията на електроните. Получената крива на енергетично разпределение има пикове при относително ниски кинетични енергии, поради излъчване на електрони от състояния, близки до ядрото и има уширено разпределение при относително по-високи енергии, поради излъчване на електрони от ВЗ. Ако няма силно излъчване на електрони от ПС, то най-високоенергетичните електрони излитат от тавана на ВЗ. В гореспоменатата крива таванът на ВЗ се вижда като начало на излъчването на електрони във високоенергетичният край на спектъра. Така  $\Delta V_s$  може да се определи от промяната на енергетичното положение на този край. Потенциален източник на грешка е предположението, че облъчването на образеца с високоенергетично лъчение не променя естественото огъване на зоните на повърхността, което не винаги е вярно [16, 17, 41, 42].

Неудобства при PES метода са изискването му за свръхвисок вакуум и разделителната му способност. Обикновено точността на определяне тавана на ВЗ е ограничена до 100-150 meV, което е по-малко в сравнение с Келвин или MIS методите.

Едно от преимуществата на метода е нечувствителността му към промени на повърхностния дипол, което позволява да се определи абсолютното огъване на зоните на тъмно. Второто преимущество е наносекундната времева разделителна способност, която е над тази на MIS и Келвин методите. Това прави фотоелектронната спектроскопия особено подходящ метод за измерване на кинетични процеси.

**Други методи** за определяне абсолютното огъване на зоните на повърхността са индуцирана с електрично поле Раманова спектроскопия (**EFIRS**) [43] и доста използваната **модулационна спектроскопия** [44]. Доколкото ни е известно, употребата на първия метод е публикувана само в работата на Камрен и съавтори [45]. Вторият метод може да се приложи за измерване на  $\Delta V_s$  в случаите, когато фотонапрежението е много по-малко от огъването на зоните на повърхността [46]. При това условие амплитудата на модулацията на отражението е пропорционална на  $\Delta V_s$ .

## 4. Повърхностна фотоволтаична спектроскопия

При стандартната SPS,  $\Delta V_s$  се изучава като функция на енергията (дължината на вълната) на падащата върху образеца монохроматична светлина. Полезна информация за важни характеристики на ПП може да се извлече от получените спектри с прост и качествен анализ. Тези характеристики включват ширина на **ЗЗ**, **тип** на ПП, енергетично положение на **състояния в ЗЗ** (обемни, повърхностни и интерфейсни). Може също качествено да се определи влиянието на различни фактори върху енергетичното положение и плътността на последните.

Предвид горепосочените възможности на SPS е ясно, защо тя намира значително приложение за изучаване на повърхностната и интерфейсната електронна структура, на химичните реакции на повърхността, на обемни дефекти, както и за контрол при процесите на обработка на ПП, и т.н..

След въвеждането на метода в началото на 70<sup>те</sup> години, той е използван, за да се изследват практически всички важни ПП обемни материали [47], като Si, Ge, a-Si:H, III-V ПП съединения (GaAs, InP, InSb, GaP, GaN), II-VI ПП съединения (CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnO) и др.

Въпреки множеството изследвания в областта на обемните материали, има отворено поле за употребата на SPS. От една страна, това е изследването на повърхностните и обемните състояния на нови материали. От друга страна такова поле е изследване на влиянието, което оказва някаква специфична обработка върху повърхностните и обемните състояния на познати ПП.

Както отбелязахме в точка 2.2, SPV е чувствително не само към повърхността на ПП, но и към всяка област в образеца, където абсорбцията е последвана от разделянето на генерираните носители. От това свойство на SPV следва, че SPS изследванията могат да се прилагат за всякакви структури с дълбоки интерфейси, при което принос към SPS сигнала ще дава всеки интерфейс, до който достига светлина и има последващо разделяне на генерираните носители. Това включва тънки слоеве, хомо-преходи [48], хетеропреходи [49] и многослойни структури [20], които общо можем да наричаме многослойни структури. Дискусия за употребата на SPS при изследването на тези структури е представена в глава 6. Трябва да отбележим, че в областта на многослойните структури, също има отворено поле за работа, както за изследване интерфейсните характеристики на нови структури така и за изследване влиянието на различни фактори върху интерфейсните характеристики на познати вече структури.

Както ще видим в глава 8, връзката на SPS с абсорбционния спектър позволява да се изследват оптичните характеристики на нано-структурни материали.

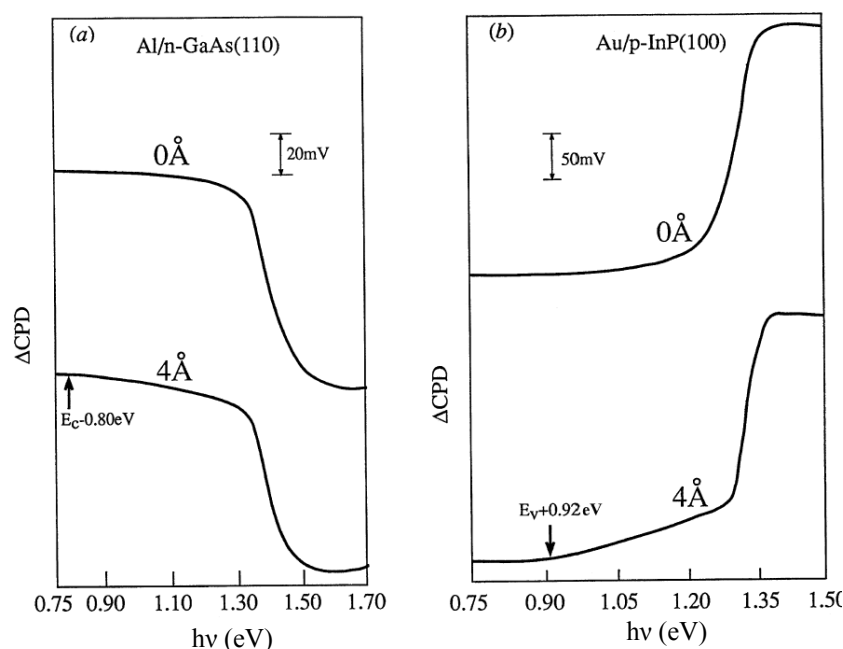
#### 4.1. Апаратура за SPS

Образецът, който изучаваме, обикновено е поставен в метална кутия, която служи за изолиране от нежелано осветяване и за Фарадеев кафез. В тази кутия се намира и измервателната сонда, независимо дали е вибрираща (Келвин метод), статична (MIS метод) или сонда на AFM/STM. За спектроскопски цели е нужен и източник на светлина, пренастройваем в широк спектрален диапазон. Това най-често е лампа, излъчваща бяла светлина, последвана от монохроматор. Тъй като коефициентът на поглъщане, при осветяване над-33, обикновено е на порядъци по-висок от този при осветяване под-33, SPS е изключително чувствителна към дифракционните максимуми от висок порядък, както и към разсеяната светлина. За това трябва да се използва подходящ монохроматор, минимизиращ тези ефекти, както и подходящи филтри. При статична сонда (MIS структури и STM) трябва да се използва наклонена светлина, позволяваща синхронна детекция на сигнала. За Келвин метод и AFM това не е нужно, защото усилвателят се синхронизира директно с вибриращата сонда. За някои приложения е необходим и помощен източник (лазер, бяла светлина или UV), позволяващ прилагане на фотонапрежение към системата за допълнителен количествен анализ. Цялата установка може да се командва от компютър, контролиращ стъпковия мотор на монохроматора (т.е. дължината на вълната, с която осветяваме) и електрониката на сондата. Сигналят от сондата се приема от синхронен усилвател, който го предава в цифров вид на компютъра и след това спектрите се анализират. Снемането на един типичен спектър обикновено отнема няколко минути. Основното ограничение в тази насока се определя от повърхностни нива с големи времена на живот. За техния анализ понякога са нужни часове за получаване на спектъра. При такива изследвания наклонването на светлината трябва да се избягва (подходящ е метод на Келвин) и е нужно да се осигури достатъчно време между отделните измервания за достигане на квазиравновесие за всяка дължина на вълната. Обратното, ако не се интересуваме от тези нива, то техният принос може лесно да се премахне чрез наклонване на светлината с честота по-голяма от  $1/\tau$ , където  $\tau$  е времето им на живот. Това обикновено се използва в индустриалните приложения, където времето за измерване трябва да се сведе до минимум, за максимална производителност.

В следващите няколко подточки, са разгледани стандартните приложения на SPS и физическата същност на процесите, създаващи особености в SPV спектъра.

#### 4.2. Определяне ширината на забранената зона и типа на проводимост на полупроводника

Първото стандартно приложение на SPS се състои в приблизителното определяне на ширината на  $33 E_g$  на ПП. То се базира на резкия скок на коефициента на абсорбция за енергии близки до  $E_g$ , който се наблюдава при повечето ПП. Това води и до скок в SPS сигнала, който обикновено е най-същественният във всеки спектър. На *Фиг. 4.1* това е показано за GaAs и InP, като резките наклони отговарят на ширините на забранените зони на двата ПП.



*Фиг. 4.1. SPV спектри на: (a) n-тип GaAs (110) повърхност, сцелена в условия на ултра висок вакуум (горната крива) и след нанасяне на тънък Al слой (долната крива); (b) p-тип InP (110) повърхност, веднага след сцелване във висок вакуум (горната крива) и след нанасяне на Au слой (долната крива) [47].*

Използването на SPS за определяне на  $E_g$  на практика не е нищо друго освен използване на тясната връзка на SPV с абсорбционния спектър. И все пак, за разлика от трансмисионната спектроскопия например, SPS не изисква последващо детектиране на светлината, преминала през образеца и следователно може да се прилага за дебели образци, различни слоеве в хетероструктури, тънки филми, израстнати върху

непрозрачни подложки. Освен това тя е принципно нечувствителна към отражение и разсейване на светлината и това я прави изключително подходяща за изследване на микро- и нано-кристалити [50].

Винаги трябва да отчитаме, че определената по този метод ширина на 33 е само приблизителна. Точната стойност на  $E_g$  почти винаги се намира в началото на скока на SPS, но това начало обикновено е доста широко и положението на  $E_g$  в него съвсем не е очевидно. Точността, която се постига е около 0.1 eV, но понякога тя достига и до 0.2 eV. Това е така дори за изключително качествени и чисти повърхности, каквито са използвани за спектрите на *Фиг. 4.1*. Широкото начало на сигнала при над-33 SPV се дължи на поглъщане на фотони с енергии близки до  $E_g$  заради ефекта на Franz-Keldish, описан в точка 2.1.2.

Освен това са възможни и преходи между плитки нива и някоя от зоните. Понеже SPS е много по-чувствителна към ефекти с осветяване под-33, в сравнение с абсорбционната спектроскопия, тези плитки нива стават много по-забележими и точното определяне на  $E_g$  не става чрез разглеждане само на SPS кривата. Детайлно експериментално сравнение между SPV и абсорбционни спектри показва, че те са подобни, но никога идентични. Показано е [47], че при линейна зависимост на  $\Delta V_s$  от интензитета на светлината (изпълнено е при малки интензитети [47, 51]), абсорбционна дължина, много по-голяма от дифузионната дължина и ефективна скорост на повърхностна рекомбинация, слабо зависима от осветяването, SPV спектърът може да повтори коректно абсорбционния спектър и  $E_g$  да се определи както при трансмисионна спектроскопия.

Друго приложение на SPS е определянето на **типа проводимост** на ПП. Това става посредством определяне на знака на “стъпалото” в SPV спектъра, отговарящо на началото на преходите между зоните. Осветяването с енергия на светлината  $h\nu$  над-33 обикновено води до намаляване на огъването на зоните. С увеличаване на  $h\nu$  това се проявява като намаляване на CPD за огъване нагоре и нарастване на CPD за огъване надолу. Промяната в CPD се измерва в режим на Келвинова сонда. Това правило може да се нарече *правило за определяне на посоката на огъване на енергетичните зони на повърхността на ПП*. Тъй като повечето ПП повърхности са обеднени [47], което означава, че зоните на р-тип ПП са огънати надолу, докато тези на п-тип нагоре, то определянето на посоката на огъване на зоните съответства на определянето на типа на ПП. Това много ясно се вижда на *Фиг. 4.1* за спектрите на GaAs (п-тип) и InP (р-тип), които се подчиняват на тези правила. В режим на MIS структура (т. 3.2) също може да

се определи типа на ПП, като в този случай се използва знака на модула на SPV фазата, както ще бъде показано в глава 12 на дисертацията.

Въпреки че в много случаи типът проводимост на ПП е известен предварително, това не винаги е така и в тези случаи SPS може да се окаже много полезна. Например с нейна помощ е показано, че слоеве от порест Si, израстнати от p-тип Si могат да проявяват и двата вида проводимост в зависимост от съпротивлението на подложката [52].

### **4.3. SPS в забранената зона**

Както показахме в точка 2.1.2, фотоните могат да възбудят електрони от ПС в ЗП или електрони от ВЗ в ПС (еквивалентно на възбуждане на дупка във ВЗ). Очаква се тези преходи да се отразят в SPV спектъра като “стъпала”. Енергетичното положение на “стъпалото” позволява да се определи енергетичното разстояние между ПС и зоната, а по знака на “стъпалото” може да се съди за зоната, с която то взаимодейства. Трябва да отбележим, че е възможно възбудените носители да не генерират SPV сигнал. Това може да се случи, ако посоката на полето в ОПЗ ги задържа в близост до повърхността и няма друга причина, за да я напуснат (например дифузия). По този начин комуникацията на ПС с една от зоните е затруднена, и вероятността за такива преходи намалена. Въпреки това такива преходи не са необичайни [53]. Възможността да се определи с коя зона се осъществяват преходите е уникална способност на SPS. Това позволява допълване на информацията, получена от фотолуминесценция или повърхностна фотопроводимост, от които може да се определи само енергията на преход.

Друго предимство на SPS е безконтактната и безразрушителна природа на SPV измерванията, която дава възможност да се провеждат измервания при реални повърхности, практически при всякаква околна среда. Това свойство на SPS се използва за определяне на влиянието на околната среда върху свойствата на електронната структура на повърхността. Изследвани са различни въздействия на околната среда върху свойствата на повърхността, като времето на престой в среда с определено ниво на вакуум [54], адсорбцията на газ върху повърхността на ПП или химична реакция на газ с повърхността (например окисляване) [55-57]. Изследвано е също влиянието на различни обработки на повърхността, като ецване, йонно бомбандиране, отгряване и др. [58-60].

Освен към ПС, SPS е чувствителна и към обемни състояния, лежащи в ЗЗ на ПП. За съжаление обаче в този случай простото разграничаване с коя от двете зони комуникира състоянието, не е валидно. Обикновено възбуждането на обемно състояние води до намаляване на огъването на зоните на повърхността, без значение с коя от зоните то комуникира (Фиг. 2.3).

Важен момент при интерпретирането на особеностите в SPV спектъра е различаването на обемни от повърхностни състояния. Най-простият начин е да се изследва влиянието на обработка на повърхността върху съответните особености в SPV спектър, чиито произход се търси. Особеностите, стабилни на повърхностна обработка, се приписват на обемни състояния. Другият начин, при който се избягва обработка на повърхността, е да се сравни SPV спектъра със спектър на фотопроводимост (ФП). Тъй като при ФП участват носители от целия обем, обикновено приносът от ПС е пренебрежим. По тази причина, преходите които се наблюдават и в двата спектъра, се приписват на обемни състояния.

## 5. Дифузионна дължина на неосновните носители

### 5.1. Теоретичен аспект

Определянето на дифузионната дължина на неосновните носители,  $L$ , в обема на ПП е едно от най-важните приложения на SPS.  $L$  представлява средното разстояние, което носителите изминават преди да рекомбинират. Със сигурност може да се твърди, че този клон на SPS измерванията е оказал най-голямо влияние върху ПП индустрия. Може би най-доброто доказателство за това, колко стандартни са станали подобен род измервания, е протоколът на Американското дружество за тестване и материали (American Society for Testing and Materials - ASTM), описващ изискванията за правилното им провеждане.

Извличането на  $L$ , която е обемна характеристика на ПП, от SPS измервания се базира на *уравнението на Гудман* (Goodman equation). Последното се получава от уравнението на непрекъснатостта при някои ограничаващи приближения. Тук ще представим извеждането на уравнението на Гудман, според [61]:

За образец от р-тип Si уравнението на непрекъснатостта на неосновните носители (електрони) в едномерния случай има вида:

$$(5.1) \quad \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{e} \frac{dJ_n}{dx} + G_n - R_n,$$



където  $n = n_0 + \delta n$  е плътността на електроните ( $n$  и  $n_0$  са съответно плътностите на равновесните и добавъчните електрони),  $x$  е пространствената координата (при предната повърхност на образца  $x = 0$ , а на задната  $x = \infty$ , което съответства на полубезкраен образец),  $G_n$  и  $R_n$  са съответно скоростите на генерация и рекомбинация, а

$$(5.2) \quad J_n = e\mu_n n \frac{dV}{dx} + eD_n \frac{dn}{dx}$$

е плътността на тока, включваща дрейфова ( $\mu_n$  - подвижност) и дифузионна ( $D_n$  – коефициент на дифузия) компоненти. При нормално осветяване на повърхността, оптичната генерация на разстояние  $x$  от повърхността се дава с формулата:

$$(5.3) \quad G_n(x) = \alpha \Phi e^{-\alpha x},$$

където  $\alpha$  е коефициентът на поглъщане, а  $\Phi$  е ефективният фотонен поток, който се дава със следния израз:

$$(5.4) \quad \Phi = \Phi_0(1-R)\beta.$$

Тук  $\Phi_0$  е целият поток, попаднал върху образца,  $R$  е коефициентът на отражение, а  $\beta$  - вътрешният квантов добив. За Si почти всички погълнати фотони генерират двойки електрон-дупка и затова  $\beta = 1$  е едно разумно приближение [28].

При малко отклонение от равновесие ( $\delta n \ll p_0$ , където  $p_0$  е равновесната концентрация на дупките) можем да използваме линейно приближение за скоростта на рекомбинация:

$$(5.5) \quad R_n = \frac{\delta n}{\tau_n},$$

където  $\tau_n = const$  е времето на живот на неосновните носители.

При тази постановка на задачата, в приближение на обеднение, в квазинеутралния обем, далеч от ОПЗ можем да пренебрегнем дрейфовия спрямо дифузионния ток, считайки, че там няма поле ( $\frac{dV}{dx} = 0$ ). Така уравнението на непрекъснатостта за стационарния случай има следния вид :

$$(5.6) \quad D_n \frac{\partial^2 \delta n(x)}{\partial x^2} - \frac{\delta n(x)}{\tau_n} + \alpha \Phi e^{-\alpha x} = 0.$$

За достатъчно дебел образец граничното условие на задната повърхност е  $\delta n(\infty) = 0$ .

На границата на ОПЗ с квазинеутралния обем на образца ( $x = w$ ) можем да формулираме следното гранично условие от рекомбинационен тип:

$$(5.7) \quad D_n \left. \frac{d\delta n(x)}{dx} \right|_{x=w} = S\delta n(w),$$

където  $S$  е константа, която следва да се разглежда като ефективна дрейфова скорост на електроните към ОПЗ. Ако предположим, че ширината на ОПЗ е много по-малка от дифузионната дължина, а също и от абсорбционната дължина  $\alpha^{-1}$  ( $w \ll L, w \ll \alpha^{-1}$ ), то за  $\delta n(w)$  получаваме следния израз:

$$(5.8) \quad \delta n = \frac{\alpha L}{1 + \alpha L} \frac{1}{S + D/L} \Phi.$$

При тези приближения константата  $S$  може да се разглежда като скорост на повърхностна рекомбинация.

Последното уравнение (5.8) е изведено от Moss [62], който предлага метод за определяне на дифузионната дължина на неосновните носители чрез SPV измерване. То обаче е известно в литературата като уравнение на Гудман т.к. той го популяризира и използва, предлагайки по-общ и по-строг алгоритъм за определяне на дифузионната дължина на неосновните носители [5], чрез SPV измерване. В резюме приближенията, при които е изведено уравнението (5.8), са следните:

- Едномерно приближение;
- $\delta n \ll p_0$  - малко отклонение от равновесно състояние;
- $L \ll d, \alpha^{-1} \ll d$  - достатъчно дебел образец (влиянето на задната страна на образца не се отчита);
- $w \ll L, w \ll \alpha^{-1}$  - транспортните процеси са управляват от дифузия (размерът на ОПЗ е пренебрежим спрямо дифузионната дължина и дължината на абсорбция);

## 5.2. Методи за определяне на $L$

В тази точка са разгледани двата основни метода за определяне на дифузионната дължина на неосновните носители, приети като стандарти от ASTM. И двата метода са развити на базата на уравнението на Гудман. Първият метод е предложен от Goodman [5] и е известен като “Constant magnitude surface photovoltage” (CMSPV) или “метод А” в ASTM протокола. Вторият метод, за чийто автори се считат Quilliet и Gosar [63] е

известен като “ Linear photovoltage, constant photon flux” (LPVCPF) или “метод Б” в ASTM протокола. След основните методи накратко са разгледани и някои други методи, развити на базата на основните.

*Метод А:*

В “метод А” се предполага, че връзката между  $\Delta V_s$  и  $\delta n(w)$  е монотонна [35]. Ако при спектрално сканиране се поддържа  $\Delta V_s(\lambda) = \text{const}$  следва, че и  $\delta n = \text{const}$ . При това предположение може да се приеме, че  $S$  не се мени съществено в избрания спектрален интервал. Тогава от равенството:

$$(5.9) \quad \frac{\alpha L}{1 + \alpha L} \frac{1}{S + D/L} \Phi = \text{const},$$

след просто преобразуване се получава

$$(5.10) \quad \Phi(\lambda) = \text{const} \cdot (\alpha^{-1}(\lambda) + L).$$

Следователно, ако по ординатата се нанесе  $\Phi(\lambda)$ , а по абсцисата  $\alpha^{-1}(\lambda)$ , данните ще лежат на права линия, която ще пресече абсцисата в точката  $-L$ . На практика данните се обработват с линейна регресия, за да се получи правата линия. По този начин, чрез няколко измервания при различни дължини на светлинната вълна, и фотонен поток осигуряващ  $\Delta V_s = \text{const}$ , може да бъде извлечена стойността на  $L$ . Общоприето е този чертеж за извличане на дифузионната дължина на неосновните носители да се нарича Гудман плот (Goodman Plot).

*Метод Б:*

В “метод Б” има изискване не само за монотонност, но и за линейност на зависимостта между  $\Delta V_s$  и  $\delta n(w)$ . Използва се отношението на фотонния поток и стойността на SPV сигнала. Приемайки отново  $S = \text{const}$  в избрания спектрален интервал, можем да запишем уравнение на Гудман по следният начин:

$$\frac{\Phi(\lambda)}{SPV(\lambda)} = \text{const} \frac{(1 + \alpha L)}{\alpha L} = \text{const}(1/\alpha(\lambda) + L)$$

или ако се поддържа  $\Phi(\lambda) = \text{const}$ :

$$(5.11) \quad \frac{1}{\Delta V_s(\lambda)} = \text{const}(1/\alpha(\lambda) + L)$$

По ординатата се нанася  $1/\Delta V_s(\lambda)$ , а по абсцисата  $\alpha^{-1}(\lambda)$ . Данните отново се обработват с линейна регресия и получената права линия пресича абсцисата в точката  $-L$ . Това е избрания от нас метод, върху който ще съсредоточим разглежданията в специалната част на дисертационната работа. Предимството на “метод Б” е, че той не изисква настройване на  $\Phi$  за всяка дължина на вълната за поддържане на постоянно  $\Delta V_s$ , а само поддържане на  $\Phi(\lambda) = const$ . С това методът става значително по-бърз, което го прави по-подходящ за индустриални приложения.

Метод Б обаче има и някои недостатъци и ограничения. На първо място линейната зависимост между SPV сигнала и  $\delta n(w)$  не важи за големи сигнали. Това налага работа с достатъчно слаби фотонни потоци или предварителна калибровка на тази нелинейност. Второ ограничение произтича от предположението за постоянна скорост на повърхностната рекомбинация. При “метод А” то е приемливо, тъй като  $\Delta V_s$  се поддържа постоянно и следователно отклонението от равновесната стойност на  $n$  е едно и също. Промяната на  $\Delta V_s$  обаче, може да доведе до промяна на  $S$ , която да внесе грешка в измерването на  $L$ . Това ограничение отпада единствено, ако промяната на  $V_s$  е сравнително малка в целия изследван диапазон. Затова е най-добре резултатите да се сравняват и с други методи и получените различия да се анализират внимателно.

Следващият метод, който ще споменем, не е безконтактен, но използваната измервателна процедура и анализът на данните са подобни на “метод Б”. Авторите му го наричат “метод С” [64]. При него сондиращият електрод не е капацитивно безконтактно свързан с образеца, а е свързан посредством Шотки контакт. Поради по-добрата линейност на връзката между фотонния поток и тока на късо съединение се препоръчва по абсцисата в Гудман плот да се използва  $[exp(e\Delta V_s/kT)-1]$ , което е мярката за тока на късо съединение.

С подобряване качеството на Si през годините дифузионната дължина на неосновните носители се увеличава. Това води до трудности при удовлетворяване на изискването  $L \ll d$  и съответно до некоректно определяне на  $L$ . В по-нови пресмятания Lagowski отчита влиянието на задния контакт и предлага нов метод за определянето на  $L$  надвишаващи до 2,5 пъти дебелината на ПП образец [65], който е представен в специалните технически публикации на ASTM [66].

Освен това, за повишаване бързодействието на измервателната процедура Lagowski предлага метод, при който образецът се осветява едновременно с набор различни  $\lambda$ , модулирани с различни честоти. Последващото детектиране се прави с много-канален

Lock-In, като едновременно се детектират набор от различни SPV сигнали, възбудени всеки със съответна  $\lambda$ . Правят се корекции на измерените SPV сигнали от предварително направена калибровъчна таблица, за да се отчете честотната зависимост на  $\Delta V_s$ .  $L$  се определя чрез “метод Б” [67].

### 5.3. Области на приложение на измерването на $L$

SPV методите за определяне на дифузионната дължина на неосновните носители намират особено голямо приложение при характеризирането на **слънчеви елементи** [47]. За тях  $L$  е един от най-важните параметри, характеризиращи процеса на преобразуване на енергията и нейното измерване е стандартен етап от процеса на изработката им [68].

Другата област, в която този род измервания намират изключително широко приложение, е **изследването на различни метални примеси** (Fe, Cr, Cu) в силициевите интегрални схеми [11, 69]. Най-много изследвания са посветени на Fe, което поради широката си употреба в редица материали, изграждащи апаратурите, високата си разтворимост и дифузионна способност при високи температури, е един от най-често срещаните нежелани примеси в Si. Fe влошава качествата на интегралните схеми, като повишава токовете на утечка, намалява пробивното напрежение на приборите и др. В p-Si, легиран с B, железните атоми при стайна температура са свързани с връзки от типа  $B^-Fe^+$ . При загряване до 200°C  $Fe^+$  йоните преминават в междувъзлията и при бързо охлаждане остават там, като дават дълбоко донорно ниво, което е активен рекомбинационен център. Това води до рязко намаляване на дифузионната дължина на неосновните носители. Ако  $L_{ni}$  и  $L_{nf}$  са съответно дифузионните дължини, изразени в микрони, измерени преди и след описаната обработка, то по формулата

$$[Fe] = 1.05 \times 10^{16} \left( \frac{1}{L_{nf}^2} - \frac{1}{L_{ni}^2} \right),$$

може да се извлече концентрацията на желязото в  $cm^{-3}$  [70].

При конвенционалните методи за характеризиране на дефектите полезният сигнал е право пропорционален на тяхната концентрация. При SPS тази зависимост е обратно пропорционална и с намаляване на концентрацията на примесите SPV сигналът расте. Поради това свойство, SPS е единствената методика, позволяваща бързо, безконтактно и безразрушително регистриране на дефекти с концентрации от порядъка на  $10^9$ - $10^{11} cm^{-3}$  при стайна температура [28, 47].

Използването на SPV в MIS конфигурация в сканиращ режим позволява изготвянето на карта на концентрацията на дефектите във вече готови структури (примерно интегрални схеми с биполярни транзистори). По този начин могат да се характеризират различните производствени етапи и техният принос в цялостното замърсяване с тежки метали и да се вземат мерки за премахването на нежеланите замърсители.

## 6. SPS на многослойни структури

Чувствителността на SPV към дълбоки интерфейси дълго време слабо се използва в SPV анализа. Kramer представя едно ранно изследване [71], в което формирайки двойна MIS структура, отделя приноса на SPV от гърба на образеца. При това задният контакт може да се разглежда като дълбок интерфейс. Подобни изследвания, отчитащи влиянието на задния контакт са правени, но в контекста на ефектите, които той оказва при определяне на дифузионната дължина на неосновните носители [72-74]. Те обаче са считани за паразитни и са подтискани, колкото може повече. По това време почти не са правени опити за изучаване на хомо-преходи, хетеро-преходи или многослойни структури.

През 80<sup>те</sup> години на миналия век са представени забележителни, но все още единични изследвания, насочени към изследването на дълбоки интерфейси [48, 75, 76], но задълбочени изследвания на двуслойни и многослойни структури са направени едва през 90<sup>те</sup> години от изследователската група на Kronik и Shapira [18, 20, 49, 77-80].

Тази глава е посветена на SPS анализа на многослойни структури. Тя започва с детайлна дискусия на принципите и **възможностите** на SPS анализа за изучаването на такива структури, която е последвана от примери. Ще отбележим, че следващата глава е посветена на **приложенията** на SPS за изучаване на нано-структури, като нов вид многослойни структури.

Преди да преминем по-нататък, трябва да кажем, че терминът повърхностно фотонапрежение, вече не е подходящ за фотонапрежение, свързано с дълбоки интерфейси. Въпреки това, ще продължим да го използваме, защото въпреки, че не е генерирано на повърхността, това фотонапрежение е детектирано на повърхността.

В дискусията в следващата точка приемаме, че освен на повърхността, при всеки интерфейс в многослойната структура има ОПЗ. Приемаме също, че различните ОПЗ ефективно са разделени една от друга, т.е. че фотоволтаичният отговор от една ОПЗ е независим от отговора на друга ОПЗ. Две ОПЗ се считат за разделени, ако ги отделя квази-неутрална област, по-дебела, както от дължината на екраниране на Дебай, така и

от дифузионната дължина. Първото условие осигурява, че двете ОПЗ няма да си влияят електростатично. Второто подsigурява, че няма да се инжектират носители от едната ОПЗ в другата. В стандартните ПП, дифузионната дължина обикновено е по-голяма от дължината на екраниране на Дебай, така че второто изискване е по-силно. Така, накратко казано, последващото разглеждане е ограничено до многослойни структури, в които дебелината на всеки от слоевете е по-голяма от дифузионната дължина на носителите в него. Ако това не е случаят, то трябва да се отчитат ефекти на взаимодействие [21] или да се отделят приносите от едната и другата ОПЗ по някакъв начин. Пример за такъв подход може да се намери в [81], където чрез поставяне на контакт на неосветена част на предна страна на образца е отделено SPV, свързано със задния контакт.

### 6.1. Механизми на генериране на SPV в многослойни хетеро-структури

Подобно на анализа на SPS на обемни материали от точка 4.2, “стъпалата” в SPV спектъра на тези структури се приписват на различни ЗЗ. В настоящия случай обаче, интерпретацията на знака на наклона на тези “стъпала” е значително по-сложна. За обемни материали показахме, че по знака на “стъпалото” може да се определи посоката на огъване на енергетичните зони на повърхността, а оттук и типа на проводимост на ПП. В случая с многослойни структури обаче, прилагането на това просто правило за определяне посоката на огъването на зоните при интерфейсите трябва да става много внимателно. Тук ще изложим две причини за това.

Първата причина може да се разбере с помощта на *Фиг. 2.4*. На тази фигура, в тънкия n-тип ПП слой има две ОПЗ, свързани съответно с повърхността и с интерфейса с подложката, които са в обеднение. Намаляването на огъването на зоните на повърхността при осветяване води до положително  $\Delta V_s$ , докато намаляването на огъването на зоните на интерфейса води до отрицателно  $\Delta V_s$ . Това е следствие от различната посока на наклона на зоните в двете ОПЗ. От тук следва, че определянето на посоката на огъване на зоните при повърхността (интерфейса) може да се направи, само ако знаем, на коя повърхност (интерфейс) приносът доминира в образуването на SPV сигнала и разбира се, знаем дали е в обеднение или не. Примери за такива изследвания има в [82, 83].

Тъй като големината на равновесното огъване на зоните не е единственият фактор, определящ големината на  $\Delta V_s$ , това, че SPV на дадена ОПЗ доминира, не означава, че

равновесното огъване на зоните там е най-голямо. Влияние може да окаже също така и скоростта на рекомбинация на повърхността (интерфейса) [84].

Втора възможна причина е свързана с намаляването на фотонния поток, достигащ дълбокия интерфейс, дължащо се на частична абсорбция на светлина от погорележащи слоеве. За по-голяма яснота на ефекта нека да разгледаме случая, при който определен слой поглъща светлина, съответстваща на забранената му зона, но при това не генерира SPV, защото поради някаква причина не се получава разделяне на зарядите. Ако при енергии, по-малки от  $3\text{З}$  на този слой, подложката върху която е израстнат, генерира SPV, при достигане на  $3\text{З}$  на слоя, ще забележим “стъпало” в SPV спектъра (намаляване на  $|\Delta V_s|$ ), въпреки че слой не създава SPV сам по себе си. Ясно е, че в този случай знакът на наклона на “стъпалото” в SPV спектъра няма да има нищо общо с посоката на огъване на зоните при интерфейсите на този слой (така също и с неговия тип на проводимост, ако това е целта на изследванието).

Трябва да отбележим, че така представения анализ е приложим при измерване на  $\Delta V_s$  с метод на Келвин. В глава 12, е показано, как стои този въпрос при измерване на  $\Delta V_s$  със MIS метод. (тази забележка май ще трябва да я преместя другаде, може би в 4.2. , или в края на 8.1 с референция гл.13)

## 6.2. Приложения

От горната дискусия се вижда, че SPS-анализът позволява безконтактно и безразрушително електрично и оптично характеризиране на многослойни структури. С нея илюстрирахме възможностите за употреба при изследването им. С това, разбира се, не се изчерпват възможностите на SPS, още повече като се имат предвид опростяващите приближения, които приехме преди това, изключващи взаимодействието между съседни ОПЗ. Тяхното отчитане, подходяща постановка на измерванията и подходящ анализ на данните позволява разширяване на възможните приложения на SPS анализа. Този тип анализ е намерил значителна употреба в областта на наблюдаване и контрол на качеството при процесите на създаване на многослойни структури и тяхната обработка. Тук ще дадем няколко такива примера.

Goldstein твърди, че по дефиниция SPV измерванията се провеждат при условия на отворена верига [75, 76]. Следователно, ако генерираното от повърхността  $\Delta V_s$  в слънчевите клетки е незначително, то измерваният SPV сигнал трябва да е равен на напрежението на отворена верига на слънчевите клетки,  $V_{oc}$ . Това е потвърдено експериментално, като са изследвани слънчеви елементи, базирани, както на



монокристален, така и на аморфен-Si. Освен това експериментът потвърждава, че чрез измерване на  $\Delta V_s$  като функция на интензитета, може да се намери фактора за идеалност. Този автор прави също топографски измервания на  $V_{oc}$  за изследване на хомогенността на слънчевите клетки.

Изследванията на Gal [77] показват, че от спектрите на SPV могат да се идентифицират 33 на материалите в многослойна структура. Той разглежда структурата ZnO:Al/u-ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, предназначена за употреба като слънчев елемент. Резултатите потвърждават чувствителността на SPS към дълбоки интерфейси.

Както беше казано по-горе, задълбочени изследвания на тънки слоеве и хетеропреходи са направени от групата на Kronik и Shapira. В едно от първите си изследвания в тази област те представят оригинален подход за изучаване формирането на хетеропреходи и техните електронни характеристики, като наблюдават промените в повърхностния потенциал по време на формирането на прехода. Тези измервания водят до директно определяне прекъснатостта на енергетичните зони в областта на прехода, дължината на Дебай, ширината на ОПЗ. Така те успяват да конструират зонната диаграма на хетеропреход [49, 85]. Изследвания от този тип са правени за хетеропреход InP/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [49], също и за хетеропреход с поликристален слой CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>(CIGSe) [79]. В друга работа същите автори определят важни параметри на интерфейсите състояния на хетеропреход: енергетичното положение, плътност, термични и оптични напречни сечения. Те успяват да разграничат интерфейсите и обемни състояния, измервайки SPV спектри, интензитетна и времева зависимост на SPV. Някои от измерванията са правени в процеса на израстване на хетеропрехода [78]. В по-късни работи [20] Shapira и др. използват SPS измервания за качествен контрол на слънчеви клетки, базирани на ZnO/CdS/CIGS. Това дава възможност да се елиминират дефектните клетки след отлагането на всеки от слоевете.

Първите приложения на SPS за качествен контрол и наблюдение на процесите на създаването на хетероструктури се отнасят най-вече за слънчеви клетки. Една от причините е, че слънчевите клетки са идеално подходящи за SPS изследвания, тъй като те предварително са създадени така, че да осигуряват значителна абсорбция на фотони във интерфейсите, които представляват интерес. Два забележителни примера на SPS-базиран качествен контрол на други структури са докладвани от Krystek, който използва SPS като мярка за успешно легиране [86] и Mishori, който използва SPS за оценка на стесняването на 33 на легирана до израждане база в структура на биполярен транзистор с хетеропреход (HBT) [21].

Представените примери показват обширната област на употреба на SPV характеризирането в областта на многослойните структури, тънки слоеве, хомопреходи и хетеропреходи.

## 7. Фазова SPV спектроскопия

За разлика от SPV измервания с метод на Келвин, при който се измерва постоянното напрежение, нулиращо променливия ток във веригата, при MIS метода се измерва променливо напрежение, характеризиращо се с амплитуда и фаза. Тук може да кажем, че докато при Келвин метода цялата информация се съдържа в една величина и  $\Delta V_s$  принципно може да бъде, както с положителен, така и с отрицателен знак, при MIS метода информация се съдържа в две величини. Обикновено в MIS режим се изследва поведението на амплитудата на SPV сигнала, която по дефиниция е положителна. Само в малко на брой работи, които разглеждаме по-долу, са изследвани някои аспекти на поведението на фазата на SPV сигнала. Тези изследвания обаче не могат да претендират за систематична и изчерпателна картина на проблема. Както ще покажем в тази дисертация, фазата на  $\Delta V_s$  може да се използва като допълнителен източник на информация за процесите, протичащи в ПП при осветяването му със светлина.

Nakhmanson и колеги изучават реалната и комплексната компоненти на фотоелектродвижещата сила за случая на силно инвертирани Si и Ge MIS структури [87, 88]. Те намират максимално забавяне на  $\Delta V_s$  по фаза от  $90^\circ$  в случая на абсорбция на светлината в ОПЗ и допълнително фазово закъснение от  $45^\circ$  в случая на проникване на светлината в обема и при високи честоти на нахъсване на светлината. В по-нови изследвания Park и съавтори извеждат израз за  $\Delta V_s$  фазата в p/p+ и p/p- Si епитаксиални слоеве и изучават нейната честотна зависимост под и над “прагова честота”, която е свързана с ефективния капацитет и съпротивление на повърхностната ОПЗ [89]. И двете изследователски групи [87-89] отбелязват честотна зависимост на  $\Delta V_s$  амплитудата и фазата, като използват само една или няколко дължини на вълната на възбуждащата светлина. Освен това, в техните модели посоката на огъване на зоните (т.е. типа на ПП) е зададена предварително, а не се определя от експеримента. Sharma и др. [27] изучават спектралната зависимост на  $\Delta V_s$  амплитудата и фазата в обемен полуизолиращ GaAs, където зоните са почти плоски и основният принос към измереното  $\Delta V_s$  при възбуждане над-33 (под-33) се дължи на Дембер ефекта (процес свързан с дефектни нива). Спектрални измервания на  $\Delta V_s$  амплитудата и фазата са били използвани в [90, 91], за да се определи ориентацията на диполните моменти в

хетеропреходи на епитаксиални слоеве от p- и n-тип AlGaAs, израстнати върху подложка от GaAs. Тези автори дискутират фазовия спектър в смисъл на относителни фазови промени при някаква критична дължина на светлинната вълна, без да дефинират нулева стойност на фазата. Повечето статии посветени на SPV измервания в нано-структури докладват спектри само на амплитудата на  $\Delta V_s$  и не представят спектралното поведение на фазата на  $\Delta V_s$  сигналите [92-95].

В тази дисертация са представени спектри, както на амплитудата, така и на фазата на SPV сигнала. Въз основа на детайлен анализ на тези спектри и условията на измерването им, е показано как може да се използва спектърът на  $\Delta V_s$  фазата за определяне на някои важни характеристики на обемен материал (глава 12) и на нано-структури (глава 13).

## 8. SPS на нано-структури

В нано-структурните материали движението на свободните носители на заряд е пространствено ограничено в потенциална яма в едно, две, или във всичките три направления в области от порядъка на нанометри, например от  $\sim 1$  до  $\sim 100$  nm. Такива размери са **сравними с или са по-малки от дължината на свободния пробег  $\lambda$**  на носителите в съответните материали и това е причина за възникването на **квантови ефекти**, наречени най-общо **размерно квантуване**. Последните се изразяват в поява на дискретни енергетични нива и стойности на импулса и съответна промяна на плътността на състоянията в сравнение с обемната. Освен това пространственото ограничение засилва Кулоновото взаимодействие между електрони и дупки, което води до увеличаване енергията на връзка и силата на осцилатора на екситоните.

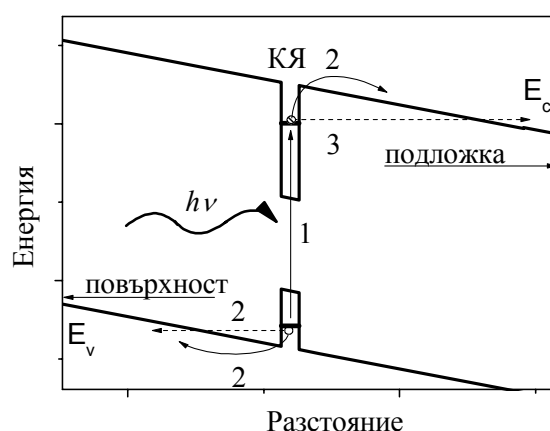
Тези характерни особености на нано-структурите пораждат техните качествено нови свойства (в сравнение с обемните материали), които са интересни от една страна за фундаменталната физика, а от друга - за създаване на уникални прибори и интегрални схеми за микроелектрониката, оптоелектрониката, фотониката и информационните технологии.

Нано-структурите се характеризират със значителни различия в абсорбционния си спектър спрямо обемните материали, на които са базирани. Тъй като SPV спектърът е свързан с абсорбционния спектър, тези различия могат да се измерят със SPS. Абсорбционният спектър на нано-структурите се характеризира с пикове, съответстващи на оптични преходи между различни квантови нива в тях. Такива характеристични пикове се наблюдават и в SPV спектрите на същите нано-структури.

В тази глава са изложени различни механизми на генериране на SPV в наноструктури. Направен е обзор на съвременното приложение на SPV за изследване на такива материали.

### 8.1. Механизми на SPV генериране в наноструктури

Тук ще представим някои особености при генерирането на SPV в тези структури, и различието спрямо SPV на обемни материали и тънкослойни наноструктури. Механизмите за генериране на SPV в наноструктури са еднакви, без значение дали наноструктурата е едно-, дву- или тримерна. За пример ще разгледаме генерацията на SPV в квантова яма (КЯ).



Фиг. 8.1. Схематична зонна диаграма на КЯ при наличие на електрично поле. Процесите водещи до генериране на SPV са обозначени както следва: (1) оптична генерация на свободни носители, (2) термично излизане и (3) тунелно излизане на носителите от ямата, последвано от пространствено им разделяне от електричното поле.

При поглъщането на фотон от КЯ, се генерират двойка електрон-дупка (процес 1 на Фиг. 8.1). За да се получи SPV сигнал обаче, те трябва да бъдат разделени в пространството. За типичните размери на КЯ от няколко nm, разделянето на електроните и дупките в нея поражда  $\Delta V_s$  от няколко fV [95], шест порядъка по-малко от най-ниските SPV сигнали (няколко nV [34]) и следователно твърде малък сигнал, за да бъде измерен със SPV техниката. SPV сигнал с обичаен магнитуд, произхождащ от КЯ, може да бъде регистриран, ако по някакъв начин генерираните електрони и/или дупки излязат от нея (процес 2 и 3).

Основно има два начина за излизане на носителите от КЯ: термично (процес 2 на Фиг. 8.1) и тунелно (процес 3 на Фиг. 8.1). До каква степен ще се проявява едният или

другият начин, зависи от височината на бариерите на КЯ, температурата и големината на електричното поле, ако то присъства. Само термично излизане от КЯ би довело до експоненциална температурна зависимост на SPV, генерирано от КЯ [96, 97], но обикновено получената такава е не-експоненциална, което говори, че освен термично излизане присъстват и други механизми, например тунелно излизане (процес 3) [96, 97]. За разлика от обикновеното SPV(обемни материали), което нараства с намаляване на температурата [47], SPV получено от КЯ намалява с намаляване на температурата [98, 99]. Този ефект се дължи на намаляването на термичната енергия, необходима на носителите, за да напуснат КЯ.

Доколкото причината за разделяне на напусналите ямата носители е електричното поле в околността ѝ, то посоката на SPV пика, породен от оптичен преход в нано-структура, ще отразява посоката на това поле.

Трябва да отбележим, че има и други механизми, различни от горния, за обяснение на посоката на SPV пика от нано-структура. Възможно е например, самата нано-структура да не генерира SPV, а абсорбцията в нея да намалява фотонния поток, генериращ SPV в някаква ОПЗ, разположена под нея (например ОПЗ на подложката, върху която е израстната структурата). В този случай посоката на SPV пика няма да отразява посоката на полето в околността на нано-структурата.

## 8.2. Приложения

След първото успешно приложение на SPV за изследване на нано-структури [97], различни групи учени го прилагат за различни типове нано-структури, съдържащи квантови ями, квантови точки (КТ), свръхрешетки (СР), вградени слоеве съдържащи КТ в СР. По-долу е представен обзор на тези изследвания.

### 8.2.1. Структури съдържащи квантови ями и свръхрешетки

Доколкото ни е известно, първото безконтактно SPS изследване на **хетероструктура с една КЯ** е направено от Kаgrovich [96, 97]. Този автор изучава образци от GaAs с една КЯ от InGaAs, лежаща близо до свободната повърхност на GaAs. В тези начални изследвания той е успял да определи най-ниските квантови преходи 1H-1E и нарастването на енергията им с намаляване размера на ямата. В някои случаи той наблюдава също 2H-2E преходи. В допълнение установява чувствителност на SPV спектъра към поляризацията на възбуждащата светлина, което потвърждава нискоразмерната природа на наблюдаваните преходи. Групата на Kronik и Shapira представя още изследвания на единични КЯ с SPS [100]. Те изследват КЯ от GaAs,

вградена в *i*-слоя на p-i-n структура от AlGaAs. Тази структура е израстната върху силно легирана подложка от  $n^+$  GaAs. Експериментът е комбиниран с числени симулации, които са в съгласие с експеримента, позволяват по-пълно разбиране на свойствата на структурата, както и определянето на някои от параметрите ѝ. Тези изследвания показват, че могат да се определят много от параметрите на структурата, като ефективно време на живот на носителите в ямата, ширина на ямата, дължината на вълната на излъчване на тази структура, която основно може да се използва за направата на лазерни устройства. Изследванията на групата на Kumar са още едно потвърждение за ползата от SPV при изследването на КЯ. Те разглеждат квантови ями с напрегнати слоеве от GaAs\InGaAs\GaAs при температури под 100 K [94, 101].

Kronik и Sharira са първите, които изследват особеностите на структура с *много квантови ями* от GaAs/AlGaAs и на CP, използвайки SPS [102]. Пресметнатите стойности за преходите 1НН-1Е и 2НН-1Е в структурата много добре съвпадат с експериментално наблюдаваните SPS пикове. Също така, в зависимост от това, дали пиковете в SPV спектъра са минимума или максимуми, те определят посоката на наклона на зоните в областта на КЯ. Допълнително е установено, че на повърхността на образеца има повърхностни състояния, които са премахнати след ецване. В SPV спектъра се наблюдават “стъпала”, които са приписани на преходи зона-зона в обемните GaAs и AlGaAs. Поради това, че “стъпалата” са отместени към по-малки енергии, е заключено, че ефектът на Франц-Келдиш оказва влияние. В по-нататъшни изследвания на тези материали [103] групата на Kronik и Sharira разработва нов метод за характеризиране на структури и устройства, съдържащи КЯ. Базирайки се на SPS и числени симулации, те определят подходящи параметри за израстване на изследваната структура, а също така и някои характеристики на готовата структура.

В SPV спектъра на CP, Sharira и др. наблюдават три минимума, съответстващи на преходи 1НН-1Е, 2НН-2Е и 3НН-3Е. Преходът 4НН-4Е също се наблюдава като плитка долина. В този случай ширината на пиковете е по-голяма от тази на образеца с много квантови ями поради формирането на минизони в CP и всеки минимум се намира в средата на пресметнатите преходи между минизоните на електроните и дупките.

Както в образеца с много квантови ями, така и в CP, всички симетрични-позволенни Е-НН преходи се наблюдават при стайни температури. В контраст на това, фотолуминесцентните (ФЛ) измервания на същите образци проявяват само първия квантов преход в образеца с много квантови ями и само първите два в CP образеца. В

сравнение с трансмисионната спектроскопия, SPS не изисква изтъняване на подложката и е по-лесно да се направи, отколкото възбуждането на ФЛ [102].

Тези изследвания показват ясно, че SPV спектроскопията притежава способността да предоставя информация за абсорбционни особености, свързани с кванови преходи.

### 8.2.2. Структури съдържащи квантови точки

Няколко групи се занимават с изследване на КТ от InAs. Чрез SPS и ФЛ Karpovich [104] изследва ефекта на дебелината и химичния състав на покриващия слой, върху свойствата на слой от самоорганизирани КТ от InAs. Показано е, че променяйки горните параметри, е възможно да се настроят енергиите на основния преход в КТ в един интервал от 0.72-0.95 eV. Touskova [92] показва, че като допълнение на ФЛ спектроскопия, SPS на КТ може да даде допълнителна информация за оптичните преходи, а също така, че SPS може да се използва за изучаването както на един слой, така и на много слоеве съдържащи КТ. Bhattacharyya и др. [105] изучават самоорганизирани ансамбли от InAs КТ в подложка от GaAs(001) чрез SPS с поляризирана светлина. В спектрите наблюдават 4<sup>th</sup> открояващи се особености, свързани с КТ, чиято природа се различава за сондираща светлина, падаща по [001] и поляризирана паралелно на [110] и  $[1\bar{1}0]$  направления. Поляризационната анизотропия показва, че с промяната на поляризацията за преходите с най-ниска енергия има промяна само в силата на осцилатора. Чрез сравнение със симулации на абсорбционни спектри авторите показват, че главните особености на наблюдаваната оптична поляризационна анизотропия могат да се разберат на базата на модел, в който страничното ограничение на носителите в КТ в плоскостта (001) се представя чрез един дву-мерен анизотропен потенциал на хармоничен осцилатор.

### 8.2.3. Нано-структури за приборостроенето

Поради предимствата на SPV измерванията, те са привлекателен метод и за изследване на нано-структури, предназначени за приборостроенето (device nanostructures). Едно такова изследване е направено от Aigouï, който измерва SPV спектър на лазерна структура от самоорганизирани InAs/GaAs КТ [19]. С помощта на производната на SPV спектър са извлечени три прехода, свързани с КТ и два свързани с други части на структурата. В друго изследване Ashkenasy изучава хетероструктурен лазер, базиран на единична InGaAs КЯ с плавен коефициент на пречупване [106]. В този случай при стайна температура са наблюдавани четири пика, свързани със

“симетрично-позволени” HH-E преходи, а така също и пети пик, дължащ се на комбинация от няколко “симетрично-забранени” прехода. Числени симулации показват, че енергията на прехода 1HH-1E най-силно се влияе от моларната част на слоя InGaAs, докато енергията на прехода 2HH-2E е чувствителна главно към големината на електричното поле в КЯ, поради квантово ограничение Щарк-ефект. Тези два важни параметъра могат да се извлекат от SPV експеримент. Използвайки симулацията, е пресметната зависимостта на енергията на прехода 1HH-1E от електричното поле, по-специално нейната стойност при малки стойности на електричното поле. Това позволява безконтактна оценка на работната дължина на вълната на лазера, базирана на характеристиките на слоя, преди завършване на устройството. В по-нови изследвания Liang представя още едно приложение на SPS в областта на приборостроенето [93]. Той изследва 1.3  $\mu\text{m}$  InGaAlAs/InP VCSEL (Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser), като при това освен стандартното SPV той използва и differential surface photovoltage spectroscopy (DSPS). Измервания са правени за различни температура и ъгъл на падане. DSPS и SPS проявяват съществена чувствителност към екситонните преходи на HH в КЯ и богата интерференчна структура, свързана с огледалните слоеве, докато за сравнение спектърът на отражение проявява особености, свързани само с интерференцията.

От горните примери, става ясно, че SPS се явява обещаващ инструмент за характеризирание на нано-структури.

Накрая искаме да отбележим, че досега няма SPS изследвания на квантови жички (КЖ) и на КЯ, вложени в СР. От една страна тези нано-структури са важни, както за фундаменталната физика, така и за приборостроенето. От друга страна, може да се очаква, че тяхното характеризирание със SPS ще даде ценна информация за електронните им състояния и за оптичните им свойства. Ето защо ние си поставихме за цел да изучим този открит проблем. Основни сведения за двата типа нано-структури са дадени в началото на съответните глави в специалната част (гл. 11 и гл. 14)



## Цели и задачи

### Цели

Целите на Дисертацията са определени въз основа на детайлния и критичен обзор, представен в общата част, който отразява съвременното състояние на изследваните в нея проблеми. Те могат да се формулират накратко така:

1. Създаване на експериментална установка и на методика за SPS измервания в MIS режим.

2. SPS-измерване на дифузионната дължина на неосновните носители в обемни кристали от Si и в мултикристален Si (Mc-Si), покрит с  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ . Образците са приготвени с модерни технологии в Централна Лаборатория по Слънчева Енергия и Нови Енергийни Източници (ЦЛ СЕНЕИ) на БАН и са актуални за целите на модерната фотоволтаика.

3. Определяне електронните преходи в нано-структура с размити интерфейси, състояща се от CP от GaAs/AlGaAs с вградени квантови ями от GaAs, чрез SPS.

4. Използване спектъра на фазата на SPV сигнала като оригинален източник на информация за характеризирание на обемни материали и многослойни структури.

5. Изследване влиянието на интерфейското размиване върху електронната структура на V-образни квантови жички от AlAs/GaAs. Тази цел има два аспекта. От една страна, почти няма такива изследвания за квантови жички. От друга страна, формулираният проблем представлява необходима първа стъпка към предстоящото характеризиране на споменатите нано-структури със SPS.

### Задачи

За изпълнението на така формулираните цели бяха поставени следните задачи:

1а. Проектиране и изработване на оригинален полупрозрачен електрод, служещ за детектор на SPV сигнала в MIS метода.

1б. Изграждане и калибровка на апаратура за SPV и SPS измервания.

2. Измерване на SPV спектри на обемни кристали от Si и на мултикристален Si, покрит с  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  и извличане на дифузионната дължина на неосновните носители от анализа на измерените спектри.

3а. Измерване на амплитудни SPV спектри на CP от GaAs/AlGaAs с вградени квантови ями от GaAs с размити интерфейси и определяне на оптичните преходи в тези нано-структури от анализа на измерените спектри.

3б. Числено пресмятане на електронната структура на нано-структурите от 3а. и сравняване на така получените енергии на оптични преходи с експериментално определените от анализа на техните спектри.

4а. Измерване на фазови-SPV спектри в кристален Si и в полуизолиращ GaAs и определяне посоката на повърхностно огъване на зоните в образците от анализа на измерените спектри.

4б. Измерване на фазови SPV спектри на свръхрешетки от GaAs/AlGaAs с вградени квантови ями от GaAs с размити интерфейси и определяне на електронните преходи в тази нано-структура въз основа на анализа на измерените спектри.

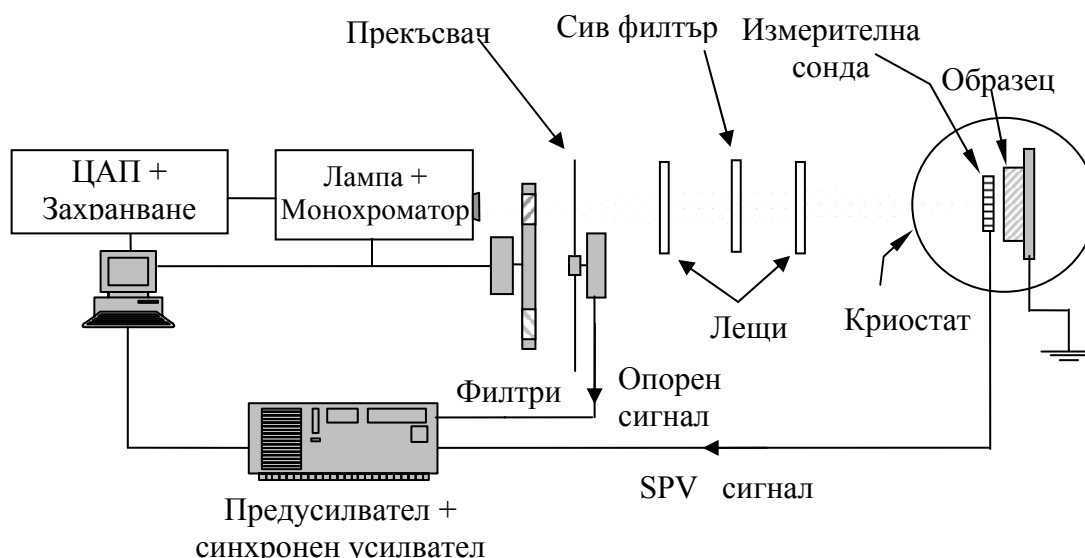
5. Числено пресмятане на електронната структура на V-образни квантови жички с различна степен на размиване на интерфейсите.

## II. Специална част

### 9. Експериментална част

#### 9.1. Апаратура

На *Фиг. 9.1* схематично е представена разработената апаратура. Тя условно е разделена на оптична, електрична, механична и температурна част, които са разгледани в отделни точки.



*Фиг. 9.1. Схема на апаратура за SPV измервания*

##### 9.1.1. Оптична част

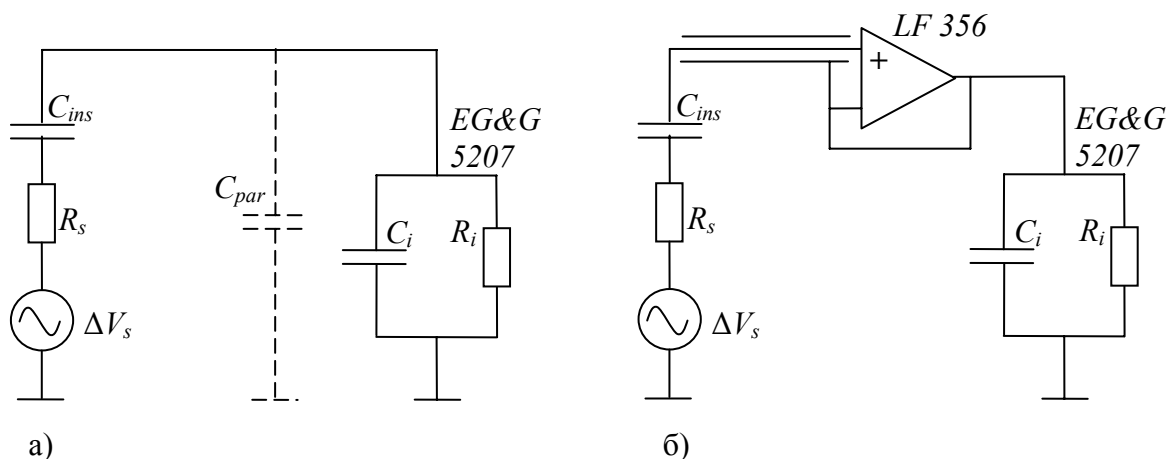
Оптичната част се състои от лампа, монохроматор, филтри и лещи. Лампата е халогенна с нагреваема волфрамова жичка и мощност 100 W. За по-добра температурна стабилност е поставена в кутия, заедно с параболично огледало, което фокусира снопа върху процепа на монохроматора. Използван е монохроматор SPEX ( $f = 0.22$  м) с две дифракционни решетки с 600 или 1200 резки на милиметър. Чрез промяна на ширината на входния и изходния процеп може да се регулира интензитета на светлинния сноп в определени граници. В допълнение може да се използва и набор от сиви (мрежести) филтри.

Поради това, че коефициентът на абсорбция е на порядъци по-голям за фотони с високи енергии, трябва да се вземат специални мерки, за да се избегне осветяване с

нежелана дължина на вълната. Тъй като от процепа на монохроматора излизат  $\lambda$ ,  $\lambda/2$ ,  $\lambda/3$ ..., след него се поставят филтри, които да пропуснат само желатия порядък и да отрежат неговите кратни. Ние сме използвали първи порядък и набор от 4 филтъра, за да покрием целия диапазон от 1800 nm до 600 nm.

### 9.1.2. Електрична част

В тази точка са описани елементите, които служат за детектиране и обработка на сигнала. Използван е EG&G 5207 синхронен усилвател с входно съпротивление  $R_i = 100\text{ M}\Omega$  и капацитет  $C_i = 40\text{ pF}$ , който получава опорен сигнал от драйвера на оптичния модулатор. Ако сигналът е много слаб, той може да се обработи от вградения в усилвателя предусилвател с входно съпротивление  $R_i = 100\text{ M}\Omega$  и капацитет  $C_i = 15\text{ pF}$  с коефициент на усиление 1000.



Фиг. 9.2. Еквивалентна схема на верига за SPV измервания: (а) без повторител на напрежение и (б) с повторител на напрежение. Образецът е представен като източник на променливо напрежение  $\Delta V_s$ ,  $C_{ins}$  – капацитет на измерващия електрод,  $C_{par}$  – паразитен капацитет на кабелите,  $C_i$  - входен капацитет на измервателния уред.

Съгласно разглеждането в т.3.2, коефициента на предаване на веригата  $k$  се дава с израза (3.8). Тъй като условието (3.9а), винаги е изпълнено ( $R_s$  обикновено е няколко  $\Omega$ ), то в израза за  $k$  може да се пренебрегне членът  $R_s/R_i$ . За честотната област (3.9в), в която веригата не внася фазово отместване на измервания спрямо опорния сигнал, комплексната част на знаменателя в (3.8) може да се пренебрегне и следователно изразът за  $k$  се опростява до:

$$(9.1) \quad k = \frac{C_{ins}}{C_{ins} + C_i}.$$

Този израз определя амплитудната характеристика на  $k$ .

От (3.9в) се вижда, че намаляването на  $C_i$  увеличава горната гранична честота, а от (9.1), че подобрява амплитудната характеристика на  $k$ .

В използваната от нас електрическа верига участват два кабела, които предават SPV сигнала от образеца до измервателния уред, както следва: вътрешен - от образеца (който се намира в криостат) до изходящите BNC букси на криостата (с капацитет 28 pF) и външен, от BNC буксите до измервателния уред (с капацитет 230 pF). Тяхната сума ( $C_{par}$ ) се добавя към  $C_i$ . При използваните от нас максимални работни честоти (1800Hz) този допълнителен капацитет не е от значение по отношение на честотната характеристика на веригата (3.9в), но е от значение за амплитудната характеристика (9.1), тъй като е много по-голям от  $C_{ins}$ . Така например при типична стойност на  $C_{ins}=10$  pF, от (9.1) се получава, че  $k \approx 4\%$ . За да бъде минимизирано влиянието на паразитния капацитет на свързващите кабели е използван повторител на напрежение (основен елемент, на който е операционен усилвател LF 356) с входно съпротивление  $R_i=10^{12} \Omega$  и капацитет  $C_i=3$  pF и обратна връзка, свързана към уплетката на вътрешния кабел. Той е поставен върху BNC изходите на криостата, за да се елиминира паразитният капацитет на външния кабел. Освен това, с обратната връзка към уплетката на вътрешния кабел капацитетът на последния е намален от 28 pF до 16 pF. По такъв начин общият паразитен капацитет на кабелите, предаващи SPV сигнала, е намален 16 пъти (от 258 pF на 16 pF). В крайна сметка, като се добави оставащият паразитен капацитет към входния капацитет на повторителя се получава  $C_i=19$  pF. В резултат, при  $C_{ins}=10$  pF за  $k$  се получава почти 9 пъти по-висока стойност ( $k = 35 \%$ ).

По нататъшно подобряване на амплитудната характеристика е възможно, ако се увеличи  $C_{ins}$ . В допълнение това подобрява и честотната характеристика на веригата, тъй като намалява долната граница на използваните честоти.  $C_{ins}$  може да се увеличи чрез намаляване на разстоянието до образеца или чрез увеличаване на площта му. Тъй като  $C_{ins}$  се определя от геометрията на сондиращия електрод, този въпрос е дискутиран в точката, в която са описани електродите (т. 9.1.5).

Коефициентът на предаване се определя и експериментално, като SPV сигналът е заменен с източник на променливо напрежение (например Wavetek генератор), с който се задава определена стойност на напрежението. При това измерване може да се определи също така, дали схемата дава фазово отместване на  $\Delta V_{meas}$  спрямо  $\Delta V_s$  за

честотите в работния диапазон (вж. т. 12.2.3). Измерените и пресметнатите стойности за коефициента на предаване на веригата съвпадат.

#### 9.1.3. Механична част

Чрез компютър се контролират два стъпкови двигателя. Първият отговаря за дължината на светлинната вълна, излизаща от монохроматора (завърта дифракционната решетка), а вторият за положението на 4-те филтъра, монтирани на въртящ се диск. Тази автоматизация изключително много улеснява експеримента.

На пътя на светлината е поставен оптичен модулатор РТІ ОС4000, който наклъсва механично светлинния сноп с помощта на перка. Честотата на въртене се измерва с датчик, монтиран в държателя на перката. Така се получава опорният сигнал за синхронния усилвател.

#### 9.1.4. Температурна част

Образецът заедно с държателя са поставени в криостат Leybold-Heraeus, който позволява измервания от стайна до азотна температура чрез регулиране на потока на охлаждащия газ и мощността на вградения нагревател. В настоящата работа са представени измервания само при стайна температура.

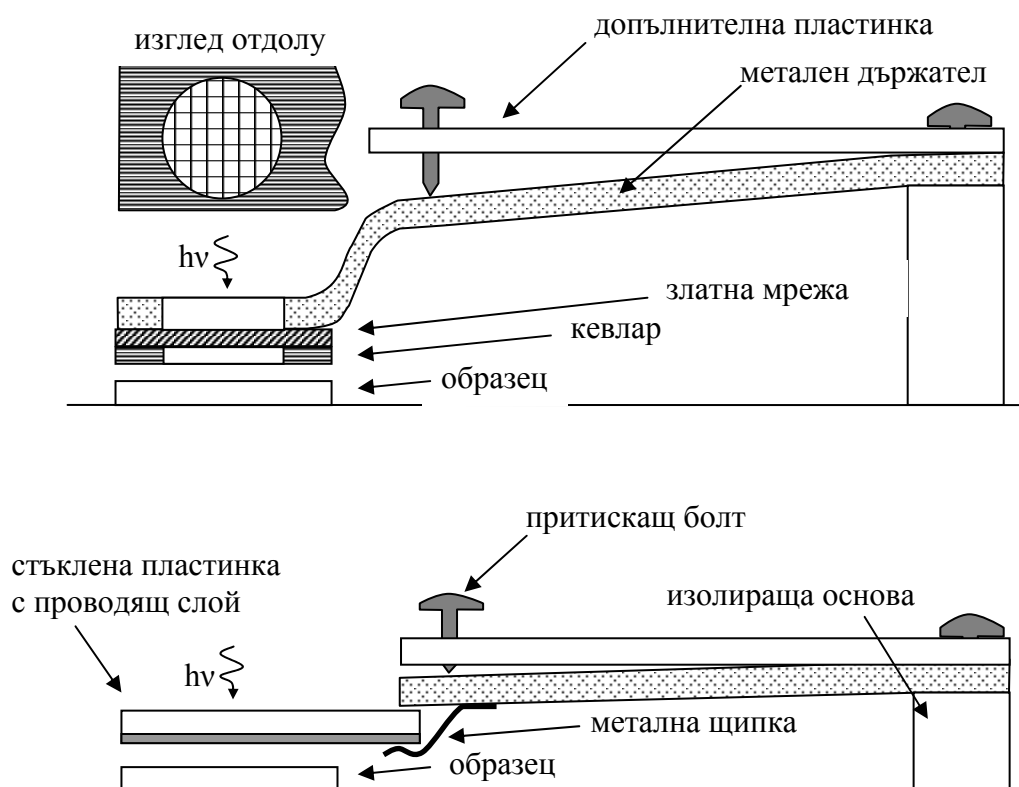
#### 9.1.5. Проектиране на полупрозрачен електрод

В т.3.3 от общата част са описаните предимствата и недостатъците на SPV техниките, използващи Келвин сонда и MIS структура. Вземайки под внимание и конкретните апаратурни особености (например използването на криостат), се спрехме на MIS техниката като по-подходяща за нашите условия.

В литературата са описани два основни типа полупрозрачни метални електроди в MIS структурата. Единият представлява метална мрежа, разделена от образеца с изолиращ слой [107, 108]. Този слой може да бъде примерно слюда, като понякога в него се изрязва отвор с подходящ диаметър, за да се избегне нежелано влияние върху светлинния сноп (спектрална зависимост или интерференция). Другият вариант представлява полупрозрачен проводящ слой, например  $\text{In}_2\text{O}_3$  легиран с Sn (Indium-Tin-Oxide) или  $\text{SnO}_2$ , отложен върху прозрачна подложка (стъкло или кварц) [109, 110]. В някои случаи допълнително е нанесен и диелектричен слой [111].

За някои количествени измервания електродът трябва да отговаря на някои допълнителни условия. При определяне дифузионната дължина на неосновните

носители например, размерите на изследваната площ от повърхността на образца трябва да са достатъчно големи, за да е валидно едномерното разглеждане на проблема. При измерване големината на огъването на зоните на повърхността на ПП или на друга величина, зависеща от това огъване, дебелината на изолятора между детектиращия електрод и ПП трябва да е по-голяма от ширината на ОПЗ на ПП, за да се избегне модификация на огъването на зоните. Тези изисквания, ще бъдат дискутирани в съответните точки (т. 10.1.1, т. 12.1.1).



Фиг. 9.3. Полупрозрачни електроди представени в надлъжно напречно сечение: (а) златна мрежа с кевлар и (б) стъклена пластинка с  $\text{SnO}_2$  слой.

В процеса на изготвяне на дисертационната работа бяха изработени и използвани и двата типа полупрозрачни електроди.

Първият е представен схематично на Фиг. 9.3а и представлява фина златна мрежа, залепена върху метален държател с работна област  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ , и с отвор  $3 \text{ mm}$ . Под мрежата е залепен кевлар (polyimide) с дебелина  $8 \text{ }\mu\text{m}$  със същия отвор. Неговата роля е да изолира електрически мрежата от образца. Държателят се закрепва с помощта на болт за изолираща основа заедно с допълнителна пластинка. В тази пластинка е навит

болт, който чрез натягане огъва държателя и съответно притиска сондата към образеца. Цялата конструкция е закрепена за медната плоскост, върху която се поставя образецът.

Видът на изолиращия диелектрик е избран поради подходящата производствена дебелина и лесната му обработка за получаване на исканата геометрия. Дебелината му е подходяща, поради следните съображения. Съгласно разглеждането в т.3.1, приближаването на измерващия електрод до ПП повърхност на разстояние, съизмеримо със ширината на ОПЗ, може да доведе до модифициране на истинското огъване на енергетичните зони при ПП повърхност, а оттам и на истинското  $\Delta V_s$ . Това влияние се елиминира в Келвин метода, който по природа е нулев метод, за разлика от MIS метода, в който този въпрос остава отворен. При ширина на ОПЗ за обеднен Si от 0.1 до 0.3  $\mu\text{m}$  е ясно, че изолатор с дебелина 8  $\mu\text{m}$  е подходящ за изследвания на този ПП, изискващи да няма модифициране на истинското  $\Delta V_s$ .

Трябва се отбележи, че разстоянието от 8  $\mu\text{m}$  между метала и ПП трудно се постига поради микронеравности на изолатора. Освен това, при притискането на електрода към образеца е възможно да се получи огъване на самия електрод или да се образува клиновидна междина между него и ПП. Тези ефекти променят геометрията на кондензатора и по тази причина, където е било необходимо, големината на капацитета е измервана експериментално.

По отношение на коефициента на предаване на електрическата схема, при употребата на този електрод, може да се каже следното. При гореописаната геометрия е измерена една типична стойност за  $C_{ins} = 9$  pF. При  $C_i = 19$  pF (вж. т. 9.1.2), съгласно (9.1) за коефициента на предаване се получава  $k = 32$  %. При измерване на  $\Delta V_s$  обаче, неосветената част на образеца под рамката на държателя (Фиг. 9.3а), се явява паразитен *тъмнови капацитет*, който се отнема от  $C_{ins}$  и се добавя към  $C_i$ . Като се отчетат геометричните размери на светлата и тъмната част, както и наличието на кевлар в тъмната част за паразитния тъмнови капацитет се получава 8 pF. Така  $C_{ins} = 1$  pF,  $C_i = 27$  pF и в крайна сметка  $k = 3.6$  %. Като се има предвид, че  $R_i = 10^{12} \Omega$ , за най-ниската работна честота с този електрод (вж. (3.9в)) получаваме, че трябва да е много по-голяма от 0.16 Hz, за да се избегне модифициране на фазата на измерваният сигнал от електричната верига. Още при 1 Hz фазовото отместване на измерваният сигнал е под  $1^\circ$ .

Вторият електрод (Фиг. 9.3б) представлява стъклена пластинка с размери 5 x 5  $\text{mm}^2$ , върху едната страна на която е отложен слой от  $\text{SnO}_2$ , който е полупрозрачен и проводящ. Механичното закрепване е подобно на предходния вариант, като малка разлика има при окабеляването. Тъй като е невъзможно запояване на жичка към слоя,



върху него е нанесена сребърна паста там, където металната щипка защипва стъклената пластинка. Проводящият слой се притиска до образеца плътно (до появата на Нютонови пръстени). Ролята на изолатор в този случай се изпълнява от окисния слой на повърхността му или може да се използва допълнителен изолатор, например (~0.1 mm) лабораторно стъкло. Този електрод се осветява изцяло и не страда от паразитни капацитети, свързани с тъмнова област. При дебелина на изолатора 100  $\mu\text{m}$ , с диелектрична проникваемост  $\epsilon=3.4$ , за капацитета  $C_{ins}$  се получава стойност 7 pF, съответстваща на измерената. Това води до коефициент на предаване  $k\approx 27\%$ . Най-ниската работна честота при измерване с този електрод (вж. (3.9в)) трябва да е много по-голяма от 0.02 Hz.

Голяма част от измерванията са правени, като за изолатор е използван изолиращия покриващ слой на самата изследвана структура. При дебелина на този слой 100 nm, се получава около 1000 пъти по-голям капацитет  $C_{ins}$  и по-този начин  $k\approx 100\%$ .

От описанието на двата електрода може да се заключи, че и двата електрода имат своите предимства и недостатъци. Предимство на електрода от Au мрежа е възможността за измервания на ПП с гола или друга повърхност, закъсяваща SPV сигнала, тъй като има изолатор под електрода. Освен това, той позволява измервания, без да се модифицира истинското огъване на енергетичните зони при повърхността на ПП. Предимствата на електрода от SnO<sub>2</sub> са, че няма паразитни тъмнови капацитети, което подобрява коефициента на предаване на електрическата схема. Освен това, той може да се приближава до ПП на минимални разстояния, ограничени от изолиращия слой, покриващ ПП, което позволява достигане на максимален коефициент на предаване на схемата от 100 %. Електродът от Au-мрежа има пропускане на фотонния поток 58 %, докато електрода от SnO<sub>2</sub> - 87 %.

#### 9.1.6. Калибриране на апаратурата за SPV измервания

##### 9.1.6.1. Независещ от $\lambda$ фотонен поток

Тази калибровка е от изключителна важност за избраният от нас метод за определяне на дифузионната дължина на неосновните носители в ПП (“метод Б”, описан в т. 5.2), който изисква  $\Phi(\lambda) = const$ . Освен това, тя е необходима за спектроскопските изследвания, представени в дисертацията. Чрез Голей-детектор са калибрирани напреженията на лампата, които осигуряват постоянен фотонен поток за всяка дължина на вълната. За целта детекторът се поставя на мястото на образеца и служи за обратна връзка за промяна на напрежението, подавано на лампата. Процесът

се контролира от компютър, който посредством Цифрово Аналогов Преобразовател (ЦАП) контролира захранването на лампата и записва файла с напреженията, осигуряващи  $\Phi(\lambda) = const$ . Така записаният файл е с определена стъпка по  $\lambda$ , като ако е нужна междинна стойност, се прави интерполация. Калибрирането може да е доста времеемко. В зависимост от избраната стъпка и точност то може да отнеме часове за диапазон от няколкостотин нанометра. Температурната стабилност на лампата и захранващото напрежение са тези, които определят границата на точността, като при нас фотонният поток е постоянен с точност не по-лоша от 2%, варираща в различните диапазони.

#### 9.1.6.2. Спектрална характеристика на $SnO_2$ електрода.

Последният елемент, който би могъл да внесе грешка, е полупрозрачният електрод от  $SnO_2$ . За това с помощта на Голей-детектора е измерена спектралната характеристика на пропускането му и е установено, че то е константа в работния диапазон от дължини на вълната (т.е. не се наблюдава нито спектрално зависимо поглъщане, нито интерференция от проводящия слой).

Всички измервания са проведени при нормално осветяване и сканиране от големи към малки дължини на вълните, т.е. от ниски към високи енергии. За всяка дължина на вълната се измерва сигналът  $X$ , който е във фаза с опорния и сигналът  $Y$ , отместен на  $90^\circ$ . Амплитудата  $A$  и фазата  $\varphi$  на  $\Delta V_s$  се пресмятат с помощта на следните формули:  $A = (X^2 + Y^2)^{1/2}$ ,  $\varphi = \arctg(Y/X)$  (с отчитане на знаците на  $X$  и  $Y$ ). По този начин знакът на сигнала се определя от фазата, която носи и допълнителна информация за процесите, протичащи в образеца.

## 9.2. Изводи

Разработена е апаратура за SPV измервания на основата на MIS метода (вж. 3.2). Коефициентът на предавателната верига е подобрен, като е използван повторител на напрежение с отрицателна обратна връзка, намаляващ влиянието на паразитните капацитети на кабелите от образеца до измервателния уред. Направена е калибровка на захранващото напрежение на лампата с цел получаване на постоянен фотонен поток. Тази калибровка е от съществено значение и за спектроскопските изследвания и за измерването на  $L$ , представени в дисертацията. Оценена е спектралната характеристика

на оптично пропускане на електрода от  $\text{SnO}_2$  за детекция на SPV, за да се елиминират евентуални грешки при интерпретацията на измерванията.

В апаратурата се използват два оригинални електрода за извличане на SPV сигнал, които са конструирани съобразно целите на изследванията представени в дисертацията.

Разработената апаратура позволява спектроскопски изследвания на амплитудата и фазата на SPV сигнала, а също така и определянето на  $L$  на Si, а чрез малки модификации и на други ПП. Спектралният работен диапазон на възбуждащата светлина е в интервала от дължини на вълните от 1800 nm до 600 nm, при постоянен фотонен поток. Работната температура е от стайна до азотна. Експериментът е автоматизиран, и се управлява изцяло от компютър.

## **10. Определяне дифузионната дължина на неосновните носители в полупроводници**

### **10.1. Проверка на изискванията за правилно определяне на дифузионната дължина**

Условията, които трябва да са изпълнени за правилното определяне на дифузионната дължина на неосновните носители,  $L$ , чрез SPV спектрални измервания, комбинирани с прилагане уравнението на Гудман (5.8), са резюмирани в общата част (т.5.1). В тази точка тези условия, заедно с някои изисквания, специфични за метод Б, са дискутирани от гледна точка на това, доколко те са изпълнени в нашия експеримент [112].

Ще отбележим, че едно от основните изисквания на “метод Б”, за постоянен фотонен поток е дискутирано в т. 9.1.6.1, където е описана калибровката на апаратурата.

#### **10.1.1. Изискване за едномерност**

При извеждане уравнението на Гудман (5.8) се използва едномерното уравнение на непрекъснатостта. Разглеждането на едномерна задача предполага, че ефектите на дифузия в странично направление трябва да са пренебрежими. Условие за едномерно разглеждане може да се осигури, ако размерите на изследваната площ на образеца са много по-големи от дебелината му [113]. Това условие е изпълнено и за двата използвани сондиращи електрода, чиито размери са съответно 3 mm и 5 mm (т. 9.1.5), докато дебелините на образците са 330  $\mu\text{m}$  за FZ-Si и 180  $\mu\text{m}$  за mc-Si.

### 10.1.2. Обеднение на повърхността

Както видяхме в общата част (т. 5.1), при извеждане на уравнението на Гудман, се използва приближението на обеднена на повърхност. По тази причина при измервания на  $L$  се изключват образци с акумулация на повърхността.

Свободната повърхност на  $p$ -тип  $Si$  обикновено е в обеднение. Обаче повърхността на  $Si$  образци, които изследвахме, е покрита с диелектричен слой от  $(Al_2O_3)TiO_2$ . По тази причина проверихме посоката на огъване на зоните при повърхността. За целта използвахме разработената от нас методика, описана в гл. 12. Установихме, че с нарастване на енергията на светлината в областта около зона-зона енергии модулът на фазата на  $SPV$  сигнала нараства и клони към  $180^\circ$ . Това свидетелства за огъване на зоните при повърхността надолу и следователно за обеднена  $p$ -тип повърхност. В допълнение, свидетелство за обеднена повърхност е и силният  $SPV$  сигнал, получен при ниско ниво на възбуждане [114].

### 10.1.3. Доминиране на дифузионния транспорт.

Изключването на дрейфовия член от уравнението на непрекъснатостта означава, че дрейфовият принос към транспорта на носителите трябва да бъде пренебрежим спрямо дифузионния транспорт.

При измерване на  $L$  това приближение изключва образци, в които има далекодействащи полета (като например неравномерно легиране в по-голямата част от образеца).

Друго поле, което почти винаги присъства в ПП, е това в ОПЗ. Условието за пренебрегване ефектите на дрейф в ОПЗ може да бъде изпълнено, ако са удовлетворени неравенствата  $w \ll L$  и  $w \ll \alpha^{-1}$ , които бяха използвани при извеждане на уравнението на Гудман (т.5.1).

Първото неравенство  $w \ll L$  зависи от конкретните характеристиките на образеца. Типични стойности на  $w$  (ширината на ОПЗ) в  $Si$  с обеднена повърхност и със специфично съпротивление от 1 до 10  $\Omega \cdot cm$ , са от 0.1 до 0.3  $\mu m$  [47, 65]. Очакваните стойности на  $L$  за  $Mc-Si$  са няколко десетки микрона [115], а за кристалния  $Si$  са дори по-големи [65, 116]. Така, първото неравенство може да се приеме за изпълнено в използваните образци. По отношение на второто подусловие  $w \ll \alpha^{-1}$  ще отбележим, че в нашите измервания минималната дължина на възбуждащата светлина ( $\lambda_{min}=800 nm$ ) е подбрана така, че абсорбционната дължина  $\alpha^{-1}_{min} \sim 10 \mu m$  да е много по-голяма от ширината на ОПЗ,  $w$ . Освен това, ако това неравенство не е изпълнено, в Гудман плот

обикновено се получава отклонение от линейността [117, 118], което не се наблюдава при нас. Следователно заключаваме, че и второто неравенство е удовлетворено.

#### 10.1.4. Пренебрежимо влияние на задната страна на образеца

Изискването за пренебрежимо влияние на задната страна на образеца е продиктувано от приближението  $\Delta n(\infty) = 0$ , използвано при решаване уравнението на непрекъснатостта. На практика то означава, че на задната страна на образеца добавъчните носители могат да се пренебрегнат. Това изисква достатъчно дебел образец с размери, много по-големи от абсорбиционната дълбочина на проникване на използваните дължини на вълната на възбуждащата светлина  $\alpha^{-1} \ll d$ . Също така, размерите на образеца да са много по-големи от дифузионната дължина на неосновните носители,  $L \ll d$ , т.е. генерираните носители трябва да успеят да рекомбинират, преди да са достигнали задната страна на образеца. По този начин крайният размер на образеца не би имал съществена роля и влиянието на задният контакт е пренебрежимо.

**Първото неравенство**  $\alpha^{-1} \ll d$  може да се изпълни чрез подходящ подбор на дължините на вълната на възбуждащата светлина. Съгласно [65] практически е достатъчно да е изпълнено  $3\alpha^{-1} < d$ . За нашия Si образец,  $d = 330 \mu\text{m}$ , което ни позволява да използваме дължини на светлинната вълна до  $\lambda_{\text{max}} = 980 \text{ nm}$ , за които  $\alpha^{-1}_{\text{max}} = 100 \mu\text{m}$ . За Mc-Si  $d = 150 \mu\text{m}$ , което ни ограничава до  $\alpha^{-1}_{\text{max}} = 40 \mu\text{m}$  или  $\lambda_{\text{max}} = 940 \text{ nm}$ . **Второто неравенство**  $L \ll d$  показва, че до задния контакт не трябва да достигат неосновни носители чрез дифузия, защото тогава ще трябва да се отчете и скоростта на рекомбинация там, което не е направено при извода на уравнението на Гудман. То може да бъде нарушено за тънки образци с високо качество. През 60<sup>те</sup> години на миналия век типични стойности на  $L$  за Si са били десетки микрони и при дебелина на пластината 300-500  $\mu\text{m}$  изпълнението на това условие не е било проблем. През 90<sup>те</sup> години обаче  $L$  става стотици микрони и дори повече от милиметър [65, 116], поради което се налага отчитане влиянието на задния контакт. Lagowski представя метод за определяне на  $L$  за образци, чиято дифузионна дължина надвишава дебелината им, т.е. метод в който се отчита влиянието на задния контакт [65]. Предварително обаче е трудно да се каже, дали условието  $L \ll d$  е изпълнено, тъй като не знаем, колко е истинската дифузионна дължина. Anttila и Hahn [113] представят анализ, при който се разглеждат случаите, когато  $L$  става съизмерима с дебелината на пластината и я надвишава. Съгласно този анализ, за случая на силна рекомбинация на задната

повърхност, какъвто е нашият случай на омов Al заден контакт, може да се оцени, дали това условие е удовлетворено. В [113] е даден израз за измерената  $L$ , като функция от реалната  $L$ . Като параметри в тази зависимост влизат максималната дълбочина на проникване на светлината, коефициентът на дифузия, дебелината на образеца и скоростта на рекомбинация на задната повърхност. Параметрите в тази зависимост са ни известни, и при построяването ѝ, се оказва че измерената  $L$  е ограничена от дебелината на пластината (не може да я надвишава). Също така, от анализа се вижда, че при измерени стойности на  $L$ , по-малки от  $d/2$ , реалната стойност се отличава от измерената с грешка по-малка от 5%. И за двата образеца, използвани в нашите изследвания, за измерената  $L$  е изпълнено условието  $2L < d$ . Следователно грешката, породена от крайната дебелина на образците в нашия случай, е по-малка от 5%.

#### 10.1.5. Ниско ниво на възбуждане.

Уравнението на Гудман беше изведено при предположение за ниско ниво на възбуждане,  $\delta n \ll p_0$ . Тогава е в сила линейно приближение за скоростта на рекомбинация ((5.5), т. 5.1). Проверката дали сме в режим на ниско възбуждане изисква да познаваме  $\delta n(w)$ . Прякото измерване на  $\delta n(w)$  обаче е трудно. Ето защо, за да преценим, дали работим в режим на ниско възбуждане, сме приложили изложения по-долу подход, в който не се налага измерване на  $\delta n(w)$ .

Както бе отбелязано в общата част (т.5.2), важно условие за коректно измерване с метода Б е зависимостта между SPV сигнала и  $\delta n(w)$  да е линейна. Съгласно теорията за p-n прехода [28] в общия случай е валидна следната зависимост:

$$(10.1) \quad \delta n(w) = n_0 \left( \exp\left(\frac{e_0 \Delta V_s}{kT}\right) - 1 \right).$$

От уравнение (10.1) се вижда, че линейна връзка между  $\Delta V$  и  $\delta n(w)$  се получава, ако е изпълнено условието:

$$(10.2) \quad \Delta V_s \ll \frac{kT}{e_0},$$

тъй като тогава експонентата може да се разложи в ред и да се пренебрегнат членовете от втори и по-горен порядък. Тогава се получава:

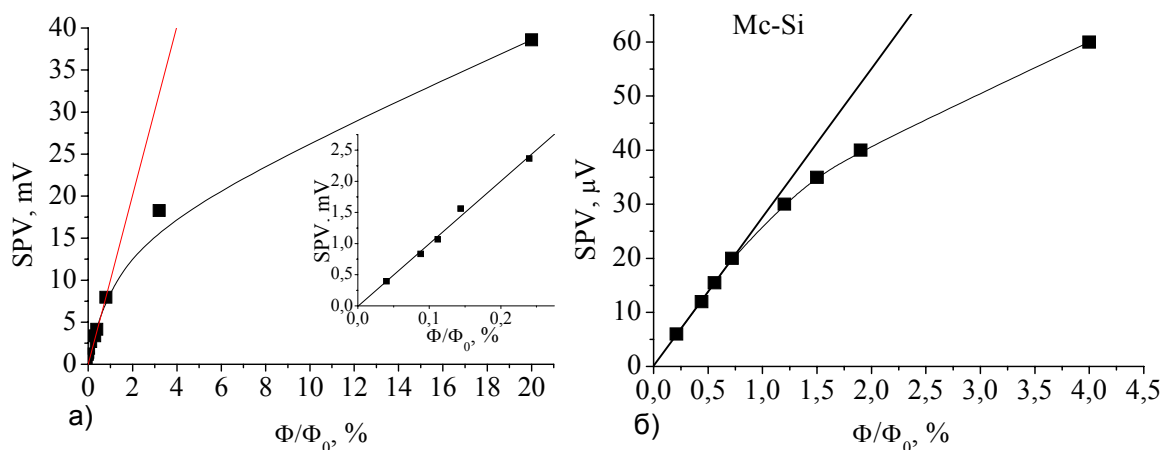
$$(10.3) \quad \delta n(w) \approx n_0 \frac{e_0 \Delta V_s}{kT}.$$

От (10.2), (10.3) и от  $n_0 \ll p_0$  (p-тип ПП) следва, че и неравенството  $\delta n \ll p_0$  ще бъде удовлетворено, т.е. условието за ниско ниво на възбуждане е изпълнено. От горните разсъждения следва, че при стайна температура ( $kT/e_0 = 25$  mV) условията за линейна връзка между  $\Delta V_s$  и  $\delta n(w)$ , съответно и за ниско ниво на възбуждане, ще са изпълнени при стойности на  $\Delta V_s$  около или по-малки от 1-2 mV.

В случаите, когато не е известен коефициентът на предаване на измервателната верига обаче стойността на  $\Delta V_s$  може да е подценена, което ще опорочи сравнението ѝ с  $kT/e_0$ . Тогава ASTM протоколът препоръчва проверка за линейност между  $\Delta V_s$  и  $\Phi$  [119], която може да се направи лесно. Наличието на линейност между  $\Delta V_s$  и  $\Phi$  с голяма достоверност показва, че връзката между  $\Delta V_s$  и  $\delta n$  също е линейна ((5.8), (10.3)), което според изложеното по-горе ((10.2) и (10.3)) означава че е изпълнено условието за ниско ниво на възбуждане  $\delta n \ll p_0$ .

В нашите измервания предварително е изследвана зависимостта на SPV сигнала от фотонния поток,  $\Delta V_s(\Phi)$ . За определяне на L са избрани стойности на  $\Phi$ , за които тя е линейна. Установено е, че и за двата вида Si образци тези стойности на  $\Phi$  са по-малки от  $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Освен това проверихме, че за такива стойности на  $\Phi$  е изпълнено и другото, по-силно изискване, гарантиращо ниско ниво на възбуждане (10.2). Това става ясно от следните разсъждения. При  $\Phi = 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  в монокристалния Si образец SPV сигналът е от порядъка на 1 mV, докато за Mc-Si той е под 30  $\mu\text{V}$ . Измерванията на кристалния Si са направени с електрода от SnO<sub>2</sub>, при което като изолатор в MIS структурата е използван окисният слой на образца (дебел около 100 nm). Следователно, съгласно т. 9.1.5, коефициентът на предаване в случая е  $k=100\%$  и измереният сигнал съвпада с реалното SPV. При Mc-Si обаче измерванията са направени с електрода от Au мрежа, която има  $k=3.5\%$ . От това следва, че реалният SPV сигнал и в този образец е около 1 mV. От гореизложеното можем да заключим, че при измерванията при стайна температура и в двата образца е изпълнено условието за ниско ниво на възбуждане, което позволява използването на уравнението на Гудман.

На *Фиг. 10.1* са представени измерените зависимости на SPV сигнала от фотонния поток за монокристалния Si и за Mc-Si образци. Със 100% е означен фотонен поток  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Вижда се, че линейност при FZ-Si се наблюдава за  $\Phi$ , по-нисък от  $\approx 0.25\%$  ( $0.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), а при сигнали над 10 mV има съществено отклонение от линейността. Ако се направят корекциите на SPV сигнала от Mc-Si, като се отчете коефициента на предаване на веригата, се получават подобни резултати и за този образец.



Фиг. 10.1. Зависимост на SPV сигнала от фотонния поток за FZ-Si (а) и за Mc-Si (б), получени при възбуждане с  $\lambda=900$  nm и честота на нагъсване на фотонния поток 94 Hz. Със 100% е означен фотонен поток  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Във вложената графика е показан увеличен интервалът, в който се наблюдава линейност.

#### 10.1.6. Постоянна скорост на повърхностна рекомбинация.

Тъй като в уравнението (5.11) на “Метод Б”,  $S$  влиза в константния коефициент, следва, че по време на сканирането по енергии е необходимо да имаме  $S = const$ . В използвания спектрален диапазон промяната на SPV сигнала е сравнително малка. Това е свързано с факта, че възбуждането е с енергия по-голяма от 33 на Si. Слабата промяна на SPV сигнала позволява да приемем, че и повърхностният потенциал се изменя сравнително малко по време на сканирането, а оттук, че и скоростта на рекомбинация на предната повърхност остава приблизително постоянна.

#### 10.1.7. Известен коефициент на отражение.

За свободна Si повърхност коефициентът на отражение  $R(\lambda)$  има слаба зависимост от дължината на вълната [28], която обикновено може да се пренебрегне и  $R$  да се приеме за константа. В нашия случай диелектричен слой от  $(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{TiO}_2$  покрива повърхността на образците и трябва да бъде оценено влиянието му. По тази причина са направени пресмятания на зависимостта  $R(\lambda)$  за моделна структура със същите параметри като изследваната (дебелини и показатели на пречупване на слоя и пластината). За целта е използван методът, описан в [120]. Резултатите от пресмятанията в интервала от 800 до 1200 nm могат да се представят с формулите:

$$(10.4) \quad R(\lambda) = -0.32858 + 6.31318 \times 10^{-4} \lambda - 1.79934 \times 10^{-7} \lambda^2$$

за монокристален Si и с



$$(10.5) \quad R(\lambda) = 0.19499 + 1.43258 \times 10^{-4} \lambda - 5.48376 \times 10^{-8} \lambda^2$$

за Mc-Si. И в двата израза  $\lambda$  е в nm. Тези зависимости са отчетени в (5.4), което дефинира ефективния фотонен поток.

#### 10.1.8. Подходящи данни за коефициента на абсорбция

За точността на определянето на  $L_n$  е важно да се използва подходяща спектрална зависимост на абсорбцията  $\alpha(\lambda)$ .

За нашите изследвания сме избрали съвременни данни за коефициента на абсорбция на монокристалния Si от [121], дадени със следната емпирична зависимост:

$$(10.6) \quad \alpha(\lambda) = \left( \frac{83.15}{\lambda} - 74.87 \right)^2,$$

където  $\lambda$  е в  $\mu\text{m}$  и  $\alpha$  е в  $\text{cm}^{-1}$ . Приближението за  $\alpha$  е валидно в диапазона от 700 до 1100 nm, в който попадат нашите данни за извличане на  $L$ . За Mc-Si този израз води до отклонение от линейността на данните. Данните могат да се разделят на две групи, всяка от които дава линеен Гудман плот, но с различна стойност за  $L_n$  (Фиг. 10.3). Съгласно [115] този проблем се среща, когато образецът е напрегнат. Тези автори препоръчват следната формула в случай на напрегнат Si:

$$(10.7) \quad \alpha(\lambda) = -10696.4 + \frac{33498.2}{\lambda} - \frac{36164.9}{\lambda^2} + \frac{13483.1}{\lambda^3},$$

където  $\lambda$  е в  $\mu\text{m}$  и  $\alpha$  е в  $\text{cm}^{-1}$ . Като използваме (10.7), се получават на практика почти еднакви наклони на правите, които описват двата набора данни (Фиг. 10.4) и така заключаваме, че тези данни за  $\alpha^{-1}$  дават по-достоверни резултати за  $L_n$ , отколкото данните за  $\alpha^{-1}$  за ненапрегнат Si.

## 10.2. Изследвани образци

Изследвани са два типа силициеви образци, получени по различен технологичен метод. Първият тип е FZ (floating zone) p-Si с дебелина 330  $\mu\text{m}$ . Пластинките са изрязани от кристал със специфична проводимост  $\rho = 7 \Omega\cdot\text{cm}$ , легиран с В с концентрация  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Върху предната повърхност е отложен изолиращ слой от  $(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{TiO}_2$  с дебелина 100 nm чрез центрофугиране на сол-гел разтвор с последващо термично отгряване [122]. Слойът е термодинамично стабилен и е в директен контакт със Si. По данни на производителя коефициентът му на пречупване е 1.58. Върху задната повърхност на образеца е сплавен Al, който осигурява омов контакт. Вторият тип образци са p-тип Mc-Si с дебелина  $d = 150 \mu\text{m}$  и съпротивление  $1 \Omega\cdot\text{cm}$ , легиран с В

с концентрация  $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Покрит е със същия вид диелектричен филм с дебелина 40 nm. Образците са ни предоставени от ЦЛ СЕНЕИ към БАН.

### 10.3. Резултати и дискусия

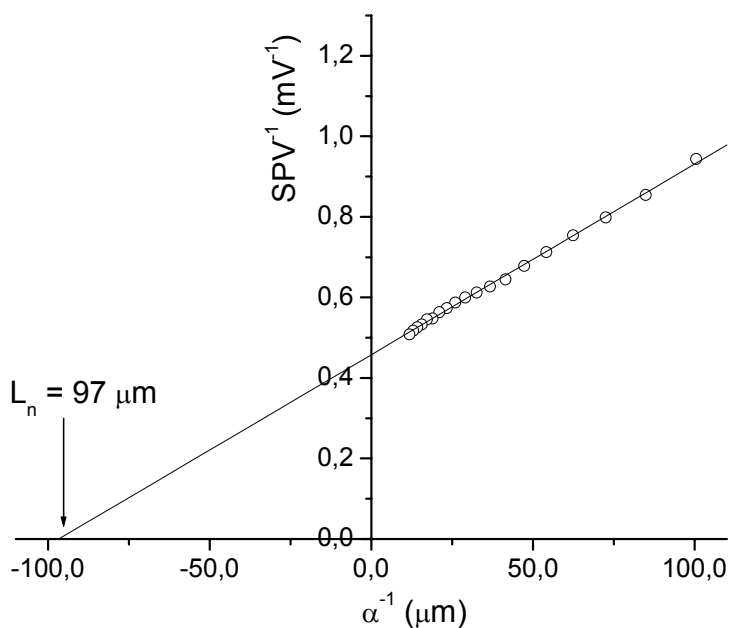
#### 10.3.1. Измерени $L$

Измерванията на  $L$  в изследваните образци са направени с апаратурата, описана в точка 9.1. Използван е електродуът от Au мрежа, т.к. при измерванията на Mc-Si с електрода от  $\text{SnO}_2$  по-някакви причини се получава закъсяване на сигнала през изолиращия слой. За кристалния Si ( $d=330 \text{ }\mu\text{m}$  и  $w=0.3 \text{ }\mu\text{m}$ ), спектралният диапазон  $\lambda=(800-980) \text{ nm}$  е подбран така, че съответстващата абсорбционна дължина  $\alpha^{-1}=(10-100) \text{ }\mu\text{m}$  да удовлетворява изискванията  $w \ll \alpha^{-1} \ll d$ . За Mc-Si ( $d=150 \text{ }\mu\text{m}$  и  $w=0.3 \text{ }\mu\text{m}$ ), за да са удовлетворени същите изисквания, спектралният диапазон е подбран  $\lambda=(800-940) \text{ nm}$ , което съответства на абсорбционна дължина  $\alpha^{-1}=(10-40) \text{ }\mu\text{m}$ . Направени са измервания за честоти на накъсване на възбуждащата светлина в интервала  $f=(80-1800) \text{ Hz}$ . За определяне на  $L$  е използван "Метод Б". За всички използвани дължини на вълната на възбуждащата светлина е поддържан постоянен фотонен поток със стойност под  $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , която осигурява линейна зависимост  $\Delta V_s(\Phi)$ . На *Фиг. 10.2* е представен Гудман плот за кристалния Si. Измерванията са направени с честота на накъсване на възбуждащата светлина  $f=167 \text{ Hz}$  и експерименталните данни са коригирани с пресметнатите стойности за коефициента на отражение  $R(\lambda)$ . За  $L_n$  е получена стойност  $97 \text{ }\mu\text{m}$ .

В литературата са докладвани най-различни стойности за  $L_n$  в кристален p-Si, от няколко десетки до няколко стотици  $\mu\text{m}$ , а в най-чисти образци дори и mm. В нашия случай има смисъл да сравним получената стойност с тази, намерена в образци, предназначени за слънчеви елементи, тъй като изследваните от нас образци са от силициевы пластини със същото предназначение. В [115] за монокристален Si, получен по метода на Чохралски, са получени стойности около  $50 \text{ }\mu\text{m}$ , които се запазват или малко се увеличават при различните етапи на изготвянето на слънчевия елемент. В [123] за комерсилани слънчеви елементи на основата на кристален Si са получени стойности на  $L_n$  между  $180$  и  $240 \text{ }\mu\text{m}$ . Авторите на [123] обаче използват светлинен поток, който е с повече от два порядъка по-висок от този в нашите измервания. Известно е, че с увеличаване на възбуждането, съответно на броя неравновесни носители, се насисщат някои от рекомбинационните канали, което води до по-високи

стойности на времето на живот, а оттук и на дифузионната дължина на неосновните носители.

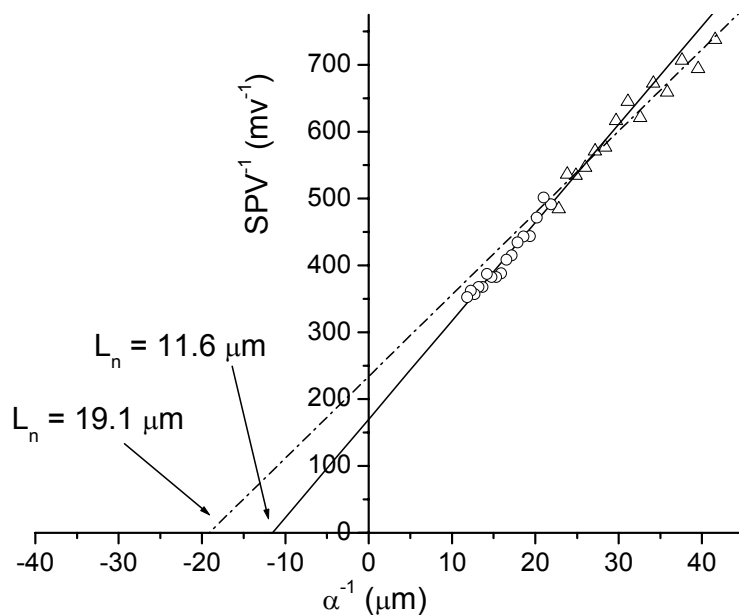
За отбелязване е, че ние също получаваме  $L_n$  около  $200 \mu\text{m}$  когато увеличим с два порядъка фотонния поток [112]. В този случай обаче условието за линейност между  $\Delta V_s$  и  $\delta n$  не е изпълнено.



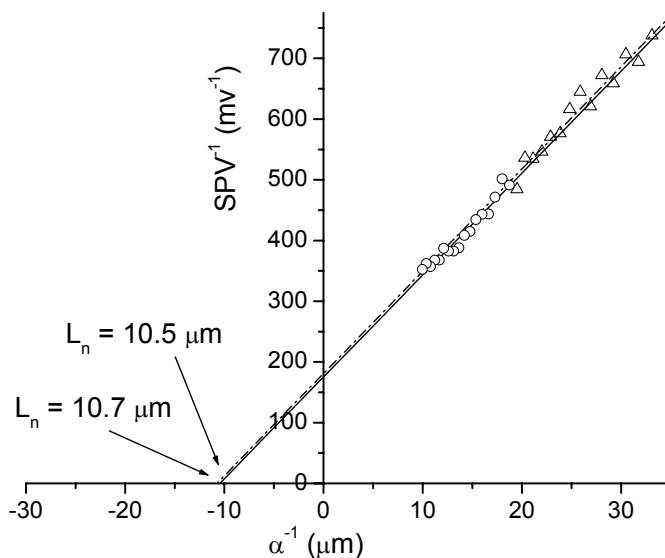
Фиг. 10.2. Определяне на  $L_n$  по “метода Б” в монокристален Si. Честота на нагъсване на светлината е  $f=167\text{Hz}$ .

На Фиг. 10.3 е даден Гудман плот за Mc-Si. Измерванията са направени с  $f=536\text{ Hz}$  и експерименталните данни за  $\Delta V_s$  също са коригирани с пресметнатите стойности за  $R(\lambda)$ . По абцисата е нанесен реципрочният коефициент на абсорбция за ненапрегнат Si (10.6) Вижда се, че експерименталните данни се разделят на две групи, от които се получават две различни стойности на  $L_n$ :  $19.1 \mu\text{m}$  и  $11.6 \mu\text{m}$ . На Фиг. 10.4 е представен Гудман плот за същите SPV данни от Фиг. 10.3, но е използван коефициентът на абсорбция за напрегнат Si (10.7). В този случай се вижда, че двете групи точки се обединяват, като лежат на една права. Получената стойност за дифузионната дължина е  $L_n=(10.6\pm 0.1) \mu\text{m}$ . Тя е в съгласие с публикуваните в литературата данни за мултикристален Si. Така например в [115, 124] за различни образци са докладвани стойности  $(40\pm 20) \mu\text{m}$ . В [123] за комерсиални слънчеви елементи на основата на Mc-Si са получени стойности на  $L_n$  между  $67$  и  $100 \mu\text{m}$ . Тези по-високи стойности на  $L_n$  в сравнение с получената от нас могат да се дължат на използвания интензитет на

възбуждащата светлина, който е с повече от два порядъка по-висок от този в нашите измервания.



Фиг. 10.3. Определяне на  $L_n$  по “метода Б” в Мс-Si. Използван е коефициент на абсорбция  $\alpha$  за ненапрегнат Si(10.6). Честота на накъсване на светлината е  $f=536\text{Hz}$ .



Фиг. 10.4. Определяне на  $L_n$  по “метода Б” в Мс-Si. Използван е коефициент на абсорбция  $\alpha$  за напрегнат Si(10.7). Честота на накъсване на светлината е  $f=536\text{Hz}$ .

Както бе отбелязано по-горе, увеличаването на интензитета на възбуждането води до по-високи стойности на  $L_n$ , което е наблюдавано и от цитираните автори на [123].

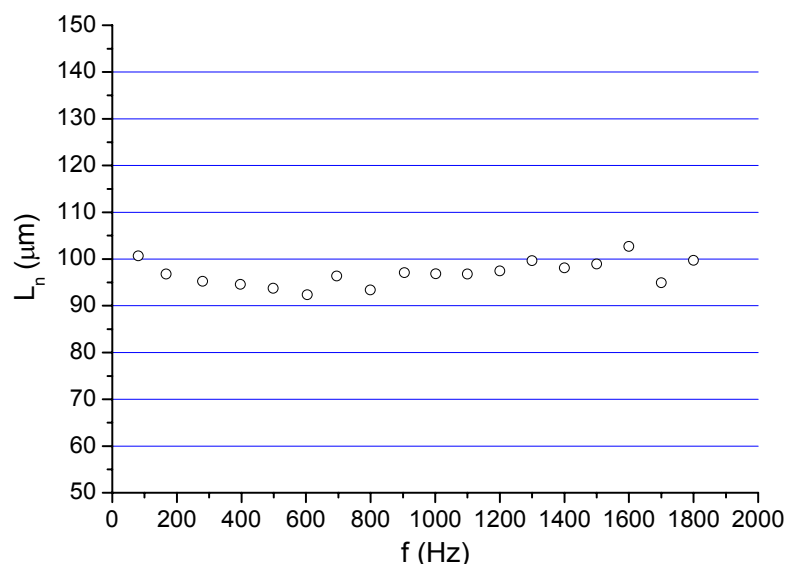
Изложените по-горе резултати и тяхната дискусия потвърждават очакването, че в Мс-Si има механични напрежения [115].

### 10.3.2. Честотна зависимост на $L_n$

Теоретичната честотна зависимост на дифузионната дължина на неосновните носители се дава със следния израз [125]:

$$(10.8) \quad L = \frac{L_0}{\sqrt{1 + j\omega\tau}},$$

в който  $L_0$  е нискочестотната стойност на  $L$ ,  $\omega=2\pi f$  е кръговата честота,  $j$  е имагинерната единица и  $\tau$  е времето на живот на неосновните носители.

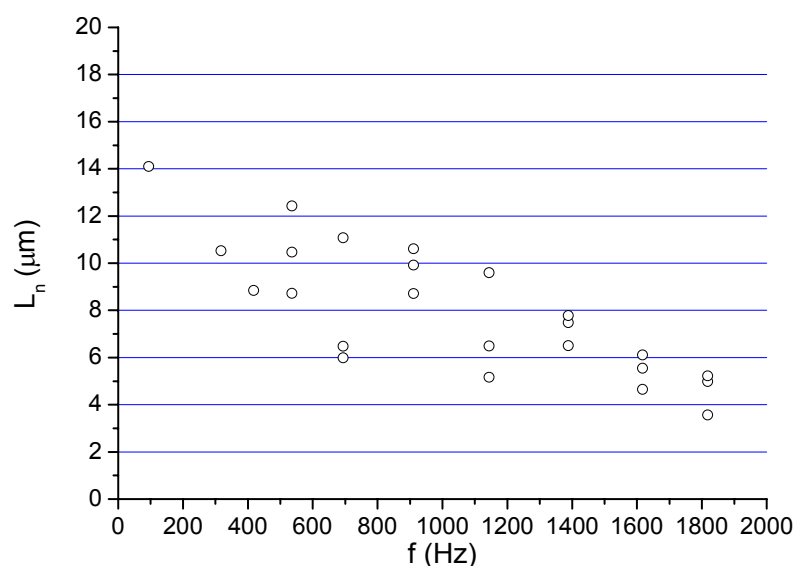


Фиг. 10.5. Честотна зависимост на  $L_n$  на монокристален Si

Имагинерната част на  $L_n$  се въвежда, за да се отчете фазовото забавяне на дифузионния процес по отношение на модулираното светлинно възбуждане при високи честоти на модулация ( $\omega\tau \approx 1$ ). В нашия случай, като използваме измерените стойности на  $L_n$ , връзката  $L_n = \sqrt{D_n\tau_n}$  и стойност за коефициента на дифузия  $D_n = 30\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ , за  $\tau_n$  на монокристалния Si получаваме  $\tau_n = 3 \times 10^{-6}$  s, а за  $\tau_n$  на Мс-Si,  $\tau_n = 3 \times 10^{-8}$  s. Честотите на модулация, използвани в нашия експеримент, са в интервала  $f = 80\text{-}1800\text{Hz}$  и следователно  $\omega\tau \ll 1$ . В резултат, трябва да се очаква постоянно  $L_n = L_0$ . Фиг. 10.5 представя стойностите на  $L_n$ , измерени в монокристален Si за различни честоти. Както

се очаква, в използвания честотен диапазон  $L_n$  е константа в рамките на експерименталната грешка:  $L_n = 97 \mu\text{m} \pm 3\%$ .

Резултатите за  $L_n$  на Mc-Si образец, получени при различни честоти, са показани на *Фиг. 10.6*. За всяка честота са направени по няколко измервания, за да се провери повторимостта. Сравнително широкото разпределение на данните вероятно се дължи на малката стойност на  $L_n$  и сравнително ниското отношение сигнал/шум за този образец. Забелязва се леко намаляване на стойността на  $L_n$  с нарастване на честотата, противно на нашите очаквания. Този въпрос изисква допълнителни изследвания, но една възможна причина за това поведение може да е малката амплитуда на SPV сигнала ( $\Delta V_s < 1 \mu\text{V}$  за  $f = 1800 \text{ Hz}$ ).



*Фиг. 10.6. Честотна зависимост на  $L_n$  на Mc-Si*

#### 10.4. Изводи

Направена е оценка на условията за коректно измерване на  $L$ , въз основа на която е проектиран оригинален електрод за извличане на SPV сигнала и апаратурата е калибрирана за  $L$  измервания.

Сравнението на получените стойности за  $L_n$  на изследваните от нас образци с получените от други автори за образци от същия клас показва разумно съответствие. Получените по-малки стойности за  $L_n$  са обяснени с по-ниското ниво на възбуждане при нашите измервания, което е необходимо условие за коректни измервания. Измерената честотната зависимост на  $L_n$  за монокристален Si съвпада с теоретично очакваната, докато тази зависимост за Mc-Si изисква допълнителни изследвания.

Разработената методика ще се използва в бъдещи изследвания на групата и на други заинтересовани изследователи.

## **11. SPS на свръхрешетки с вградени квантови ями**

Свръхрешетките от AlAs/GaAs с малък период, съдържащи вградени квантови ями (ВКЯ) от GaAs, са обект на множество изследвания в последните десетилетия [126-133]. Те имат интересни физични характеристики, и проявяват нови оптични свойства [127, 128], произхождащи от взаимодействието между ВКЯ и СР. Освен това, тези структури имат много предимства в сравнение с единичните КЯ от GaAs с бариери от хомогенна сплав AlGaAs: **а)** Дифузията на дефекти от подложката е силно подтисната и напрежението, породено от малкото несъответствие на решетките между GaAs и AlGaAs, е намалено чрез употребата на СР за междинни слоеве [126, 134]. По такъв начин параметрите на базираните на такива структури прибори могат да се подобрят. Например лазерите, базирани на КЯ от GaAs с бариери от СР с къс период от AlAs/GaAs, демонстрират намалени загуби от оптично разсейване и намалена безизлъчвателна рекомбинация в бариерите [126]; **б)** Бариерите от СР позволяват по-добър контрол на структурните параметри на системата. Това е много важно за израстването на ултратънки слоеве върху структурирани подложки, които се използват при направата на КЖ [130]; **в)** Докладвани са редица нови оптични ефекти в различни системи, съдържащи СР от AlAs/AlGaAs с ВКЯ от GaAs, като резки промени в енергиите на преход и в силата на осцилатора поради резонанси между състояния, локализирани във ВКЯ и разширени стъпаловидни състояния на Щарк в СР [128], нелинейно поведение на интензитета и енергията на ФЛ линии и смесени СР-ВКЯ линии, които се наблюдават във видимата област [127], доминиращи екситони във ФЛ в широк температурен диапазон [132, 135], и т.н.; **г)** СР с ВКЯ успешно са използвани за изучаване на вертикалния транспорт на носителите [129, 133]. Всички тези факти говорят, че този тип структура е интересна, както за производство на нови устройства, така и за фундаментални изследвания в областта на нано-физиката. Следователно, изследването на техните електрични и оптични характеристики чрез различни експериментални, а също теоретични методи и числени симулации е проблем със съществено фундаментално и приложно значение.

Доколкото ни е известно, изследвания на СР, съдържащи ВКЯ, чрез SPS не са докладвани досега. В предишни работи на групата, са представени детайлни ФЛ и теоретични изследвания на СР от AlAs/GaAs с една или две ВКЯ от GaAs [136-138].

Както беше показано в глава 8, освен безконтактна и безразрушителна, SPS е и чувствителна техника за характеризирание на нискоразмерни структури при стайна температура. Така чрез изследването на тези структури със SPS ние разширяваме нашите предишни изследвания и допълваме областта от изследвания на нискоразмерни структури със SPS.

Структури, съдържащи КЯ, в които най-ниското енергетично ниво е това на КЯ са изследвани от различни автори [94, 95]. При такъв тип структура, оптично възбуждане в този енергетичен интервал ще се поглъща само от КЯ, което прави преходите в нея лесни за регистриране. Противоположно на тази ситуация в изследваните от нас структури най-ниското енергетично ниво е това на подложката, защото ВКЯ и подложката са от един и същ материал(GaAs). В резултат на това, свързаните с ВКЯ оптични абсорбционни преходи са по-трудни за регистриране, защото те ще се окажат насложени върху фон, свързан с абсорбцията на подложката.

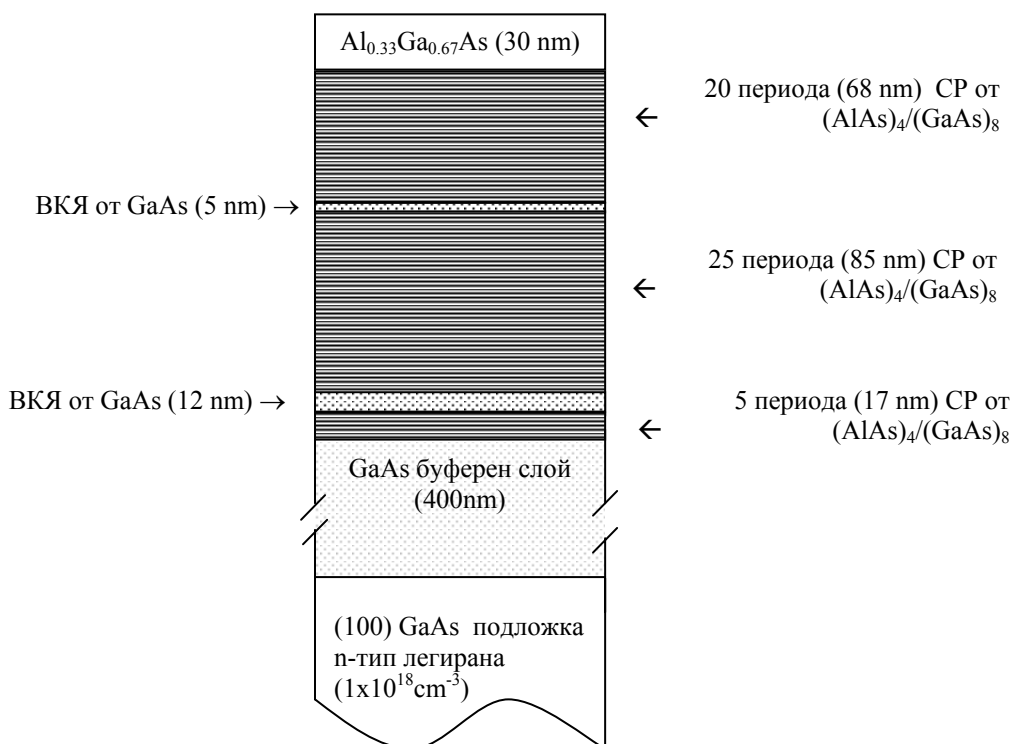
В тази глава ние прилагаме MIS метода за измерване на SPV, за да изследваме CP от AlAs/GaAs с ВКЯ от GaAs. Въпреки споменатите по-горе особености на изследваната структура, SPV спектърът, измерен при стайна температура, проявява няколко ясно изразени спектрални особености, насложени върху плавен фон. За да бъдат анализирани тези особености, ние проведохме сравнителни ФЛ измервания на същите структури. Също така, използвайки опита си от [136-138], направихме изчисления на електронната структура, като допълнително отчетохме повече фактори, отразяващи по-добре особеностите на структурата. Пресмятанията са направени в рамките на приближението на обвивачата функция(EFA), разглеждайки моделен концентрационен профил на Al, много близък до експерименталния. Сравнението на SPS, ФЛ и EFA пресмятанията ни позволи да идентифицираме спектралните SPV особености, като произтичащи от екситонни преходи във ВКЯ и CP. В допълнение е дискутирана зависимостта на SPV спектъра от интензитета на възбуждащата светлина [139-141].

### 11.1. Експериментални детайли

Образците представляват ВКЯ от GaAs в CP от  $(AlAs)_4/(GaAs)_8$  (Фиг. 11.1). Израстнати са чрез молекулярно лъчева епитаксия в EPFL(Ecole Polytechnique Federale de Lausanne), Швейцария, при 600°C върху n-тип подложка от (100) GaAs, с легиране  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . След 400 nm буферен слой от GaAs е израстната CP от  $(AlAs)_4/(GaAs)_8$



(индексите 4 и 8 означават съответно броя монослое<sup>3</sup> от AlAs и GaAs), която съдържа две ВКЯ от GaAs (широки 12 и 5 nm). Структурата съдържа 5, 24 и 20 периода на СР съответно под 12 nm ВКЯ, между двете ВКЯ и над 5 nm ВКЯ. Тя завършва с 30 nm покриващ слой от Al<sub>0.33</sub>Ga<sub>0.67</sub>As. Тъй като подложката е силно n-тип легирана, а останалата част от структурата не е легирана, енергетичните зони в структурата са огънати нагоре по-отношение на обема и при интерфейса между подложката и структурата имаме ОПЗ, в която съществува електрично поле. Тъй като в подложката електричното поле е добре екранирано от свободните носители, ОПЗ се установява в по-голяма си част в структурата, отколкото в подложката. По-този начин буферният слой от GaAs, СР, ВКЯ и покриващият слой от AlGaAs са разположени в област с електрично поле.



Фиг. 11.1. Схема на изследваната структура, състояща се от СР от (AlAs)<sub>4</sub>/(GaAs)<sub>8</sub> с вградени квантови ями от GaAs, израстната върху подложка от GaAs.

SPV апаратурата е описана в т. 9.1. За детектор на SPV са използвани и двата електрода. Единият е от златна мрежа (т. 9.1.5), обтегната върху метален държател, а другият е слой от SnO<sub>2</sub>, нанесен върху стъкло. Принципна разлика при измерванията с двата електрода няма. Единствено сигналът, измерен с електрода от SnO<sub>2</sub> е 25 пъти по-голям от този, измерен със златната мрежа, което е в съгласие с различните

<sup>3</sup> за GaAs (100), 1 ML(monolayer) = 0.283 nm.

геометрични размери на формирания кондензатор между електрода и образца. Измерванията са проведени при стайна температура, с нормално падаща светлина, модулирана с честота 94 Нз. Спектралните измервания са направени със сканиране от големи към малки дължини на вълната, в интервала  $\lambda=(650-900)$  nm ( $h\nu=(1,38-1,9)$  eV). Плътността на фотонния поток е поддържана постоянна,  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \pm 2\%$  за всички дължини на вълната (т. 9.1.6.1).

При ФЛ измерванията образецът е възбуден с Ar лазер ( $400 \text{ W.cm}^{-2}$  при 488 nm), а ФЛ е диспергирана с двоен SPEX монохроматор ( $f=0.85\text{m}$ ) и е детектирана с фотоумножител от GaAs.

## 11.2. Детайли по пресмятане на електронната структура

При изчисляването на електронната структура е разгледана моделна структура, много подобна на реалната, описана в предишната точка. Тя се състои от две ВКЯ (5 nm и 12 nm), вградени между три CP(5, 24 и 20 периода), оградени от полу-безкрайни  $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$  (отгоре) и GaAs(отдолу) слоеве. Подобно на предишни наши работи [137, 138] е отчетено размиването на интерфейсите чрез представяне на концентрационния профил на Al като резултат от интер-дифузия на материалните компоненти (Al и Ga) в посока, нормална на интерфейсите. По-този начин потенциалът при интерфейсите става плавен. Дифузионната дължина  $L_D$  е параметър, определящ степента на размиване на интерфейсите. Използвано е приближението на обвиващата функция(EFA) и параметри на материалите, взети от [142]. Еднозонното EFA уравнение е решено числено по метода на крайните разлики. Електричното поле, породено от ОПЗ в близост до повърхността, е пренебрегнато при изчисленията.

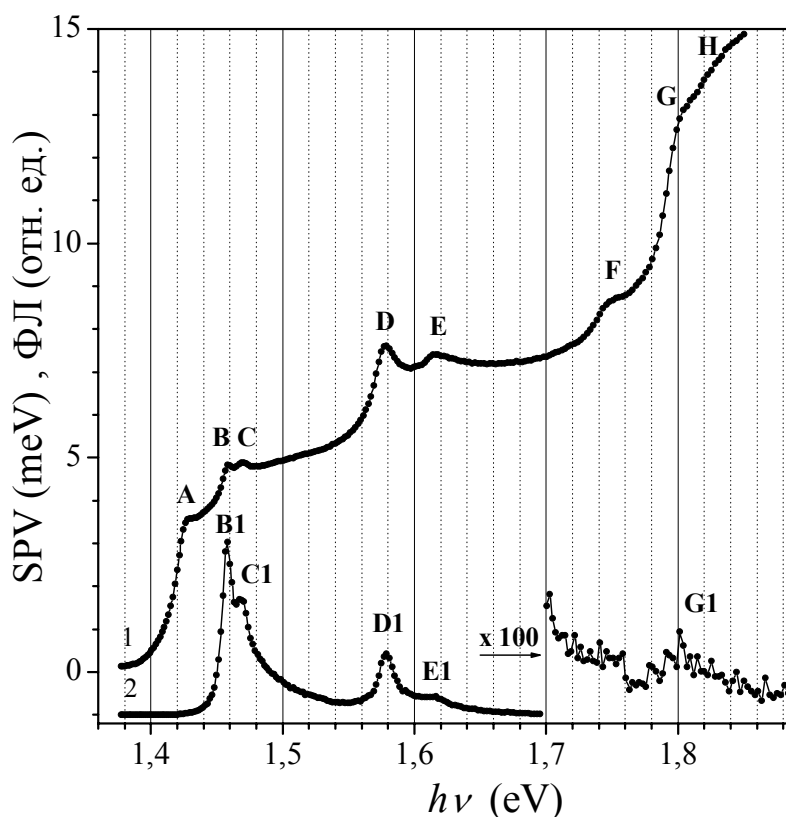
В колона 5 на *Табл. 1* са представени пресметнатите енергии на оптични преходи в структурата с плавни интерфейси, съответстващи на  $L_D = 3.7 \text{ ML}$  (1.05 nm). От използвания набор дифузионни дължини, при тази е получено най-добро съответствие между пресметнатите и експериментално определените оптични преходи, както ще бъде дискутирано по-долу .

Както в [138] за енергии на връзката на екситоните във ВКЯ ние използваме стойностите, пресметнати в [143] за КЯ от GaAs/AlAs/AlGaAs с двоен бариер. Те са представени в колона 6<sup>та</sup> на *Табл. 1*. Енергията на екситона в CP е 4 meV [144]. Последната колона дава пресметнатите енергии на оптични преходи, коригирани с енергиите на екситоните. Трябва да отбележим също, че тези резултати са по-адекватни от резултатите от наши предишни пресмятания на електронната структура,

представени в [137, 138], в които разглеждаме моделна структура, състояща се само от една ВКЯ и само 5 периода на СР от двете ѝ страни. Разликите спрямо предишните изчисления са по-забележими за по-големите енергии. В частност, получените минизони на СР в настоящите пресмятания са по-широки и по-добре съответстват на енергетичния спектър на реалната структура.

### 11.3. Главни особености на SPV спектъра

На *Фиг. 11.2* е представен типичен SPV спектър, измерен със полупрозрачния електрод от SnO<sub>2</sub>, при плътност на фотонния поток  $\Phi = 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Той проявява следните особености: **i)** “стъпало” А с енергия на инфлексната точка 1.421 eV; **ii)** два пика при 1.458 eV (В) и 1.469 eV (С), разположени в началото на “стъпало”, което следва “стъпалото” А; **iii)** два пика при 1.579 eV (D) и 1.616 eV (E), разположени в началото на следващо “стъпало”; и **iv)** три други “стъпала” с енергии на инфлексните точки съответно 1.741 eV (F), 1.794 eV (G) и 1.815 eV (H).



*Фиг. 11.2.* Типични спектри на SPV (крива 1) и на ФЛ (крива 2), измерени при стайна температура, в образец състоящ се от СР от (AlAs)<sub>4</sub>/(GaAs)<sub>8</sub> с вградени квантови ями от GaAs. За енергии над 1.7 eV ФЛ спектър е умножен с фактор 100. Крива 2 е отместена вертикално за по-голяма яснота.

“Стъпалата” А (1.421 eV) и Н (1.815) съответстват на началото на поглъщане зона-зона, съответно в обмен GaAs (буферен слой и подложка) и в покриващия AlGaAs слой. Техните енергии са малко по-ниски от номиналните 33 (съответно 1.423 и 1.829 eV [142]), което е свързано с ефекта на Франц-Келдиш.

Преход	Етикет	SPS	ФЛ	EFA пресмятане ( $L_D = 1.05 \text{ nm}$ )		
		$E$ (eV)	$E$ (eV)	$E$ (eV)	$E_{\text{exciton}}$ (meV)	$E - E_{\text{exciton}}$ (eV)
1	2	3	4	5	6	7
HH1-E1 (12 nm EQW)	B	1.458	1.458	1.462	9	1.453
LH1-E1 (12 nm EQW)	C	1.469	1.468	1.475	10	1.465
HH1-E1 (5 nm EQW)	D	1.579	1.579	1.594	12	1.582
LH1-E1 (5 nm EQW)	E	1.616	1.618	1.628	13	1.615
HH3 – E3(12 nm EQW)	F	1.741	-	1.748	9	1.739
HH3 (12 nm EQW) - E(SL)	F	1.741	-	1.757	9	1.748
HH(SL) - E(SL)	G	1.794	1.802	1.817	4	1.813

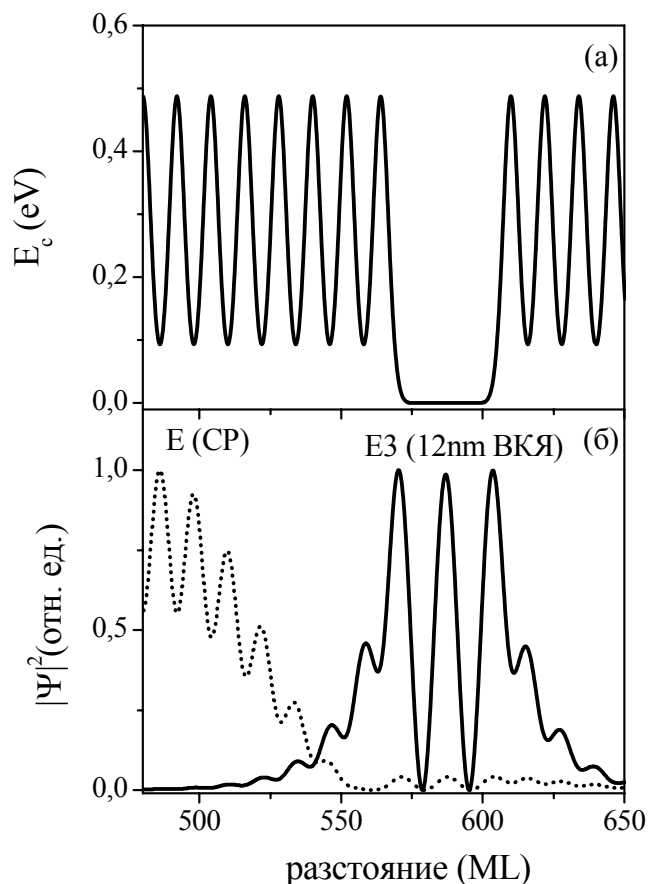
Табл. 1. Оптични преходи и техните енергии, определени с SPS, ФЛ и пресметнати чрез EFA, с отчетено размиване на интерфейсите, съответстващо на дифузионна дължина 3.7 ML (1.05 nm). Енергиите на свързване на екситоните са дадени в колона 6. Последната колона представя пресметнатите стойности, коригирани с ефекта на екситоните.

Експериментално получените енергетични положения на SPV спектралните особености B-G са дадени в 3<sup>та</sup> колона на Табл. 1. За да интерпретираме тези особености, ние сравнихме техните енергетични положения (3<sup>та</sup> колона) с енергиите на оптични преходи, пресметнати теоретично в рамките на EFA (т. 11.2) и коригирани за екситонни ефекти, представени в последната колона (7<sup>та</sup> колона) на Табл. 1.

Сравнението показва много добро съответствие на експериментално получените и пресметнатите енергии на преход. Това позволява да обясним SPV спектралните особености B-G, както следва. Пиковите B (1.458 eV) и C (1.469 eV) са определени като екситонни преходи между тежки-дупки(HH) и леки-дупки(LH) в по-широката ВКЯ(12 nm). Пиковите D (1.579 eV) и E (1.616 eV) са определени като екситонни преходи между HH и LH в по-тясната ВКЯ(5 nm). “Стъпалата”, които започват с дублетните

пикове В-С и D-E, отговарят на двумерната обща плътност на състоянията, съответно на 12 nm ВКЯ и на 5 nm ВКЯ.

При интерпретацията на “стъпало” F (1.741 eV) привеждаме следните разсъждения. Експерименталната енергия е много близка до пресметнатата за ННЗ-Е3 прехода във 12 nm ВКЯ (1.739 eV). Въпреки това, ако този преход е единствената причина за “стъпало” F, той би се проявил в спектъра като екситонен пик, подобен на пикове В-Е, а не като “стъпало”.



Фиг. 11.3. (а) Профил на зоната на проводимост  $E_c(y)$  на 12 nm ВКЯ и околността ѝ, използван при пресмятанията, като е отчетено размиването на интерфейсите, съответстващо на  $L_D = 3.7 \text{ ML}$  (1.05 nm). (б) пространствено разпределение на  $|\Psi|^2$  на третото свързано състояние ( $E_3$ ) във 12 nm ВКЯ (плътна линия), и на състояние от електронната минizona на СР (прекъсната линия) в същата област, както в (а). Ясно се вижда проникването на състоянието от СР във ВКЯ (показващо 3 максимума), както и проникването на състоянието от ВКЯ в областта на СР.

По-нататък открихме, че преходите между състоянието ННЗ на 12 nm ВКЯ и най-ниските състояния в електронната минizona на СР са също много близо по енергия до

“стъпалото” F (Табл. 1). В допълнение нашите пресмятания показваха, че електронните състояния в СР (по-специално произхождащи от СР с 25 периода) проникват във 12 nm ВКЯ (Фиг. 11.3). Това е проява на взаимодействието между СР и ВКЯ, което се дължи на факта, че енергетичното състояние E3 е много близо (9meV) до минизоната на СР (за детайлна дискусия вж. [138]). В резултат на това, вероятността за смесен оптичен преход между състоянието HH3 на 12 nm ВКЯ и състоянията от електронната минizona на СР се увеличава. Тъй като състоянията в минизоната на СР са близко разположени по енергия, такъв преход води до стъпаловидна структура. Ето защо, ние приписваме “стъпалото” F на двата прехода: HH3-E3 в 12 nm ВКЯ и на смесения преход между състоянието HH3 на 12 nm ВКЯ и електронната минizona на СР. “Стъпалото” G (1.794 eV) се дължи на E-HH преходи на екситони и на свободни носители в СР (Табл. 1).

#### 11.4. Механизми на излизане на носителите от ямата

Фотогенерираните носители трябва да бъдат пространствено разделени от вграденото поле в образеца, за да възникне SPV сигнал. Предишни изследвания на КЯ показват, че разделянето на носителите в самата КЯ не играе съществена роля при процеса на генерация на SPV [94, 95]. Основният принос към SPV сигнала идва от носителите, излезли от КЯ, защото те могат да се разделят на по-големи разстояния [95]. Доказано е, че механизмите на излизане на фото-генерираните носители при стайна температура от InGaAs/GaAs КЯ, разположени в ОПЗ, са термична емисия и тунелиране, подпомогнато от поле [94, 95]. В нашите образци КЯ са заобиколени от СР, поради което енергетичните бариери, които трябва да преодолеят носителите, са разликите между свързаните състояния на ВКЯ и съответните минизони на електроните и дупките на СР. Нашите EFA изчисления показват, че енергиите на тези бариери са от същия порядък или по-малки спрямо енергиите на бариерите в единична яма от GaAs/Al<sub>0.33</sub>Ga<sub>0.67</sub>As със същата ширина. От друга страна, за времената за излизане на електроните и дупките от подобна GaAs/AlGaAs КЯ при 300K е намерено, че са по-малки от 1 ns дори при малки електрични полета [145]. Следователно, времената за излизане от изследваната ВКЯ се очаква да са от същия порядък. Тъй като периода на използваната светлинна модулация, използван в нашия експеримент, е много по-голям (~ 0.01 s), скоростта на излизане на носителите не е ограничаващ фактор за SPV сигнала. Съгласно горната дискусия ние приемаме, че в изследваните образци фотогенерираните носители във ВКЯ излизат в минизоните на СР чрез

термична емисия и подпомогната от полето тунелна емисия, както в единични КЯ [94, 95].

### 11.5. Транспорт на носителите в СР

Транспортът на носителите в СР на изследваната структура е още едно необходимо условие за получаването на SPV сигнал. Известно е, че при силни електрични полета  $F$ , минизоните на СР се разцепват до дискретни състояния, раздалечени с  $eFd$ , където  $d$  е периода на СР (Wannier-Stark effect [146]). При слаби полета обаче, където  $eFd$  е много по-малко от ширината на минизоната на СР, взаимодействието между ямите на СР се запазва и носителите се движат по посока на израстването чрез резонансно тунелиране в минизоните. Една оценка на вграденото електрично поле в нашата структура дава  $F \approx 10^4 \text{ V.cm}^{-1}$ . Имайки предвид, че дължината на периода на СР е  $d = 3.4 \text{ nm}$  (12 ML), получаваме  $eFd \approx 3.4 \text{ meV}$ . Тази стойност е много по-малка от пресметнатите чрез EFA ширини на минизоните на СР, съответно 263, 44 и 157 meV за електрони, НН и ЛН. Следователно, разцепването на минизоните на СР в нашите образци играе незначителна роля и транспортът на носителите в СР става в режим на слабо електрично поле чрез резонансно тунелиране в минизоните на СР. Поради вграденото електрично поле, фотогенерираните носители, попаднали в минизоната на СР, се разделят пространствено. Дупките се придвижват към повърхността, а електроните към обема, и така генерират SPV сигнал. Процеси на залавяне и на вторична емисия на носители от ВКЯ са също възможни – 5 nm ВКЯ може да залавя и вторично да изпуска дупки, излезли от 12 nm ВКЯ, докато 12 nm ВКЯ може да залавя и вторично да изпуска електрони, излезли от 5 nm ВКЯ.

### 11.6. Фотолуминесцентни измервания

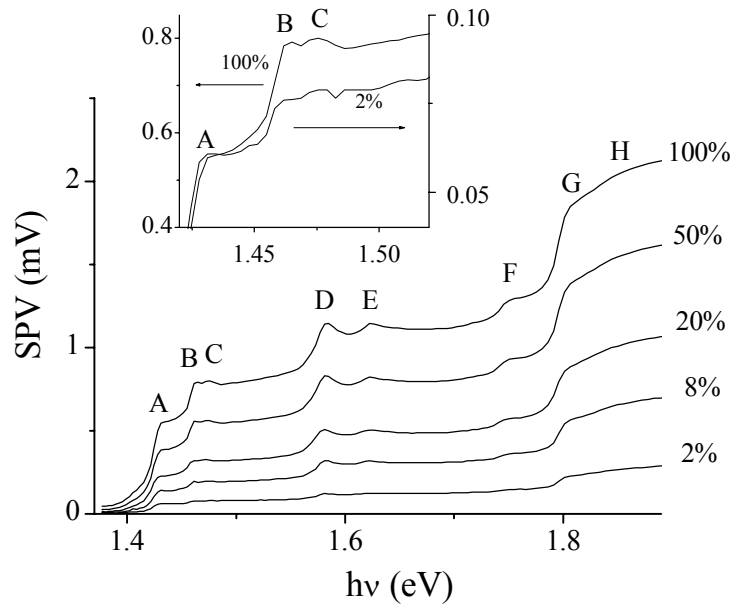
Представеният по-горе анализ показва, че SPS може успешно да се използва за характеризиране на електронната структура и оптичните характеристики на сложни нано-структури с плавни интерфейси. Това заключение се потвърждава още от сравнението на SPV спектрите с ФЛ спектри. Ще отбележим, че в предишни наши работи [136-138] ФЛ спектроскопията успешно е приложена за изучаване електронните състояния и енергиите на оптични преходи на подобни образци. ФЛ спектърът при стайна температура на изследваните нано-структури е представен с крива 2 на *Фиг. 11.2*. Сравнявайки криви 1 и 2 може да се види, че в спектралната област от 1.44 до 1.70 eV, SPV пиковете от В до Е имат еднакви енергетични положения с ФЛ пиковете от В1

до E1 в рамките на експерименталната грешка ( $\sim 4$  meV). Освен това енергиите на преход, получени от ФЛ спектъра, се съгласуват много добре с пресметнатите (Табл. 1, колони 4 и 7). Съгласно тези резултати стигнахме до заключението, че дискутираните спектрални особености В-Е и В1-Е1 съответно в SPV и ФЛ спектрите произхождат от екситонни преходи между едни и същи свързани състояния на електрони и дупки в двете ВКЯ. Това е в съгласие с резултатите, получени в нашите работи [136, 138] споменати по-горе. Наистина, в [136, 138] е показано, че във ФЛ, свързана с ВКЯ, доминират екситонни преходи до стаини температури. Трябва да отбележим също, че данните от ФЛ на подобни образци, израстнати при същата температура на подложката ( $600^{\circ}\text{C}$ ), са обяснени в [137, 138], като са приети плавни интерфейси, съответстващи на  $L_D = 3.8$  MLs (1.07 nm), което е много близо до стойностите, използвани в настоящото изследване. Както казахме по-горе, в спектралната област от 1.44 до 1.70 eV, SPS и ФЛ спектроскопията дават еднаква информация за свързаните електронни състояния и оптичните преходи на изследваните сложни нано-структури. Сравнявайки SPV и ФЛ спектрите (Фиг. 11.2 криви 1 и 2) в спектралната област от 1.70 до 1.90 eV можем да кажем, че SPS е по-информативна от ФЛ спектроскопията. Наистина структурите F и H не се виждат в ФЛ спектъра. Слаба издупина G1 с много ошумен сигнал, съответстваща на ФЛ на CP, се наблюдава чак след умножение на спектъра със фактор 100. Освен това, LH екситонният пик E (1.616 eV) на 5 nm ВКЯ е по-добре различим в SPV спектъра. Последните резултати не са изненадващи, имайки в предвид, че SPS отразява спектралното поведение на оптичния коефициент на абсорбция [47, 95, 105, 147] в изследваните нано-структури, докато ФЛ показва излъчвателните свойства, които са доминирани от най-ниско енергетичните нива и са ограничени само до процесите на излъчвателна рекомбинация.

### 11.7. Зависимост на SPV сигнала на ВКЯ от фотонния поток

По нататък ние измерихме зависимостта на SPV спектъра от плътността на фотонния поток. Резултатите, получени с електрода от златна мрежа, са представени на Фиг. 11.4

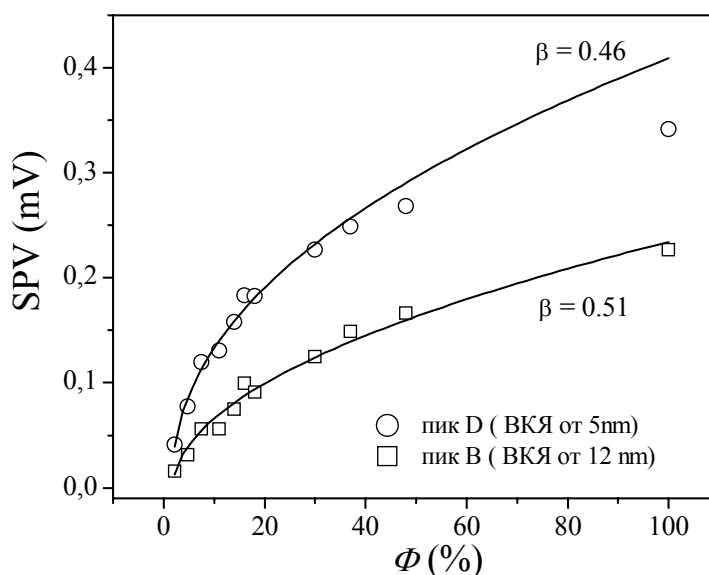




Фиг. 11.4. SPV спектри при стайна температура, измерени при различни стойности на плътността на фотонния поток, представени в %. 100% съответстват на  $\Phi_{\max} = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

С намаляването на  $\Phi$  от  $\Phi_{\max} = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  до  $\Phi_{\min} = 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , SPV сигналът намалява при всички фотонни енергии. Въпреки това, спектралните SPV структури, дискутирани по-горе, се наблюдават дори при най-ниското използвано ниво на възбуждане. Екситонните пикове на 12 nm ВКЯ, получени за  $\Phi_{\max}$  и  $\Phi_{\min}$ , са сравнени във вложената графика. Интересно е да се сравни ефекта на плътността на фотонния поток върху SPV сигнала от ВКЯ с този от изолирана КЯ. Зависимостта от интензитета  $I$  на SPV сигнала  $V_{SPV}$  за изолирана КЯ (с най-ниско енергетично ниво в цялата структура) теоретично е изследвана от Ruda и Shik [148], които намират зависимост:  $V_{SPV} \sim I^{0.5}$  при относително слаби интензитети на светлината и квадратичен режим на рекомбинацията. С нарастването на интензитета зависимостта става по-слаба, клоняща към логаритмична зависимост [148]. В нашия случай, както е обяснено във увода,  $V_{SPV}$  от ВКЯ се наблюдава насложено върху SPV фон, свързан с абсорбция от подложката. Освен това, в изследвания образец имаме две ВКЯ с различни ширини. Така, когато изчисляваме  $V_{SPV}$  на 12 nm ВКЯ ние изваждаме приноса към SPV от подложката, докато за  $V_{SPV}$  от 5 nm ВКЯ трябва да извадим приноса и от подложката и от 12 nm ВКЯ. По-долу насочваме вниманието си само към НН екситонните пикове В и D на двете ВКЯ (Фиг. 11.4). Така от SPV сигнала на пик В(D) ние изваждаме SPV сигнала при 1.438 eV (1.512 eV). По-този начин получаваме

една оценка за общия принос към SPV сигнала на НН екситонните преходи в двете ВКЯ. Резултатите са представени на *Фиг. 11.5* (стойността на плътността на фотонния поток  $\Phi_{\max} = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  е означена като 100%). Вижда се, че данните от *Фиг. 11.5* могат добре да бъдат фитвани с функция от вида  $a(\Phi - \Phi_0)^\beta$ . Тук  $a$  е константа, съответстваща на амплитудата, докато  $\Phi_0$  е константа, отчитаща факта, че при много ниски нива на възбуждане сигналът е под възможностите за детектиране на асинхронния усилвател (Lock-in усилвател). За 12 nm ВКЯ най-добър фит е намерен за  $\beta = 0.51$ . За 5 nm ВКЯ задоволителен фит е получен в интервала  $\Phi \leq \sim 0.3 \Phi_{\max}$  ( $1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) с  $\beta = 0.46$ , докато за по-големи  $\Phi$  експерименталната зависимост става по-слаба. Тези резултатите показват, че зависимостта на SPV сигнала на ВКЯ от фотонния поток е подобна на пресметнатата в [148] за единична КЯ.



*Фиг. 11.5.* Символите представят чистия принос към SPV сигнала на НН екситонните преходи в 5 nm ВКЯ (кръгчета) и в 12 nm ВКЯ (квадратчета) като функция на плътността на фотонния поток  $\Phi$ , оценен както е описано в текста. 100% съответстват на  $\Phi_{\max} = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Линиите съответстват на функция  $a(\Phi - \Phi_0)^\beta$  със  $\beta = 0.51$  за 12 nm ВКЯ и със  $\beta = 0.46$  за 5 nm ВКЯ.

### 11.8. Изводи

Представено е ново SPS изследване на оптичните характеристики и електронната структура на СР от AlAs/GaAs с малък период, съдържаща две различно широки ВКЯ от GaAs с плавни интерфейси. Измерените при стайна температура SPV спектри в

режим на MIS структура, при оптично възбуждане над ширината на 33 на GaAs проявяват ясно изразени спектрални особености, насложени върху плавен фон, свързан с абсорбция от GaAs подложката. За да бъде разбран техният произход, са измерени ФЛ спектри и е пресметната електронната структура на изследваните образци. Пресмятанятията са направени в рамките на EFA, като са отчетени плавните интерфейси. Сравнявайки SPS, ФЛ и EFA резултатите открихме, че SPV спектралните особености произлизат от преходи на свободни екситони във ВКЯ и в СР.

По нататък, бихме искали да отбележим някои други интересни резултати от настоящите изследвания:

- Противно на други SPS изследвания на КЯ [94, 95] енергията на 33 на подложката е най-малката енергия в структурата. Това прави електронните преходи на ВКЯ по-трудни за наблюдаване, защото те трябва да се появат над фона, дължащ се на абсорбция в подложката. Въпреки това нашите SPV спектри проявяват добре открояващи се структури ( над плавен фон ), чиято природа е подходящо обяснена.

- При EFA пресмятанятията е използвана моделна структура, много подобна на реалната. По-този начин са получени по-адекватни резултати, в сравнение с тези, представени в предишни наши работи [137, 138], където е разгледана само една ВКЯ с 5 периода на СР от двете страни на ямата.

- Дискутирани са механизмите на генерация на SPV сигнала в изследваната структура. Заключено е, че излизането на носителите от ВКЯ е реализирано чрез термична емисия и подпомогнато от полето тунелиране и че техният транспорт в областите на бариерите става в режим на слабо електрично поле чрез резонансно тунелиране в СР минизоните.

- Експериментално е намерено, че зависимостта на SPV сигнала, от ВКЯ, от плътността на фотонния поток е подобна на пресметнатата в [148] за единична КЯ. Този резултат представлява допълнително експериментално потвърждение на теоретичния модел, разработен в [148], взимайки под внимание, че по отношение на генерирането на SPV сигнал единствената разлика между ВКЯ и изолираните КЯ са бариерните им области.

Резултатите, получени в настоящото изследване показват, че SPS може успешно да се използва за безразрушително, безконтактно характеризиране на оптичните характеристики и електронната структура на сложни нано-структури с плавни интерфейси. Високата чувствителност на метода позволява експериментите да се правят при стайна температура. По този начин за пръв път е получена информация

чрез SPS за спектралната зависимост на оптичната абсорбция на AlAs/GaAs CP, съдържащи ВКЯ от GaAs.

## 12. Фазова SPV спектроскопия – един оригинален метод за характеризиране на обемни материали и нано-структури

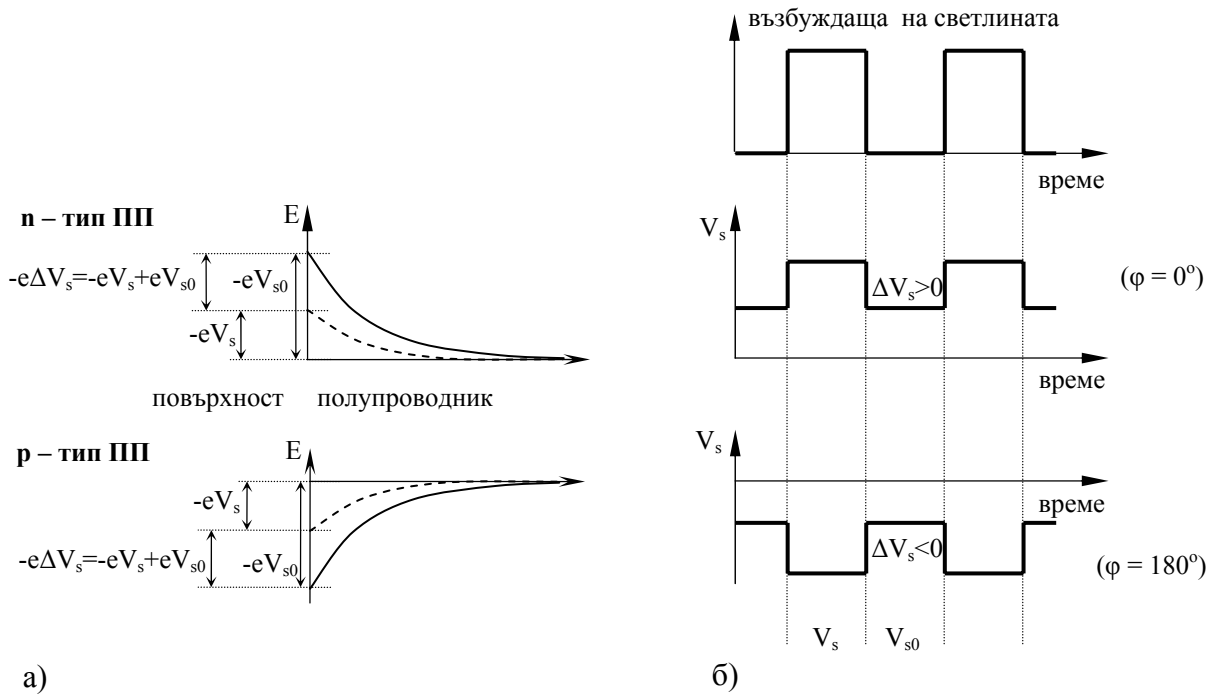
Както беше показано в глава 4.2, едно от приложенията на SPV техниката е определянето типа на ПП. Доколкото ни е известно, това е правено до момента само в режим на Келвинова сонда [20, 52, 149], при който може директно да се определи знака на  $\Delta V_s$ . За разлика от Келвин режима, който е стационарен метод (постоянно осветяване) и полученият сигнал е постоянен, MIS режимът е динамичен метод (накъсано осветяване), при който полученият сигнал е променлив, характеризиращ се с амплитуда (която е положителна величина) и с фаза. При това спектрите на SPV в този режим обикновено представят амплитудата на сигнала, който не позволява да се определи знака на  $\Delta V_s$ . За допълнителна информация може да се използва фазата на SPV сигнала. Тук сме представили **нов подход** за определяне типа (*n* или *p*) на ПП. Той се базира на измерване спектъра на SPV фазата в MIS режим при оптично възбуждане с енергия над ЗЗ на ПП. Показано е, че знакът на свързаното със ЗЗ на ПП “стъпало” в спектъра на модула на SPV фазата дава информация за повърхностното огъване на зоните в ПП и по този начин и за неговия тип. Предложеният подход може да бъде използван за определяне огъването на зоните при дълбок интерфейс в многослойни структури при положение, че светлината се поглъща в областта на този интерфейс.

Разгледана е също връзката между спектъра на фазата на SPV сигнала и спектралната зависимост на коефициента на абсорбция. Заключено е, че за случая на нелинейна рекомбинация, фазовият SPV спектър проявява особеностите на спектъра на оптичния абсорбционен коефициент, което до момента е известно само за спектъра на амплитудата на  $\Delta V_s$  [147, 150]. Това е потвърдено от измервания на спектри на фазата и амплитудата на  $\Delta V_s$  за обемен Si и GaAs, а както ще видим в глава 13 и за сложни ПП нано-структури.

## 12.1. Физични основи

### 12.1.1. Фаза на SPV и огъване на зоните на повърхността на ПП

Както бе отбелязано в глава 2, величината  $\Delta V_s$  е дефинирана като оптично предизвикана промяна в повърхностния потенциал, т.е.  $\Delta V_s = V_s - V_{s0}$ , където  $V_s(V_{s0})$  е повърхностният потенциал на светло(на тъмно) [47]. Ако приемем, че осветяването намалява огъването на зоните (т.е.  $|V_s| < |V_{s0}|$ ) (Фиг. 12.1а), което е обичайният случай при над-ЗЗ възбуждане, за огъване нагоре(надолу) имаме:  $V_s, V_{s0} < 0 (V_s, V_{s0} > 0)$  и следователно  $\Delta V_s > 0 (\Delta V_s < 0)$ . В повечето ПП около енергията на ЗЗ има рязък скок в оптичния коефициент на абсорбция, което води до рязък скок в  $|\Delta V_s|$  при приблизително същата енергия.



Фиг. 12.1. (а) Схематична зонна диаграма на *n*-тип (горе) и *p*-тип (долу) ПП в обединение, илюстрираща промените в огъването на зоните на повърхността под действието на светлина (на тъмно – плътна линия и при осветяване - прекъсната линия); (б) схематично представени възбуждащия светлинен сигнал (горе), генерираното фотонапрежение в *n*-тип ПП (в средата) и *p*-тип ПП (долу). Прямо възбуждащия сигнал фотонапрежението е във фаза ( $\phi = 0^\circ$ ) за *n*-тип ПП и в противофаза ( $\phi = 180^\circ$ ) за *p*-тип ПП.

При измервания с метода на Келвин, знакът на  $\Delta V_s$  се получава директно ( $\Delta V_s \sim -CPD$ ) от знака на подаденото напрежение, нулиращо тока във веригата. Респективно знакът

на свързаното със 33 “стъпало” в SPV спектъра е положителен (отрицателен) за огъване нагоре (надолу) [47, 103]. Повечето ПП повърхности са или в обеднение или в инверсия, което означава че огъването на зоните на повърхността е нагоре (надолу) за n-тип (p-тип) ПП и така знакът на “стъпалото” в SPV спектъра дава типа на ПП [47].

Както споменахме по-горе обаче, при MIS метода се измерват промените на  $\Delta V_s$ , предизвикани от модулираното светлинно възбуждане. **Първата ни нова идея** по отношение на фазовите изследвания е, че фазата на тези промени, измерена спрямо възбуждащия сигнал, носи информация за знака на  $\Delta V_s$  и следователно може да се използва за определяне посоката на огъване на зоните на повърхността (Фиг. 12.1б). В идеалния случай на генерация, преразпределение и рекомбинация на носителите, които не внасят фазово изоставане на SPV сигнала, SPV фазата, измерена по отношение на възбуждащата светлина, ще бъде  $0^\circ$  за огъване нагоре ( $\Delta V_s > 0$ ) и  $180^\circ$  за огъване надолу ( $\Delta V_s < 0$ ). Ако, поради характера на SPV формиращите процеси, съществува фазово забавяне например от  $20^\circ$ , то гореописаните фази ще се завъртят по часовниковата стрелка и ще бъдат  $-20^\circ$  и  $160^\circ$ , респективно. В този не идеален случай, е по-добре да се разгледа SPV фазов спектър. Когато сканираме от ниски към високи фотонни енергии  $h\nu$ , началото на оптичните преходи зона-зона ще предизвика появата на относително бърз SPV генерационен процес с голяма амплитуда. В резултат на това,  $\phi$  ще се завърти по такъв начин, че нейната стойност ще се отмести към  $\pm 0$  за огъване нагоре и към  $\pm 180^\circ$  за огъване надолу. С други думи за огъване нагоре (надолу),  $|\phi|$  ще намалее (нарастне). Това ще доведе до “стъпало” в спектъра на  $|\phi|$ , свързано със 33. Тогава, за да се определи типа на ПП, е по-добре да се измери спектър на SPV фазата около 33, отколкото тя да бъде измерена само при една енергия. Знакът на свързаното със 33 “стъпало” в  $|\phi|$  спектъра, измерен от ниски към високи енергии, ще бъде отрицателен (положителен) за n-тип(p-тип) ПП.

Бихме искали да отбележим, че в някои случаи оптични преходи с участие на дефектни нива могат да имат съществен принос към формирането на SPV сигнала при възбуждане над-33. Тогава, в спектралната област над-33, SPV сигналят ще бъде суперпозиция от приносите на преходи зона-зона и преходи дефектно ниво-зона [47]. Фазата на първия тип преходи е дискутирана по-горе, докато фазата на втория тип може да бъде много различна, в зависимост от конкретния механизъм, включен във формирането на SPV сигнала. Съгласно това резултатната SPV фаза може да има различни стойности. Въпреки това обаче, началото на преходите зона-зона ще завъртят

фазата по начина описан по-горе. Така, дори и в такъв случай, предложеният метод може да бъде приложен, като употребата на фазов SPV спектър става наложителна.

Ако ОПЗ на тъмно не е в значително обеднение или инверсия, а напротив, в значителна акумулация,  $\Delta V_s$  ще е с противоположен знак [47] и следователно  $\phi$  ще бъде отместено на  $180^\circ$  градуса спрямо описаните по-горе случаи. Следователно, в този случай предложеният подход също може да бъде приложен за определяне типа на ПП. Единствената необходима промяна е да се отчете фазовото отместване на  $180^\circ$ , споменато по-горе. Трябва да отбележим също, че при акумулация SPV сигналът е много по-малък спрямо случаите на обеднение/инверсия [114], което би помогнало да се разграничат двата типа ОПЗ на повърхността и евентуално да се предприеме отместване на фазта от  $180^\circ$ .

Ограничение на предложеният подход за определяне на типа на ПП възниква в случая на малко огъване на повърхността, където приноса на Дембер ефекта доминира над този, свързан с огъването на зоните [47].

Друго ограничение на този подход може да възникне, ако плътността на ПС е малка и съответно зарядът, заловен в тези състояния, се окаже малък спрямо заряда на металния електрод и освен това, ако измерващият електрод е на разстояние съизмеримо с ширината на ОПЗ на ПП повърхност. В тази ситуация електричното поле, създадено от зарядите на електрода, може да огъне зоните на повърхността в противоположна посока. Ако например имаме обеднение на повърхността, внасянето на измерващия метален електрод може да доведе до акумулация на повърхността. За Si и Ge с гола повърхност е установено, че обикновено на практика  $V_s$  не се влияе от присъствието на заряд на металния електрод, поради високата плътност на ПС и съответно заряд, заловен в тях [24]. За да се избягва това влияние върху ПП повърхност, обикновено електродът се поставя на по-голямо разстояние от типичните стойности на ширината на ОПЗ.

### 12.1.2. Фаза на SPV и оптичен коефициент на абсорбция

Друг важен момент е поведението на SPV фазата с изменение енергията на възбуждащата светлина,  $\phi(h\nu)$ , което практически отразява нейната зависимост от оптичния коефициент на абсорбция  $\alpha(h\nu)$ . Зависимостта на SPV амплитудата от  $\alpha(h\nu)$  е дискутирана и моделирана в редица статии [47, 95, 148], но почти няма такива изследвания за SPV фазата. Ето защо **втората ни нова идея** е посветена на изучаване връзката между  $\phi(h\nu)$  и  $\alpha(h\nu)$ .

За случая на квадратична рекомбинация е известно, че нарастването на скоростта на генерация  $\alpha(h\nu)\Phi$  води до увеличаване на концентрацията на допълнителните носители  $\Delta n(t)$  в даден момент  $t$ , а следователно и на вероятността за рекомбинация, която е пропорционална на  $\Delta n^2(t)$  [151]. Това води до намаляване на моментното време на живот  $\tau(t)$ , защото то е обратно пропорционално на  $\Delta n(t)$  [151]. Следователно, увеличаването на  $\alpha(h\nu)$  (или  $\Phi$ ) ще намали фазовото закъснение на промените на  $\Delta n(t)$ , измервани спрямо светлинната модулация и това ще намали също фазовото забавяне на SPV, защото  $\Delta V_s$  е монотонна функция на  $\Delta n$ . Подобни връзки трябва да се очакват и за другите случаи на нелинейна рекомбинация, докато за линейна рекомбинация  $\tau$  не зависи от времето, както и от  $\alpha(h\nu)\Phi$  [151]. Така, в случаите на нелинейна рекомбинация нарастване (намаляване) в  $\alpha(h\nu)$  трябва да доведе до намаляване (нарастване) на фазовото закъснение, т.е. до завъртане на  $\phi$  обратно на часовниковата стрелка (по часовниковата стрелка).

Заслужава да се отбележи, че зависимостта  $\phi(\alpha)$  в общия случай е сложна и нелинейна. Както бе отбелязано по-горе, нейното поведение се определя от  $\tau(t)$ . В случая на квадратична рекомбинация и правоъгълна светлинна модулация връзката между  $\alpha(h\nu)$  и  $\tau(t)$  за нарастващия (светване) и намаляващия (изгасване) транзиенти  $\Delta n(t)$  се задава съответно чрез (12.1) и (12.2) [151]:

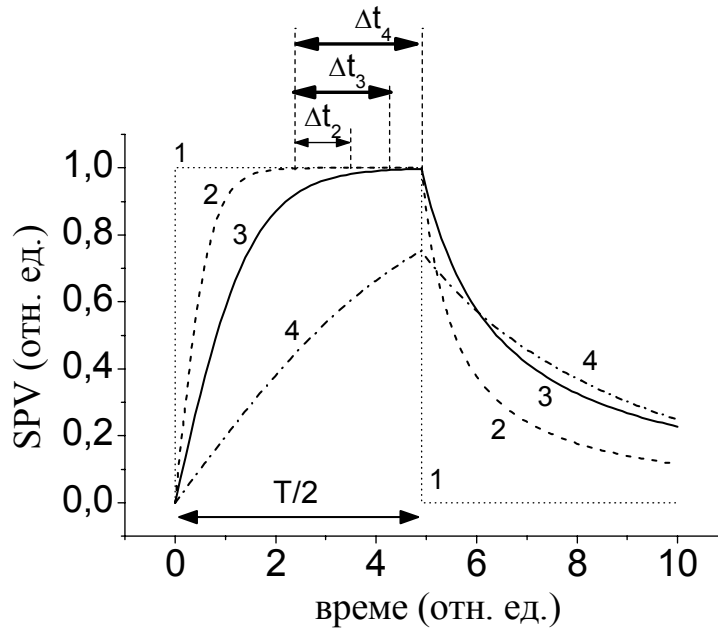
$$(12.1) \quad \tau(t) = \frac{ct h(t \sqrt{\gamma \beta \alpha \Phi})}{\sqrt{\gamma \beta \alpha \Phi}},$$

$$(12.2) \quad \tau(t) = t + \frac{1}{\sqrt{\gamma \beta \alpha \Phi}},$$

където  $\gamma$  е рекомбинационният коефициент, а  $\beta$ -квантовата ефективност. Вижда се, че за даден момент  $t$ , зависимостта на  $\tau(t)$  от  $\alpha(h\nu)$  е намаляваща нелинейна функция. Намаляването е по-бързо за малко  $\alpha(h\nu)$ . Подобно поведение на  $\tau(t)$  от  $\alpha(h\nu)$  може да се очаква също и при другите случаи на нелинейна рекомбинация. Не трябва да се забравя обаче, че при ниски стойности на  $\alpha(h\nu)\Phi$  рекомбинационният режим става линеен и трябва да се използва  $\tau = \text{const}$  вместо (12.1) и (12.2).

По-нататък ще анализираме качествено връзката между  $\tau(t)$  и  $\phi$  в случая на квадратична рекомбинация и симетрична правоъгълна форма на модулирания светлинен интензитет.





Фиг. 12.2. Нормирани SPV транзенти, в рамките на един период  $T$  на светлинната модулация, съответстващи на различни стойности на коефициента на оптично поглъщане, за случая на нелинейна рекомбинация. Коефициентът на оптично поглъщане намалява с увеличаване номера на кривата.

Фиг. 12.2 показва нормирани SPV транзенти във времето на един период  $T$  на светлинната модулация в случая на огъване на зоните нагоре. Те съответстват на различни стойности на  $\alpha$ , т.е. на различни стойности на  $\tau(t)$ , съгласно (12.1) и (12.2). В идеалния случай на безкрайно бърз SPV процес, SPV транзентът следва плътно профила на възбуждащия интензитет (крива 1), което води до нула SPV фазово закъснение. Нека разгледаме два реални случая с  $0 < \tau_2(t) < \tau_3(t)$ . Получава се отместване на геометричния център на SPV транзента към по-късни времеви моменти (съответно криви 2 и 3) спрямо идеалния случай (крива 1). Това отместване, представено качествено чрез  $\Delta t_2$  и  $\Delta t_3$  на Фиг. 12.2, съответства на фазови закъснения  $\Delta \phi_2 = 2\pi \Delta t_2 / T$  и  $\Delta \phi_3 = 2\pi \Delta t_3 / T$  на SPV сигнала по отношение на светлинното възбуждане. Фазовото закъснение е по-малко за по-малки  $\tau(t)$  ( $\Delta \phi_2 < \Delta \phi_3$ ). При много високи  $\alpha(h\nu)\Phi$  (много малки  $\tau(t)$ )  $\Delta t$  и  $\Delta \phi$  стават нули и съответно  $\phi$  клони към точката си на насищане ( $0$  и  $\pi$  за огъване на зоните, съответно нагоре и надолу). В резултат на това, зависимостта  $\phi(\alpha)$  отслабва, т.е.  $\phi$  е по-нечувствителна към промени на  $\alpha(h\nu)$ . Подобно поведение на  $\phi$  с нарастване на  $\alpha(h\nu)$  може да се очаква и при другите случаи на нелинейна

рекомбинация. От друга страна, при малки  $\alpha(h\nu)$  (или  $\Phi$ ) рекомбинационният процес става линеен,  $\tau = \text{const}$  и следователно  $\phi$  не зависи от  $\alpha$ .

Зависимостта  $\phi(\alpha)$  се влияе и от честотата на светлинната модулация  $f$ , защото  $\phi$  зависи също от  $f$  [87-89]. Когато  $f$  нараства и достига  $\tau^{-1}(t)$ , SPV транзитът не може да достигне стационарна стойност. Такава ситуация е представена с крива 4 на *Фиг. 12.2*, която съответства на  $\tau_4(t) > \tau_3(t)$  (и следователно  $\tau_4^{-1}(t) < \tau_3^{-1}(t)$ ). В този случай  $\Delta t_4$  е близо до  $T/4$  и следователно  $\Delta\phi_4$  клони към  $\pi/2$ . В резултат на това зависимостта  $\phi(\alpha)$  отслабва, т.е.  $\phi$  е по-слабо чувствителна към промени в  $\alpha(h\nu)$ . Същото е изпълнено и при  $f \ll \tau^{-1}(t)$  ( $T \gg \tau(t)$ ), където  $\Delta\phi$ , бидейки пропорционално на  $1/T$ , клони към нула (вж. предния параграф). Заслужава да се отбележи, че зависимостта на  $\Delta\phi$  от  $f$ , изведена от *Фиг. 12.2*, е в съгласие с резултатите в [87-89].

Още един механизъм може да доведе до намаляване на фазовото забавяне с нарастването на  $\alpha(h\nu)$ . За големи  $\alpha(h\nu)$  областта от образеца, която поглъща светлината, се стеснява към повърхността и в резултат на това дифузията на неосновните носители играе все по-малка роля при генерирането на SPV сигнала, както е обяснено в [87, 88]. Този ефект обаче се очаква при големи честоти, от порядъка на реципрочната стойност на времето на живот на носителите (десетки kHz за Si) и следователно е пренебрежим в измерванията, представени тук.

Като обобщение на подточката можем да кажем, че SPV фазата ще бъде по чувствителна към промени в оптичния коефициент на абсорбция за средни стойности на скоростта на генерация на носители  $\alpha(h\nu)\Phi$ , а също така и за средни стойности на честотата на светлинната модулация. Следователно, при такива експериментални условия SPV фазовият спектър по-добре ще отразява малки особености в спектъра на  $\alpha(h\nu)$ . Важно е да се отбележи, че тъкмо тези експериментални условия са често използвани в практиката.

## 12.2. Експериментални детайли

### 12.2.1. Изследвани образци

За да проверим заключенията, изведени по-горе, ние изследвахме образци от n-тип Si, p-тип Si и n-тип GaAs със свободни повърхности. Преди измерванията образците от n-тип Si бяха третирани с химически процес, който създава стабилен повърхностен потенциал на обеднение, както е описано в [89]. За да се премахне естествения окис, образците бяха потопени за 1 минута в 10% HF киселина. След това те бяха потопени в  $\text{KMnO}_4$  за 1-2 минути и после изплакнати в дейонизирана вода. Образците от p-Si и n-

GaAs не се третира специално, тъй като за техните повърхности се знае, че са в обеднение [152, 153]. За всички изследвани образци бе намерено, че заключенията, изложени в т.12.1 са правилни. Тук представяме резултатите, получени от два типични образеца, означени с SN и SP. Образецът SP(SN) е р-тип(п-тип) силициево парче от пластина на фирмата Wacker със съпротивление  $50 \Omega \text{ cm}$  ( $5 \Omega \text{ cm}$ ), което съответства на концентрация на носителите  $p \approx 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  ( $n \approx 9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ). Образецът от *n*-GaAs е със специфично съпротивление  $n \approx 2.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , което съответства на концентрация на основните носители  $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Измерванията са направени с апаратурата, описана в т. 9.1. За да се изследва правилно фазовото забавяне на SPV сигнала спрямо светлинната модулация, трябва да се вземат под внимание или да се елиминират възможни фазови отмествания между: i) светлинната модулация и опорния сигнал; ii) генерираното и измереното SPV.

#### 12.2.2. Светлинна модулация и опорен сигнал

За да се избегне фазово отместване между светлинната модулация и опорния сигнал, на мястото на образеца се позиционира бърз (по отношение на честотата на светлинната модулация) фотодиод, който генерира електричен сигнал, съответстващ на падащата върху него модулирана светлина. Този сигнал се подава на двуканален осцилоскоп заедно с опорния сигнал от оптичния прекъсвач или може да се подаде на синхронния усилвател. В общия случай, поради произволната позиция на светлинното петно върху перката на оптичния прекъсвач, между двата сигнала съществува фазово отместване, което може да се наблюдава или на осцилоскопа или да се измери със синхронния усилвател. В нашите експерименти това фазово отместване беше компенсирано чрез вградена функция на оптичния прекъсвач.

#### 12.2.3. Генерирано и измерено SPV

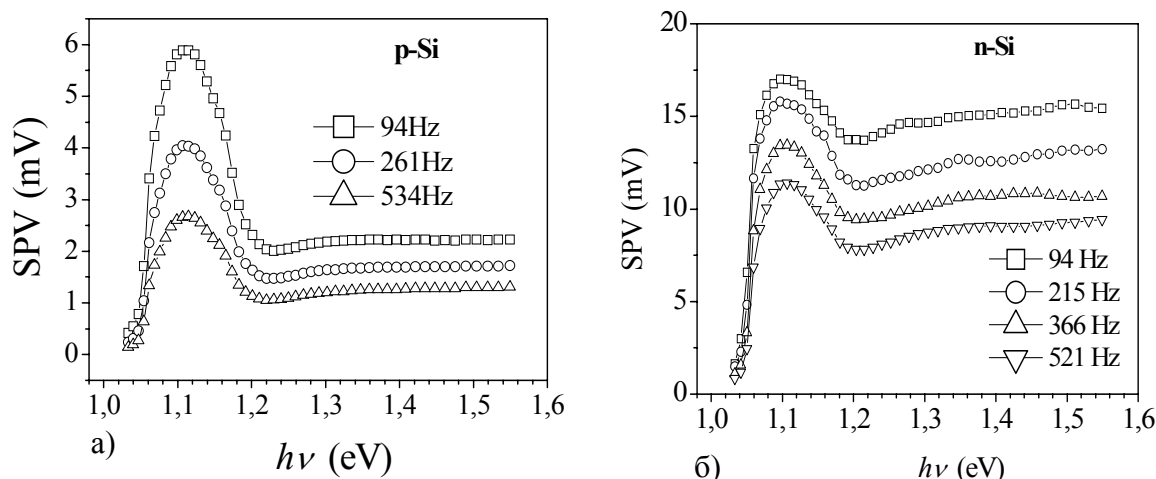
Поради влияние на свързващата електрическа верига е възможно да се получи фазово отместване между генерирания и измерения сигнал. Ето защо беше направена проверка за този ефект по следния начин. Задният контакт на образеца беше откачен от земя и между него и земя бе подадено напрежение от външен източник с известна стойност, като MIS структурата бе държана на тъмно. По този начин заменяме фотонапрежението бе заменено с външен източник на напрежение, за който бе използван генератор на фирмата Wavetek (с импеданс  $50 \Omega$ ) или изходния сигнал от вътрешния осцилатор на синхронния усилвател (импеданс  $600 \Omega$ ) подобно на [154].

Външният източник на напрежение осигуряваше и опорния сигнал за синхронния усилвател. И в двата случая получихме еднаква стойност за фактора на предаване ( $k \approx 0.4$ ) и практически нула фазово отместване между външното напрежение и измерения сигнал в работния честотен диапазон (90-600 Hz). Това показва, че измерителната верига не внася фазово отместване.

### 12.3. Резултати и дискусия

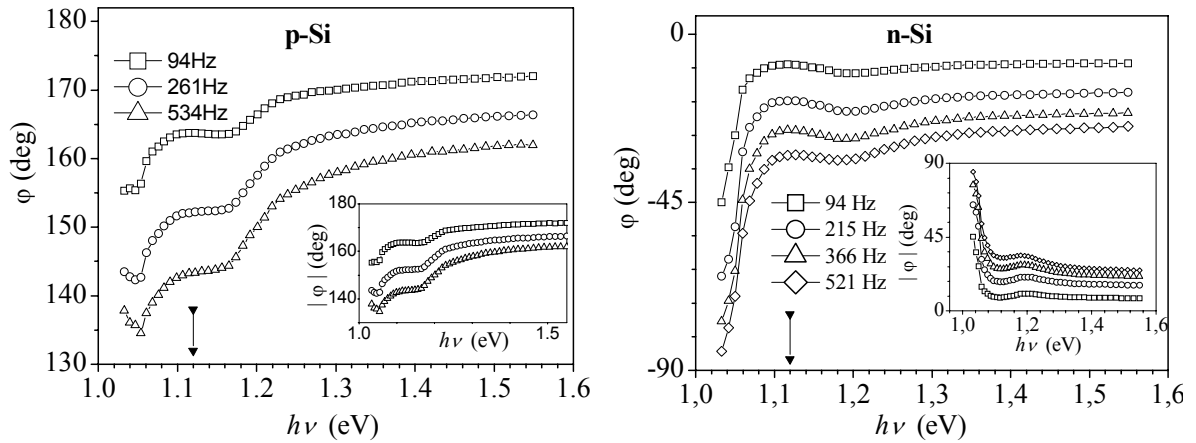
#### 12.3.1. SPV фаза и огъване на зоните на повърхността

Фиг. 12.3 и Фиг. 12.4 изобразяват съответно, SPV амплитуден и фазов спектър, измерени в образци SN и SP за няколко честоти на модулация на светлината с  $\Phi \approx 8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Амплитудните SPV спектри на двата образца (Фиг. 12.3) са подобни. От тези спектри е невъзможно да се определи типа (р или n) на образците.



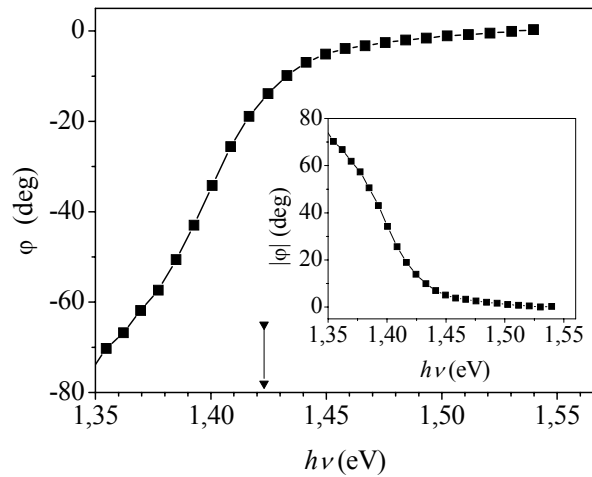
Фиг. 12.3. Спектри на амплитудата на SPV сигнала на p-тип (а) и на n-тип (б) Si, при различни честоти на накъсване на светлината, отбелязани на фигурите.

Това обаче става възможно, ако се разгледа фазовия SPV спектър (Фиг. 12.4). Спектърът на SPV фазата  $\varphi_p$  (Фиг. 12.4а) на образец SP с повърхностно огъване на зоните надолу проявява “стъпало” около 1,1 eV, свързано със ЗЗ и съответстващо на отместване на  $\varphi_p$  към  $180^\circ$ , т.е.,  $|\varphi_p|$  нараства с нарастването на  $h\nu$  (вложената графика на Фиг. 12.4а). Спектърът на SPV фазата  $\varphi_n$  (Фиг. 12.4б) на образец SN с повърхностно огъване на зоните нагоре представя “стъпало” около 1.1 eV, свързано със ЗЗ и съответстващо на отместване на  $\varphi_n$  към  $-0^\circ$ , т.е.  $|\varphi_n|$  намалява с нарастването на  $h\nu$  (вложената графика на Фиг. 12.4б). Такова спектрално поведение на  $\varphi_p$  и  $\varphi_n$  е в пълно съгласие с дискусията, дадена в точка 12.1.1.



Фиг. 12.4. Спектри на фазата на SPV сигнала в *p*-тип (а) и *n*-тип (б) Si, при различни честоти на накъсване на светлината, отбелязани на фигурите. Вложените графики представят (спектрите на) модула на фазата.

Фиг. 12.4а и б показват също, че нарастването на  $f$  завърта  $\varphi_p$  и  $\varphi_n$  по часовниковата стрелка, т.е. увеличава SPV фазовото закъснение. Такова поведение е очаквано предвид теоретичните изчисления и експерименталните резултати, представени в други работи [87-89].



Фиг. 12.5 Спектри на фазата на SPV сигнала в *n*-тип GaAs. Вложената графика представя (спектъра на) модула на фазата.

Подобни изследвания са направени и за образец от n-GaAs [150]. Известно е, че свободната повърхност на този материал е в обеднение. Фиг. 12.5 показва спектралната зависимост на фазата на SPV сигнала. Резултатите са в съгласие с очакваните и още веднъж потвърждават представения модел в т. 12.1.1.

### 12.3.2. SPV фаза и оптичен абсорбционен коефициент

Експериментите, представени тук, са проведени при междинни стойности на фотонния поток, при което имаме отклонение от режима на линейна рекомбинация. Съгласно това, се очаква намаляване на фазовото SPV закъснение с нарастване на  $\alpha(h\nu)$  (нарастване на  $h\nu$ ), както е обяснено в точка 12.1.2. Наистина от *Фиг. 12.4a* и *б*, се вижда, че с нарастването на  $h\nu$ , SPV фазите  $\varphi_p(h\nu)$  и  $\varphi_n(h\nu)$ , измерени при фиксирана честота на модулация, се завъртат обратно на часовниковата стрелка, съответно към  $+180^\circ$  и към  $-0^\circ$ . Това поведение се наблюдава не само като “стъпало”, свързано с ЗЗ, а също и за по-големи енергии ( $h\nu > 1.18$  eV), където  $\alpha(h\nu)$  продължава да расте (*Фиг. 12.4a* и *б*). Дискусията, представена в точка 12.1.2, обяснява също наблюдението, че фазовото закъснение на SPV сигнала намалява с увеличаване на плътността на фотонния поток

### 12.4. Изводи

Представен е оригинален метод за характеризиране на обемни ПП, чрез фазова SPV спектроскопия, като се използва MIS метод. Показано е, че знака на свързаното с преходи зона-зона “стъпало” във спектъра на модула на SPV фазата, снет от малки към големи енергии на възбуждащата светлина, е положителен (отрицателен) за огъване на зоните на повърхността на ПП надолу (нагоре). По този начин SPV фазовият спектър може да се използва като удобен инструмент за определяне на типа на ПП.

Дискутирана е зависимостта на SPV фазата от оптичния абсорбционен коефициент и е обяснена качествено, вземайки предвид рекомбинационните процеси в изследваната система. Заключение е, че за случая на нелинейна рекомбинация, фазовият SPV спектър отразява особеностите на спектъра на коефициента на абсорбция, като това е било известно до момента само за SPV амплитудния спектър. Това е демонстрирано чрез SPV фазов спектър, измерен в обемен Si със свободна повърхност.

Резултатите, представени в тази глава на дисертацията разширяват възможностите на SPV спектроскопията, чрез измерване и анализ на спектъра на SPV фазата, като източник на допълнителна информация за обемни ПП материали, част от която не може да се получи със стандартната SPV спектроскопия, в която се измерва амплитудата на SPV сигнала.

## 13. Фазова SPV спектроскопия на свръхрешетки с вградени квантови ями

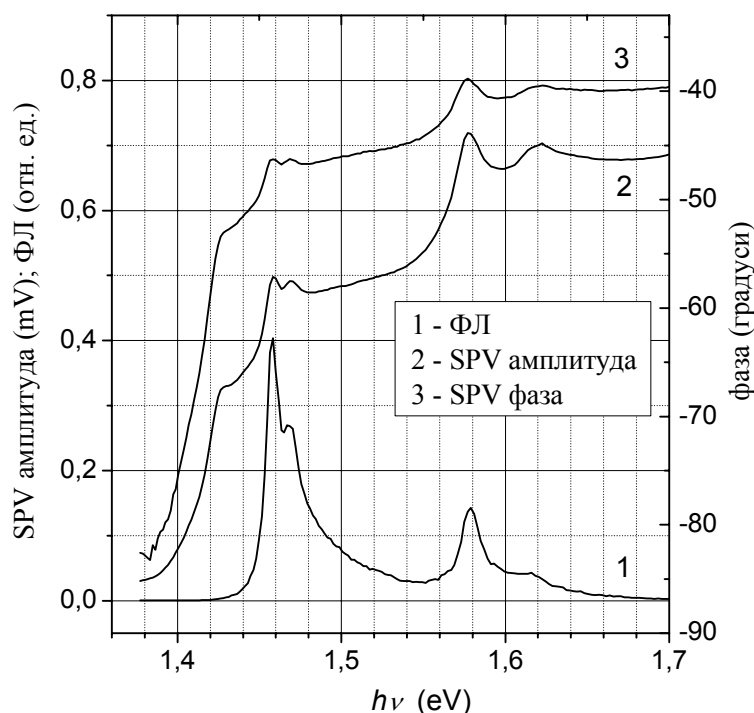
Фактът, че фазата на SPV сигнала,  $\phi$ , зависи от  $\alpha(h\nu)$ , което беше дискутирано в точка 12.1.2, може да се използва при SPV характеризирането на нано-структури. В този случай абсорбционният спектър в над-ЗЗ областта на нано-структурата проявява резки максимуми, съответстващи на екситонни преходи между свързаните състояния на електроните и дупките. Съгласно разглежданията, представени в точка 12.1.2, максимумите в спектъра на абсорбционния коефициент на ВКЯ се очаква да бъде наблюдаван също във фазовия SPV спектър като положителен пик, съответстващ на завъртане на  $\phi$  обратно на часовниковата стрелка, т.е., в посока на намаляване на фазовото закъснение. Това е така, ако излизането на светлинно възбудените носители от ВКЯ е достатъчно бърз(спрямо  $f$ ) процес, който не внася допълнително фазово отместване в SPV фазата. При честотите, използвани в нашия експеримент, това предположение е изпълнено, вземайки в предвид, че при 300 К времената за излизане от GaAs/AlGaAs КЯ за електрони и дупки са по-малки от 1ns [145].

За да илюстрираме горната идея, използвахме образеца, изследван чрез стандартна SPS, състоящ се от две ВКЯ (5 nm и 12 nm) от GaAs, вградени в CP от  $(\text{AlAs})_4/(\text{GaAs})_8$  (вж. описанието в т. 11.1) [147].

### 13.1. Резултати и дискусия

В глава 11 (т. 11.3) беше представен SPV спектър на изследваната структура. Неговите особености бяха обяснени с помощта на теоретични пресмятания в рамките на EFA (т. 11.3). Беше направено сравнение между SPV и ФЛ спектри на образеца (Фиг. 11.2), което показва много добро съответствие между техните пикове, като дори SPV спектъра позволява да се идентифицират повече оптични преходи отколкото ФЛ спектъра.

На Фиг. 13.1 в допълнение към ФЛ (крива 1) и SPV (крива 2) спектрите, сме представили и спектъра на фазата на SPV (крива 3).



Фиг. 13.1. ФЛ спектър (крива 1) и спектри на SPV амплитудата (крива 2) и SPV фазата (крива 3), измерени за образец, съдържащ две ВКЯ (широки 12 и 5 nm) от GaAs, вградени в CP от  $(AlAs)_4/(GaAs)_8$ .

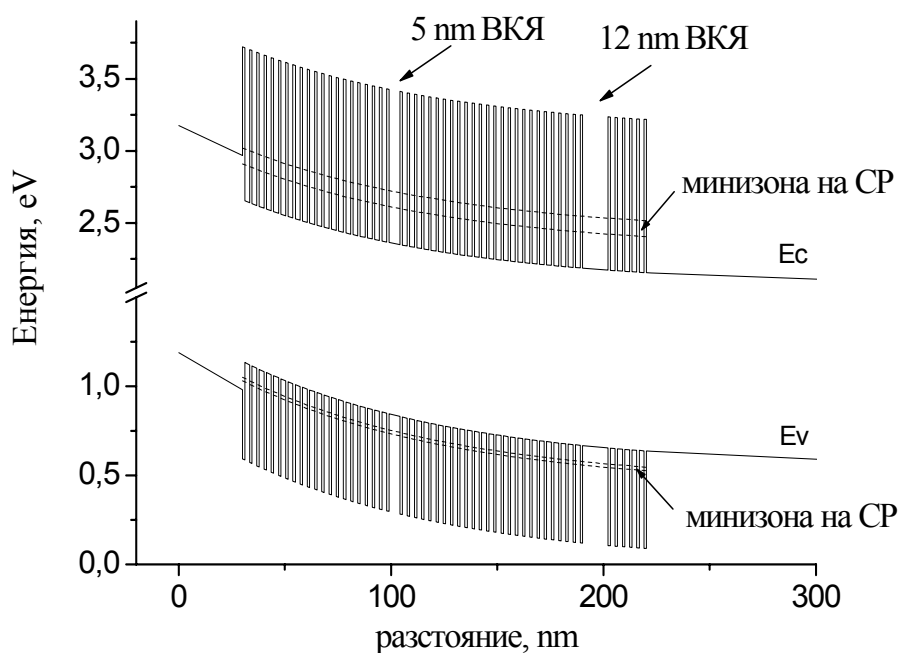
Както се вижда на фигурата, спектралните структури на SPV амплитудния спектър (крива 2) са добре различими също и във фазовия SPV спектър (крива 3) при същите енергетични положения. SPV измерванията са направени при стайна температура с честота на светлинната модулация  $f=94\text{Hz}$  и  $\Phi=2\times 10^{14}\text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . За SPV амплитудния спектър е известно, че проявява особеностите на коефициента на абсорбция в изследваните структури [47, 109, 148], което обаче не е докладвано за фазовия спектър на SPV досега.

Наблюдаването на добре различими спектрални особености на оптичния коефициент на абсорбция във фазовия SPV спектър силно подкрепя по-горе разработената идея за връзката между оптичния абсорбционен коефициент и SPV фазата. Ние открихме също, че при определени експериментални условия, NH и LH екситоните са дори по-добре различими във фазовия, отколкото амплитудния SPV спектър. Този интересен ефект е в процес на изучаване и ще бъде тема на следващи изследвания.

“Стъпалото” във фазовия SPV спектър (крива 3), свързано с началото на оптичните преходи зона-зона в обемен GaAs, е около 1.421 eV, както и в амплитудния



спектр(крива 2). То съответства на фазово завъртане към  $-0^\circ$ . Фазовото завъртане, съответстващо на наблюдаваните екситонни абсорбционни пикове на двете ВКЯ, е в същата посока. Прилагайки подхода, представен в подточка 12.1.1, към изследваната многослойна структура, стигаме до заключението, че енергетичните зони при повърхността на образца са огънати нагоре.



Фиг. 13.2. Схематична зонна диаграма на CP от  $(AlAs)_4/(GaAs)_8$  с две ВКЯ от GaAs (5nm и 12 nm), израсната върху подложка от GaAs.

Това заключение е в съгласие с очакваното огъване на зоните, базирано на факта, че подложката е силно n-тип легирана, а структурата не е специално легирана.

### 13.2. Изводи

В допълнение на представената в глава 12 идея за характеризиране на обемни ПП чрез фазова SPV спектроскопия, тук излагаме още една идея, относно приложението на SPV фазови спектрални измервания, направени по MIS метода, за характеризиране на ПП nano-структури.

В глава 12 е дискутирана зависимостта на SPV фазата от оптичния абсорбционен коефициент. Тя е обяснена качествено, вземайки предвид рекомбинационните процеси в изследваната система. Заключено е, че за случая на нелинейна рекомбинация, фазовият SPV спектър отразява особеностите на спектъра на коефициента на абсорбция.

В тази глава това е демонстрирано чрез SPV фазов спектър, измерен в СР от AlAs/GaAs с ВКЯ от GaAs. SPV фазовият спектър на GaAs КЯ проявява много добре HH и LH екситонни абсорбционни пикове, като това е било известно до момента само за SPV амплитудния спектър. Тези резултати са много интересни и обещаващи за SPS характеризирането на многослойни нано-структури и са тема на по-нататъшни изследвания.

Зависимостта между фазата и посоката на огъване на зоните при повърхността дискутирана в т. 12.1.1 е използвана и тук, и освен това се потвърждава и от посоката на екситонните пикове в спектъра на фазата.

Резултатите, представени в тази глава на дисертацията, разширяват възможностите на SPV спектроскопията, чрез измерване и анализ на спектъра на SPV фазата, като източник на допълнителна информация за ПП нано-структури.

## 14. Пресмятане на електронната структура на V-образни квантови жички

В КЖ потенциалната яма е двумерна, т.е. носителите са ограничени в две направления и могат да се движат свободно в едно направление. Поради това КЖ се наричат едномерни (1D) структури. Вълнова функция на електрона в КЖ, ориентирана по оста X, може да се представи като произведение от плоска вълна по X, обвиваща функция  $\chi(y,z)$ , Блохов фактор  $u_{nk_0}(\vec{r})$  и нормировъчен коефициент:

$$\psi_n(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L_x}} \chi(y,z) e^{-ik_x r_x} u_{nk_0}(\vec{r}).$$

В случая на КЖ с правоъгълно сечение и безкрайно високи бариери обвиващата функция  $\chi(y,z)$  има вида:

$$\chi_{n_y, n_z}(y,z) = \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin(k_{n_y} y) \sqrt{\frac{2}{L_z}} \sin(k_{n_z} z) = \sqrt{\frac{4}{L_y L_z}} \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L_z}\right)$$

$$n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots,$$

а енергиите на свързаните състояния се дават с израза:

$$E_{n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} + \left( \frac{\hbar^2 k_{n_y}^2}{2m_y^*} + \frac{\hbar^2 k_{n_z}^2}{2m_z^*} \right) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2}{2m_y^*} \left( \frac{n_y \pi}{L_y} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_z^*} \left( \frac{n_z \pi}{L_z} \right)^2$$

$$n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$$

В реалните КЖ картината е по-сложна. В практиката най-разпространени са КЖ с V-образно сечение (наричани още сърповидни КЖ), които се получават чрез кристален растеж върху подложка, която предварително е набраздена с литографска техника. V-образните канали, създадени върху подложката, имат странични размери от порядъка на микрон. При кристалния растеж (на материал, съответстващ на потенциалната бариера, например AlGaAs) обаче се развива определен набор от кристалографски повърхнини, който минимизира повърхнинната енергия на кристала и това води до остри V-образни дъна на каналите. Израстването на 5-10 nm от материала на потенциалната яма (например GaAs) последвано отново от растеж на материала на бариера води до оформяне на V-образни КЖ в дъната на каналите. На *Фиг. 14.1* е показана снимка с трансмисионен електронен микроскоп на една V-образна КЖ.

КЖ са изследвани с различни експериментални методи, най-вече с ФЛ, възбуждане на ФЛ [155-157], фотопроводимост [158, 159]. Провеждани са и теоретични пресмятания на електронната структура по метода на ефективната маса [160] и метода на силната връзка [161, 162]. Този голям интерес към КЖ се дължи от една страна на интересните им свойства от фундаментална гледна точка. От друга страна КЖ намират интересни приложения в различни оптоелектронни прибори, като лазери [156, 163], оптични модулатори, фотодетектори [164] и полеви транзистори с висока подвижност [165]. Присъщата оптична поляризационна анизотропия на техните свойства [155] води до особено интересни приложения в прибори, в които е необходимо да се контролира поляризацията на оптичните моди. 1D структури все по-често намират приложения и във фотоволтаиката [166-168].

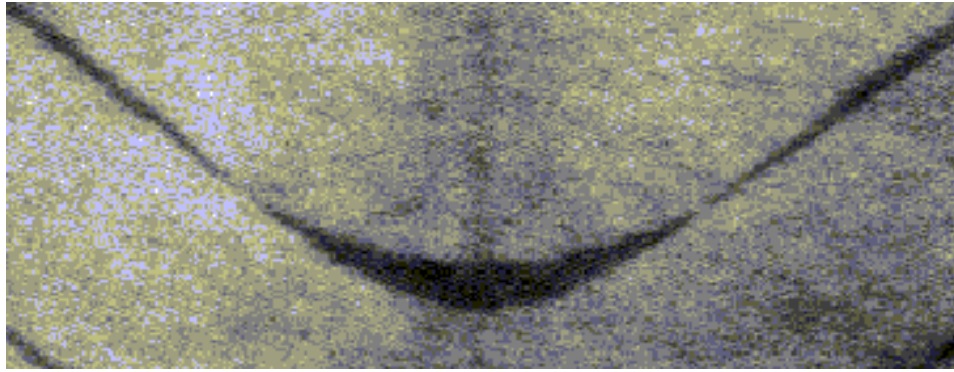
Контролируемата промяна на електронните състояния и оптичните свойства на ПП nano-структури чрез размиване на интерфейсите им привлича все по-голям интерес в последните десетилетия. Това се обяснява с многобройните приложения на nano-структури с плавни (размити) интерфейси в интегралната оптоелектроника и фотоника. Размиването на интерфейсите може да стане по различни начини. Един от тях е интердифузията, вследствие на отгряване, която е перспективна техника за финно регулиране на профила, размера, а от тук и на оптичните свойства на nano-структурите след израстването им [169-171]. Изменението на енергиите на свързаните състояния и енергиите на оптични преходи в квантови ями чрез интердифузия е добре известен ефект [131, 169, 172, 173], който е намерил редица приложения [174, 175]. По-нови изследвания докладват обещаващи резултати за КТ [170, 171] като например съществено синьо отместване на оптичната ЗЗ и по-резки ФЛ линии.

Прилагането на контролирано размиване на интерфейсите в КЖ с пространствено разрешение в нанометровия диапазон би могло да се използва за селективна модификация на техните свойства по дължината на КЖ с цел получаване на структури за интегрални оптоелектронни и фотонни прибори. Съществуват обаче сравнително малко изследвания на ефектите, породени от размиването на интерфейсите в КЖ. В [176] е намерено че, освен до синьо отместване на енергиите на свързаните електронни състояния, интердифузията във V-образни КЖ може да доведе и до увеличаване на енергетичното отстояние между основното и първото възбудено ниво, т.е. до подобряване на едномерните характеристики на КЖ. В [177, 178] е наблюдавано увеличаване на фотолуминесценцията от V-образни GaAs/AlGaAs КЖ след бързо термично отгряване, предшествано от анодно окисление на повърхностния слой от GaAs. Чрез селективна йонна имплантация [179] последвана от бързо термично отгряване [180] са модифицирани страничните КЯ без засягане на V-образната КЖ като в резултат на това са постигнати по-ефективна акумулация на електрони в КЖ и изолиране на енергетичните им нива от съседните 2D структури (КЯ). От анализа на литературните данни става ясно обаче, че ефектът на размитите интерфейси в КЖ върху енергиите на свързаните им състояния не е изследван систематично. Също така липсват изследвания на влиянието на интерфейсното размиване върху вълновите функции на свързаните състояния (например промяна на степента на локализация), които също са важни за разбиране на оптичните свойства на КЖ с размити интерфейси.

В настоящото изследване са проведени моделни пресмятания на енергиите и вълновите функции на свързаните състояния на електроните във V-образни КЖ от GaAs/AlGaAs с размити интерфейси, получени вследствие на интердифузия на материалните компоненти (Al и Ga) [181-183].

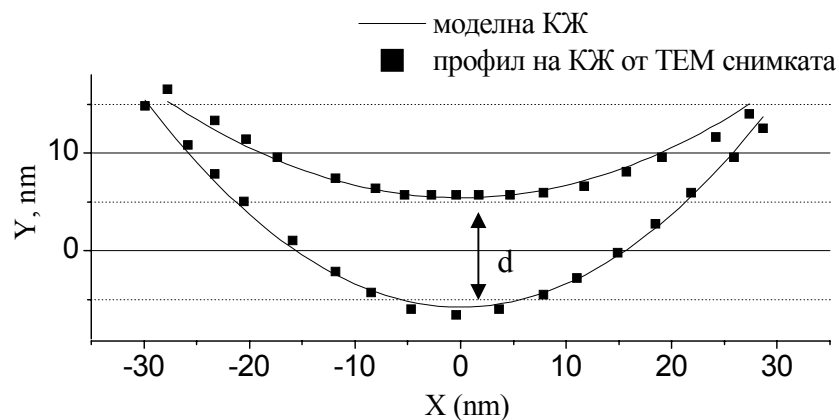
#### **14.1. Описание на разглежданите КЖ**

На *Фиг. 14.1* е показана ТЕМ снимка на КЖ от GaAs/Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>As, израстната върху подложка от (100) GaAs. Както се вижда от снимката, напречното сечение на такава КЖ има формата на сърп, която добре се моделира математически чрез две отместени една спрямо друга параболи, зададени чрез уравнения от вида  $y(x)=ax^2+b$  (*Фиг. 14.2*).



Фиг. 14.1. ТЕМ снимка на напречното сечение на КЖ от GaAs/Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>As, израстната върху подложка от (100) GaAs

В нашите изследвания е разгледана моделна V-образна КЖ от GaAs/Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>As с централна дебелина  $d$  (Фиг. 14.2) и фиксирани кривини  $a$  на горната и долна параболи, определящи сечението ѝ. Централната дебелина  $d$  на КЖ, която зависи от отместването на двете параболи  $b$ , е варирана от 4.2 до 11.3 nm, а в монослоеве (monolayers, ML) това е еквивалентно на от 15 до 40 ML (1 ML = 0.283 nm за (100) GaAs). Кривините  $a$  на горната и долна параболи на моделните КЖ са получени чрез фитване на профила на сечението на реална КЖ (Фиг. 14.2), получен от показаната ТЕМ снимка (Фиг. 14.1). Те са  $0.0237 \text{ nm}^{-1}$  ( $6.67 \times 10^{-3} \text{ ML}^{-1}$ ) и  $0.0128 \text{ nm}^{-1}$  ( $3.62 \times 10^{-3} \text{ ML}^{-1}$ ), съответно за горната и за долната парабола. Страничните ширини на така получената КЖ варират от  $\sim 40 \text{ nm}$  ( $\sim 140 \text{ ML}$ ) до  $\sim 65 \text{ nm}$  ( $\sim 230 \text{ ML}$ ). На Фиг. 14.2 с точки е представен профилът на КЖ, получен от ТЕМ снимка на реална КЖ. Нейната централна дебелина е 39.6 ML (11.2 nm), а страничният ѝ размер е около 212 ML (60 nm). На фигурата се вижда също моделната КЖ с форма най-близка до реалната.



Фиг. 14.2. Профили на напречното сечение на реална (■) и на моделна (—) КЖ, която описва най-добре реалната.

## 14.2. Модел и алгоритъм на пресмятанятия

### 14.2.1. Алгоритъм на пресмятанятия

Пресмятането на електронната структура и вълновите функции на електроните и дупките е извършено в приближение на обвиващите функции с еднозонен модел. Алгоритъмът се основава на т.нар “адиабатно приближение” за V-образни КЖ [184], което се състои в следното. Вълновите функции и енергиите на свързаните състояния в КЖ могат да се намерят чрез решаване на двумерното уравнение на обвиващата функция, в което  $V(x,y)$  е двумерният потенциален профил в равнина, перпендикулярна на оста на жичката:

$$(14.1) \quad \left[ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + V(x, y) \right] \psi(x, y) = E \psi(x, y),$$

Отчитайки факта, че потенциалът се мени значително по-бавно в страничното направление (X) в сравнение с напречното направление (Y), е възможно да се разделят променливите, т.е. вълновата функция  $\psi(x,y)$  се запише по следния начин:  $\psi(x,y) \approx \chi_x(y)\phi(x)$ . Тогава двумерното уравнение (14.1) може да се апроксимира с две свързани едномерни уравнения (14.2), както следва:

$$(14.2) \quad (a) \quad \left[ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d}{dy^2} + V_x(y) \right] \chi_x(y) = E_x \chi_x(y),$$

$$(б) \quad \left[ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d}{dx^2} + V^*(x) \right] \phi(x) = E \phi(x).$$

Тук  $\chi_x(y)$  е функция на Y, която бавно се променя в направление X, а  $V_x(y)$  е едномерното разпределение на потенциала в направление Y при всяка стойност на X. Така “адиабатното приближение” съответства на разглеждане на V-образната КЖ, като съставена от отделни КЯ, всяка по направление Y и с различна дебелина, наредени една до друга в направление X. От уравнение (14.2a) се пресмята дискретния енергетичен спектър  $E_x$  на всяка една от отделните ями. Енергията, получена за всяко ниво на КЯ нараства, когато се движим от центъра към краищата на сърпа (по X), тъй като дебелината на всяка следваща яма е по-малка от дебелината на предишната. Това оформя страничния потенциал  $V^*(x)$ , който определя квантовото ограничение в странична посока. Ограничението по X индуцира вторично квантуване на енергиите на състоянията,  $E$ . Те се пресмятат с второто едномерно уравнение (14.2б), като се

използва вече намерения потенциал  $V^*(x)$ . В тези пресмятания при формирането на потенциала  $V^*(x)$ , са използвани само енергиите на основното състояние  $E_1$  на отделните КЯ.

Параметрите на материалите, използвани в пресмятанията, са взети от [142]. Уравненията на обвиващата функция за всяка КЯ (ямите по  $Y$  и по  $X$ ) са решени числено по метода на крайните разлики. Пресмятанията са осъществени на персонален компютър, като за целта са използвани програми, съответстващи на описания по-горе алгоритъм.

#### 14.2.2. Модел на размитите интерфейси

За да изследваме ефекта на размиване на интерфейсите в описаната по-горе структура, сме използвали модел на размитите интерфейси, разработен по-рано от научната група [131, 132, 137], в която е направена настоящата дисертация. В този модел концентрационният профил на Al в околността на хетеро-интерфейса AlGaAs/GaAs е резултат от интердифузия на материалите. Той е пресметнат от втория закон на Фик, записан за всяка една от отделните КЯ. Това на практика представлява приближение за едномерна дифузия по направление  $Y$ , което отново се оправдава от голямата разлика между вертикалния и страничен размер на сърповидната КЖ. Като второ приближение е използвана константна стойност за коефициента на дифузия в дифузионното уравнение (закон на Фик), което води до просто решение за концентрационния профил на Al,  $C(y')$ , при хетеро-интерфейса [172]:

$$(14.3) \quad C(y') = C_B + \frac{C_W - C_B}{2} \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{h - y'}{L_D}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{h + y'}{L_D}\right) \right],$$

тук  $y'$  е разстоянието, измерено от центъра на отделната КЯ,  $C_W=0$  и  $C_B=0.4$  са съответно концентрациите на Al в КЖ от GaAs и в бариера от  $Al_{0.4}Ga_{0.6}As$ , преди интердифузията,  $h=L_W/2$ , където  $L_W$  е ширината на единичната КЯ преди интердифузията,  $\operatorname{erf}(y')$  е функция на грешката и  $L_D$  е дифузионната дължина, която е параметър, определящ степента на размиване на интерфейса. Това приближение широко се използва в практиката за хетероструктури от AlGaAs/GaAs [172]. Дифузионната дължина е варирана в граници от нула (резки интерфейси) до стойност, равна на централната дебелина на жичката. За по-големи  $L_D$  трябва да се отчита двумерна дифузия.

Преминаването от профил на концентрацията на Al към потенциал е направено, като е използвана зависимостта на  $\mathcal{E}$  на AlGaAs от концентрацията  $x$  на Al:

$$E_G = 1.519 + 1.087x + 0.438x^2$$

и отношението на отместването проводима/валентна зона при интерфейса GaAs/AlGaAs,  $\Delta E_c / \Delta E_v = 66/34$  [142].

### 14.3. Резултати и дискусия

#### 14.3.1. Енергии на свързаните състояния

В тази точка е представено поведението на свързаните електронни състояния във V-образни КЖ от GaAs/AlGaAs с увеличаване размиването на интерфейсите и с промяна на централната дебелина  $d$  на КЖ.

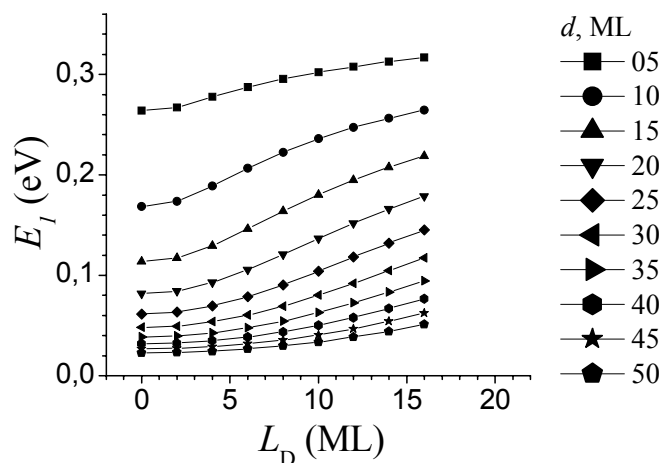
##### 14.3.1.1. Енергия на основното състояние

За редица приложения на КЖ, свързани с техните луминесцентни свойства най-важно е основното състояние, поради което на него сме обърнали специално внимание.

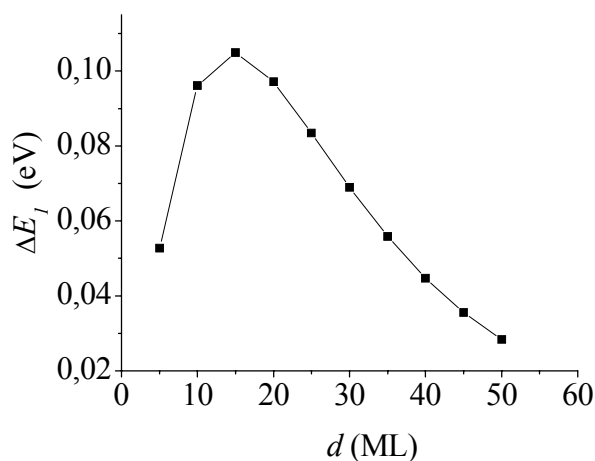
Пресметнатите стойности на енергията на основното електронно състояние  $E_1$  в моделната КЖ при различни стойности на централната ѝ дебелина са представени на *Фиг. 14.3* като функция на дифузионната дължина, за  $L_D = 0 - 16$  ML. Както се вижда от фигурата,  $E_1$  расте с увеличаване на  $L_D$  за всяка от разгледаните стойности на  $d$ . По отношение на стръмността на нарастване обаче могат да се разграничат два случая. Ако с  $L_{Dmax} = 16$  ML означим най-голямата използвана дифузионна дължина, при  $d > L_{Dmax}$  (т.е. за дебели КЖ и/или малка интердифузия) зависимостта  $E_1(L_D)$  става по-стръмна при по-големи  $L_D$ , т.е. скоростта на нарастване нараства с увеличаване на  $L_D$ . В този случай зависимостта  $E_1(L_D)$  е по-силна за по-тънки КЖ (по-малки  $d$ ). Когато обаче  $d \leq L_{Dmax}$  се наблюдава тенденция на насищане в зависимостта  $E_1(L_D)$ , т.е. скоростта на нарастване намалява с увеличаване на  $L_D$ . Такова поведение се наблюдава за големи стойности на  $L_D$  в трите най-горни криви на *Фиг. 14.3*. В този случай  $E_1$  в тесните КЖ е по-слабо чувствително към  $L_D$  за разлика от предишния случай.

Разликата между двата случая е илюстрирана на *Фиг. 14.4*, която представя изменението на енергията  $\Delta E_1$  на основното състояние, съответстващо на нарастване на  $L_D$  от 0 до 16 ML, т.е.  $\Delta E_1 = E_1(L_D=16) - E_1(L_D=0)$ , като функция на  $d$ . С намаляване на дебелината на КЖ  $\Delta E_1$  първоначално нараства, минава през максимум при  $d = 15$  ML, след което спада.





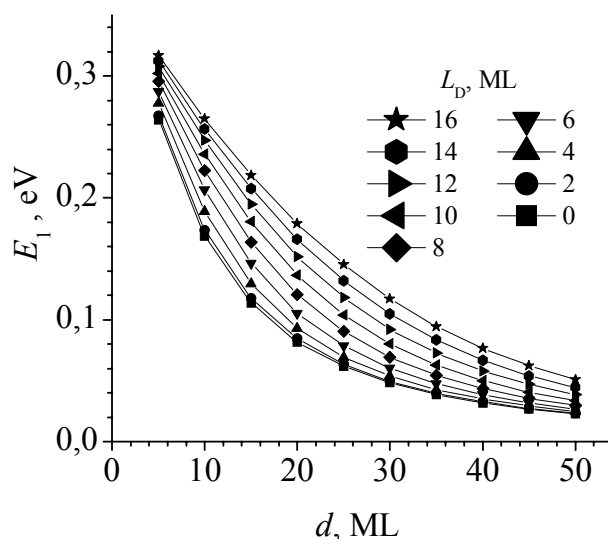
Фиг. 14.3. Зависимост на енергията на основното състояние от дифузионната дължина в КЖ с различна централна дебелина  $d$ , дадена в легендата.



Фиг. 14.4. Синьо отместване  $\Delta E_1$  на основното състояние, съответстващо на увеличаване на  $L_D$  от 0 до 16 ML като функция на централната дебелина на КЖ.

Тези резултати могат да се обяснят като се вземе предвид поведението на електронните нива в единична КЯ. Както е дискутирано в [172] за единична КЯ от GaAs/AlGaAs, интердифузията увеличава потенциала в областта на ямата и в същото време намалява потенциала в бариера, в близост до интерфейса. Първият ефект увеличава енергията на нивото, докато вторият я намалява. Взаимодействието между тези противоположни ефекти определя енергетичното положение на дадено свързано състояние при интердифузията. Големината на отместването му по енергия зависи от пространственото разпределение на неговата вълнова функция в областта на ямата и областта на бариера на КЯ. За широка КЯ основното електронно състояние е локализирано главно в централната част на ямата. Следователно в този случай първият

ефект е по-силен от втория и нивото се отмества нагоре по енергия с увеличаване на  $L_D$ . Със стесняване на ямата, това отместване става по-силно, защото индуцираната от интердифузията промяна на потенциала в КЯ нараства. За много тънки КЯ обаче, основното състояние е по-слабо локализирано в ямата и значителна част от вълновата му функция прониква в бариерите. В резултат на това двата процеса имат съизмеримо влияние и нивото по-малко се влияе от интердифузията.



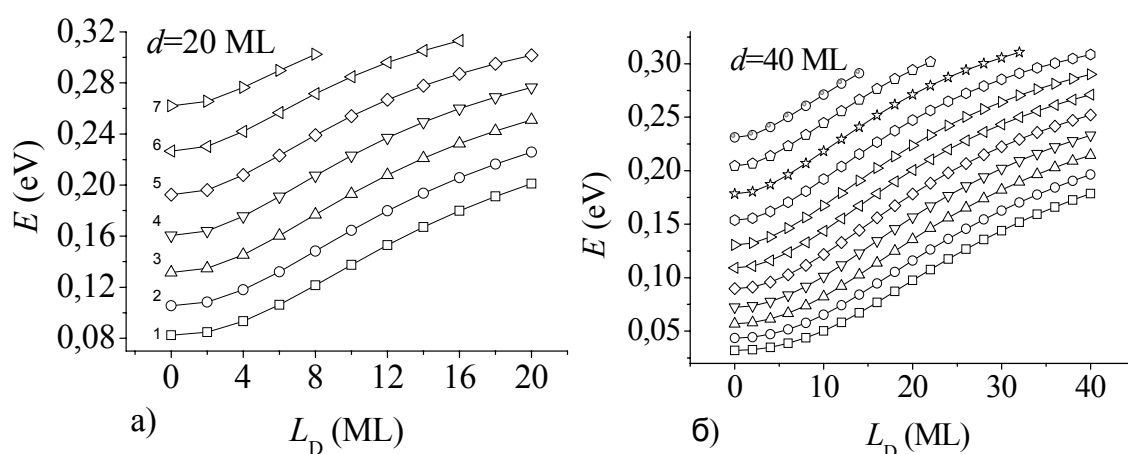
Фиг. 14.5. Енергия на основното електронно състояние  $E_1$ , като функция на централната дебелина  $d$ , на моделната КЖ, за различни стойности на дифузионната дължина  $L_D$ , дадени в легендата.

Фиг. 14.5 показва зависимостта на енергията на основното електронно ниво от централната дебелина на КЖ за различни стойности на  $L_D$ . От фигурата се вижда, че при всички  $L_D$ ,  $E_1$  намалява с увеличаване на  $d$ . За дадено  $L_D$  намаляването на  $E_1$  е по-бързо при малки  $d$ , подобно на случая на КЯ, където нивото е по-чувствително към промяната на ширината на ямата при по-тъсна яма. Този ефект е по-силен при по-малки  $L_D$ . С увеличаването на  $L_D$ , зависимостта  $E_1(d)$  става по-плавна, т.е. придобива по-постоянна скорост на намаляване. Отново това е свързано с поведението на основното електронно ниво в единична КЯ: както е обяснено по-горе, енергията на това ниво се влияе най-силно от интердифузията за междинни стойности на  $d$ , докато влиянието е по-слабо в двата гранични случая – големи  $d$  ( $d \gg L_{Dmax}$ ) и малки  $d$  ( $d \leq L_D$ ,  $L_D$  е сравнима с размера на КЯ). Наистина данните на Фиг. 14.5, съответстващи на тънки КЖ ( $d = 5$  ML), както и на много дебели КЖ ( $d = 50$  ML)

проявяват относително малко нарастване с увеличаването на  $L_D$  в съгласие с Фиг. 14.3 и Фиг. 14.4.

### 14.3.1.2. Енергии на възбудените състояния

Фиг. 14.6а показва пресметнатите енергии на свързаните електронни състояния в КЖ с централна дебелина 20 ML като функция на дифузионната дължина. Наблюдават се следните две тенденции: 1) с увеличаване на  $L_D$  енергиите растат монотонно. Това е очакваното синьо отместване, подобно на случая в КЯ [131, 172]. 2) Нарастването на енергиите е бавно в началото, бързо за междинни стойности на  $L_D$  и показва тенденция за насищане при високи  $L_D$ . Подобно поведение за КЯ е наблюдавано и подробно дискутирано в [172]. При голяма степен на интерфейсно размиване (големи  $L_D$ ) броят свързани състояния в КЖ намалява, тъй като потенциалната яма на КЖ става поплитка. Подобно поведение на енергиите на свързаните състояния се наблюдава и при други централни дебелини на моделната КЖ. Например енергиите за КЖ с  $d = 40\text{ML}$  са дадени на Фиг. 14.6б. При КЖ с по-голяма централна дебелина тенденцията за насищане се появява за по-големи  $L_D$ .

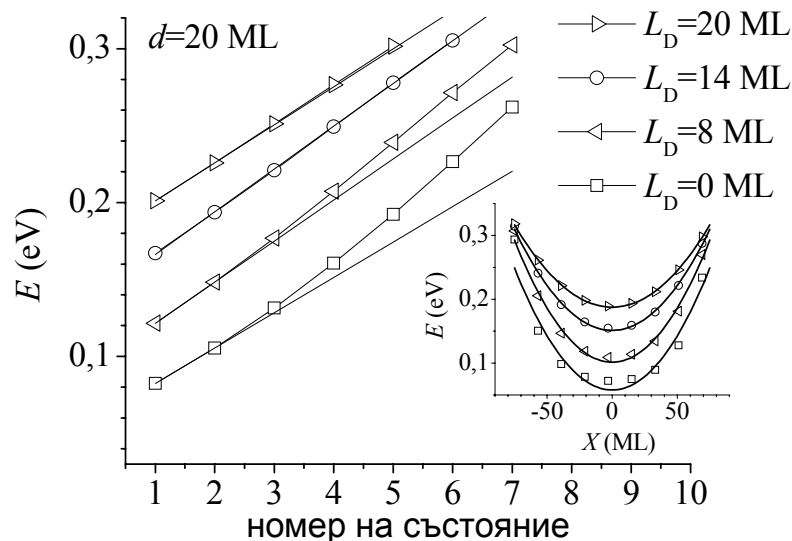


Фиг. 14.6. Енергии на свързаните електронни състояния в моделната КЖ с централна дебелина  $d = 20\text{ ML}$  (а) и  $d = 40\text{ ML}$  (б) като функция на дифузионната дължина.

В предишни изследвания на нашата група [185] е показано, че профилът на първоначално правоъгълна КЯ се изменя след интердифузия и за определена стойност на  $L_D$  достига до профил много близък до парабола (в централната си част), който се характеризира с еквиливантни енергетични нива на свързаните състояния. В това изследване получихме подобен ефект за V-образни КЖ. Това е илюстрирано и на Фиг. 14.7, която представя енергетичните нива от Фиг. 14.6 като функция на номера на

състоянието за четири стойности на дифузионната дължина. При  $L_D = 0$  ML (резки интерфейси) зависимостта е свръхлинейна. Това означава, че нивата са нееквидистантни – отстоянията между тях нарастват с нарастване на номера на нивото, подобно на случая с правоъгълна КЯ. С увеличаване на  $L_D$  обаче, нелинейното поведение постепенно се променя към линейно и при  $L_D > 14$  ML нивата стават практически еквилистантни. Това е резултат на факта, че с нарастване на  $L_D$  потенциалният профил на страничната КЯ (по направление X) все-повече се доближава до параболичен профил. Това е показано във вмъкнатата графика на *Фиг. 14.7*. Този ефект се наблюдава и за другите разгледани КЖ с различни дебелини. Ние установихме, че стойността  $L_{Deq}$ , при която нивата стават практически еквилистантни, нараства с увеличаване на дебелината  $d$  на КЖ, като следва приблизително линейната зависимост  $L_{Deq} \approx d - 7$ .

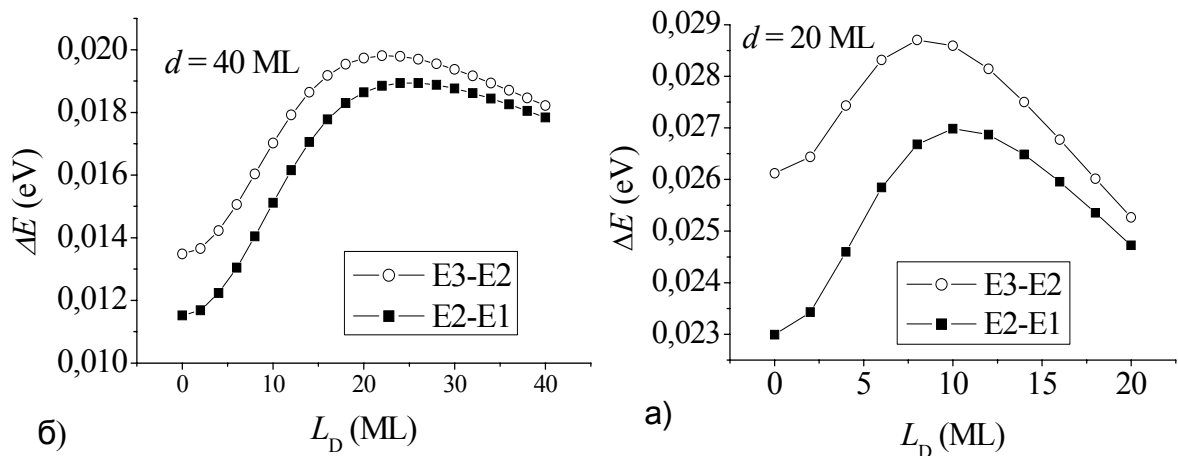
Преходът към еквилистантни по енергия свързани състояния с увеличаване на степента на интерфейсно размиване във V-образни КЖ, които са по-сложни системи от КЯ, е интересен ефект и може да намери различни приложения.



*Фиг. 14.7. Енергии на свързаните електронни състояния в моделната КЖ с  $d = 20$  ML като функция на номера на състоянието за различни стойности на дифузионната дължина. Правите линии са прекарани, за да илюстрират отклонението от линейната зависимост. Вложената графика показва потенциалните профили на съответните странични КЯ по X (символи), сравнени с параболични профили (линии).*

На *Фиг. 14.8* са дадени зависимостите на разликите  $\Delta E$  между нивата E2, E1 и E3, E2 за КЖ с  $d = 20$  ML и  $d = 40$  ML в зависимост от дифузионната дължина. Подобно на

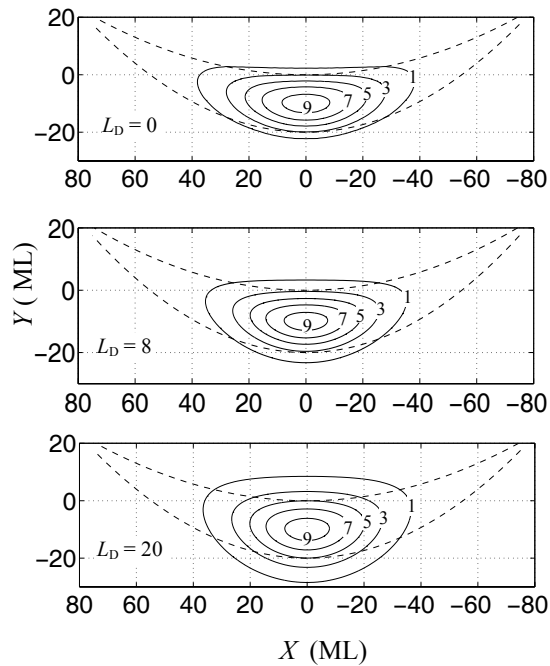
результатите в [176] ние наблюдаваме немонотонна зависимост при увеличаването на  $L_D$ . Всички криви на *Фиг. 14.8* започват с нарастване, преминават през максимум, последван от спад. При КЖ с по-голяма централна дебелина  $d$ , максимумът на разликите се отмества към по-големи  $L_D$ , както се вижда от сравнението на *Фиг. 14.8а* и *Фиг. 14.8б*. Тези резултати показват, че с интердифузия е възможно по-добре да се отдели по енергия основното от възбудените състояния на V-образни КЖ и по този начин да се подобрят едномерните им характеристики. От *Фиг. 14.8* например се вижда, че разликата E2-E1 може да нарасне с около 17% при  $d = 20$  ML и с около 60 % при  $d = 40$  ML.



*Фиг. 14.8. Енергетично отстояние между съседни състояния  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$  в моделна КЖ с дебелина 20 ML (а) и 40 ML (б) като функция от дифузионната дължина  $L_D$ .*

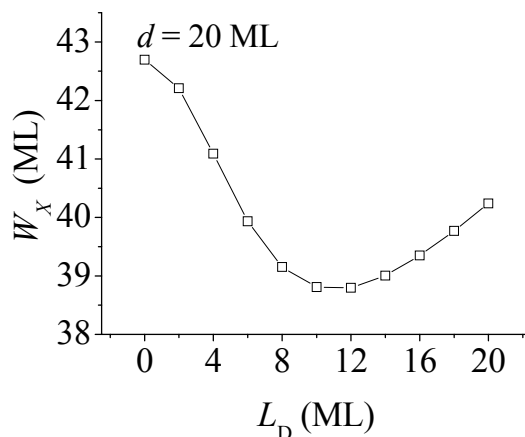
#### 14.3.2. Вълнови функции на основното състояние $E_1$

Пресметната е вълновата функция на основното състояние в разглежданата КЖ при различна степен на размиване на интерфейсите. На *Фиг. 14.9* са дадени резултати за КЖ с  $d = 20$  ML. Чрез контури, съответстващи на различни височини, е представен квадратът на вълновата функция  $\Psi^2(X,Y)$ , нормиран към 10 за  $L_D = 0, 8$  and 20 ML.

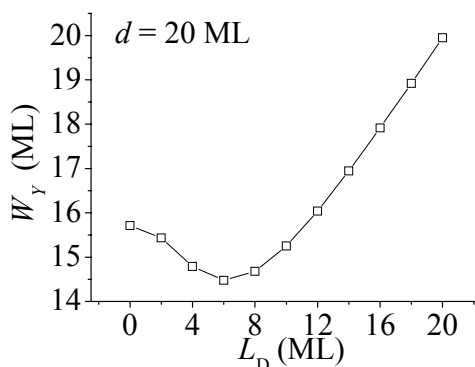


Фиг. 14.9. Квадратът на вълновата функция,  $|\Psi|^2(X, Y)$ , нормиран към 10 за  $L_D = 0, 8$  и  $20$  ML. Пунктирните линии изобразяват контурите на КЖ при  $L_D = 0$  ML.

За количествено описание на локализацията на вълновата функция и изследване на влиянието на интердифузията върху нея, са въведени две величини  $W_X$  и  $W_Y$ . Те се дефинират като ширините на  $\Psi^2(X, Y)$  при половината ѝ височина, измерени съответно по оста X и по оста Y. В КЖ с резки интерфейси и  $d = 20$  ML,  $W_X = 42.7$  ML и  $W_Y = 15.7$  ML, т.е. вълновата функция на основното състояние е локализирана предимно в потенциалната яма на КЖ. На Фиг. 14.10 и Фиг. 14.11 е проследено как се менят  $W_X$  и  $W_Y$ , респективно локализацията на ВФ, с увеличаване на  $L_D$ , за КЖ с  $d = 20$  ML. За малки стойности на  $L_D$ , и двата параметъра намаляват до достигане на минимум след което нарастват отново.  $W_X$  има минимална стойност 38.8 ML при  $L_D = 12$  ML, докато минимума на  $W_Y$  е 14.5 ML при  $L_D = 6$  ML. При  $L_D = 20$  ML, стойността на  $W_X$  (40.2 ML) е по-малка от тази съответстваща на резки интерфейси ( $L_D = 0$  ML), докато стойността на  $W_Y$  при  $L_D = 20$  ML е по-голяма от тази, съответстваща на резки интерфейси.

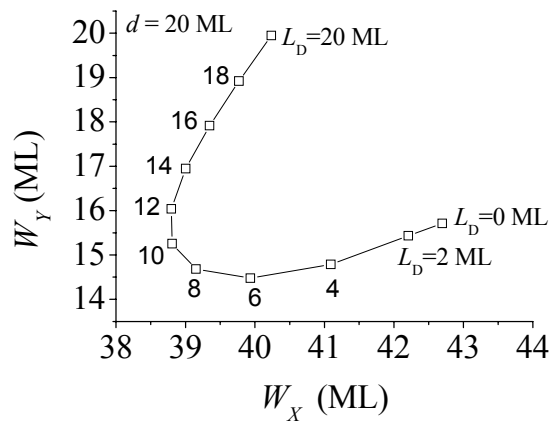


Фиг. 14.10.  $W_X$  на  $|\Psi|^2$  на основното електронно състояние на моделната КЖ с  $d = 20$  ML.



Фиг. 14.11.  $W_Y$  на  $|\Psi|^2$  на основното електронно състояние на моделната КЖ с  $d = 20$  ML.

На Фиг. 14.12 е представена параметричната зависимост на  $W_X$  и  $W_Y$  от  $L_D$ . Точката  $(W_X, W_Y)$ , означена с  $L_D = 0$  ML, дава идея за разпростирането на  $\Psi^2(X, Y)$  в началната КЖ (преди дифузията), докато тази, означена с  $L_D = 20$  ML, съответства на КЖ с максималната (в тези разглеждания) интердифузия.



Фиг. 14.12. Параметрична зависимост на  $W_Y$  и  $W_X$  от дифузионната дължина. Стойностите на  $L_D$  са означени до съответната точка от кривата.

Ще отбележим следните особености на поведението на ВФ:

Противоположно на съответстващата ѝ енергия, ВФ на свързаното състояние проявява немонотонно поведение с увеличаване на дифузионната дължина, както може да се види на Фиг. 14.10, Фиг. 14.11 и Фиг. 14.12. Намалването на  $W_X$  и  $W_Y$  съответства на увеличаване локализацията на състоянието  $E_1$ , а увеличаването им на делокализацията му.

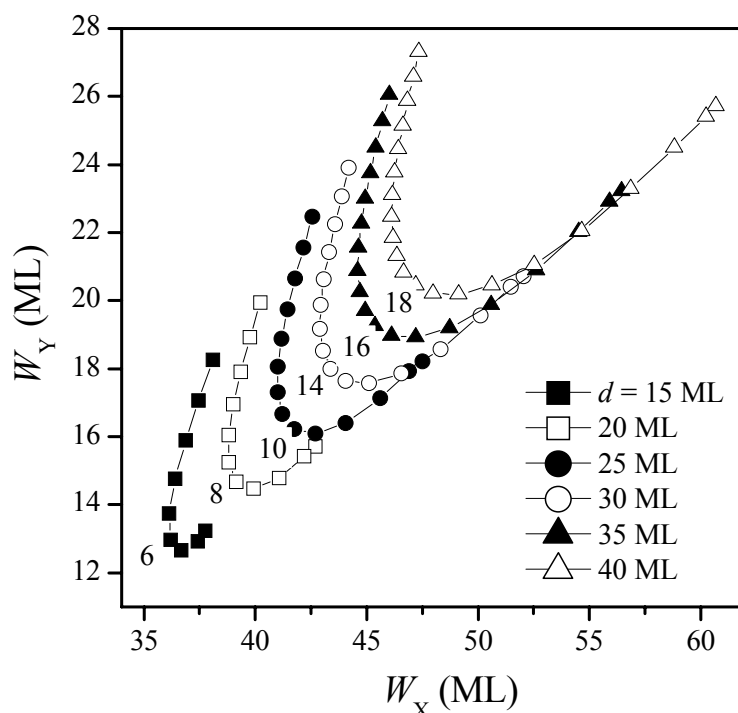
Интересно е да се отбележи, че максималната локализация по  $X$  и  $Y$  става при различни стойности на  $L_D$ . Това означава, че в интервала от стойности на  $L_D$  между 6 и 12 ML, ВФ започва да се разширява по направлението на израстване на структурата, но все още се свива по страничното направление. Следователно няма стойност на  $L_D$ , при която и  $W_X$  и  $W_Y$  да са едновременно минимални. Въпреки това, т.к. промяната в  $W_Y$  е доста малка (само  $\sim 1$  ML) за  $0 < L_D < 6$  ML, можем да считаме, че ВФ достига най-силна локализация при  $L_{Dm} = 8 - 10$  ML, което се вижда от Фиг. 14.12.

След  $L_D = 12$  ML, ВФ се разширява и в двете посоки, но много по-бързо в направление  $Y$ . При  $L_D = 20$  ML, значителна част от ВФ се разпростира извън границите на началния профил на КЖ по направлението на израстване. В странично направление, крайният резултат е свиване на ВФ ( $W_X(L_D = 20 \text{ ML}) < W_X(L_D = 0 \text{ ML})$ ), както се вижда от Фиг. 14.9 и Фиг. 14.12. Това е в съгласие с факта, че потенциалът във върховете на сърпа расте по-бързо в сравнение с този в средата му, което се дължи на различната ширина на отделните КЯ в краищата и в центъра на КЖ.

Същите пресмятания са направени и за КЖ с различна централна дебелина  $d$ . Резултатите са представени на Фиг. 14.13. Всяка крива съответства на дадена стойност на  $d$  и представя стойностите на  $W_X$  и  $W_Y$ , получени при различно  $L_D$ . Стойностите на



$L_D$  нарастват от дясно на ляво със стъпка 2 ML, като започват от  $L_D = 0$  ML (десният край на кривите) и свършват с  $L_D = d$  или  $d+1$  (левият край на кривите), съответно за четни и нечетни  $d$ . Подобно на случая  $d = 20$  ML, разгледан по-горе, с нарастване на  $L_D$ , ВФ в началото се свива и в двете направления, но след дадена стойност на  $L_D$  се разширява отново. Разширяването е доминиращо в посока  $Y$ . В страничното направление  $X$ , разширяването ѝ не е достатъчно, за да се достигне началната стойност на  $W_X$  (освен за  $d = 15$  ML). Може да се предположи, че ако се използва двумерно размиване на интерфейсите, позволяващо по-големи  $L_D$ ,  $W_X$  ще достигне началната си стойност и при  $d > 15$  ML.



Фиг. 14.13. Параметрична зависимост на  $W_Y$  и  $W_X$  от дифузионната дължина за различни стойности на централната дебелина  $d$  на моделната КЖ, дадени в легендата. До всяка крива е дадена стойността на дифузионната дължина -  $L_{Dm}$ , съответстващата на максимална локализация на ВФ.

На Фиг. 14.13, в близост до всяка от параметричните криви е дадена стойността на дифузионната дължина  $L_{Dm}$ , съответстващата на максимална локализация на ВФ. Тя зависи от централната дебелина на КЖ съгласно следната връзка :  $L_{Dm} \approx 0.5 d - 1.8$  (в монослое).

Бихме желали да отбележим, че най-големи промени на енергиите на свързаните състояния и на техните ВФ, за разгледания набор от централни дебелини на КЖ,

настъпват при дифузионни дължини в интервала 20-30 ML (5.6-8.6 nm) или по-малки от 20 ML(5,6 nm). Такива стойности на дифузионната дължина за системата GaAs/AlGaAs лесно се постигат на практика, например чрез отгряване при температури 950 – 1000 °C за времена на отгряване от порядъка на минути, както е показано в [185].

#### 14.4. Изводи

Изследван е ефектът на плавните интерфейси върху енергиите на електронните състояния и вълновите им функции във V-образни КЖ. Размиването на интерфейсите е моделирано чрез разглеждане на интерфейсен концентрационен профил, модифициран чрез интердифузия на материалните компоненти. Установени са следните зависимости от интердифузията.

Основното електронно състояние в КЖ се отмества към по-високи енергии с увеличаване на интердифузията. Големината на това отместване нараства с намаляване на централната дебелина на жичката, като при много тънки жички отново намалява. Подобна зависимост може да се очаква и в друг тип КЖ.

Енергиите на основното и възбудените електронни състояния нарастват монотонно с нарастване на дифузионната дължина. Скоростта на това нарастване е най-голяма за стойности на дифузионната дължина около половината от централната дебелина на КЖ. Намерено е, че за  $L_D$ , по-голяма от определена стойност, която зависи от централната дебелина на жичката, нивата на свързаните състояния стават практически еквиливантни. Показано е, че интердифузията може да усилва разделянето между основното и първото възбудено състояние, което води до подобряване на 1D характеристиките на V-образните КЖ. За по-широки КЖ максималното разделяне  $E-E_1$ , е по-силно(в проценти) и настъпва при по-големи  $L_D$ .

Намерено е, че ВФ на основното състояние се променя немонотонно с нарастване на дифузионната дължина: в началото се свива и в двете направления, странично и по посока на израстване на структурата, което е последвано от силно разширяване по посоката на израстване. Най-силна локализация на ВФ става при определена стойност на  $L_D$ , която зависи от централната дебелина на КЖ.

Получените резултати показват, че чрез интердифузия е възможно контролируемо да се настройват характеристиките на свързаните състояния и следователно оптичните свойства на V-образните КЖ. Трябва също да се отбележи, че основна модификация на енергиите на свързаните състояния и на вълновите им функции стават при дифузионни дължини, получаващи се при условия на отгряване, които са обичайни в практиката за

тези структури и могат да се осъществят с добра точност. Това изследване съдейства за по-доброто разбиране на модификацията на характеристиките на V-образните КЖ чрез интердифузия, която е привлекателна възможност за нови интегрални оптоелектронни и фотонни устройства.

### III. Заключение:

1. Създадена е експериментална установка и методика за SPS измервания в MIS режим, при което е проектиран **оригинален измерващ електрод**, съобразен с изискванията за коректно определяне на дифузионната дължина на неосновните носители ( $L$ ) в Si. Установката е **калибрирана** с цел спектроскопски и честотни изследвания на амплитудата и фазата на SPV сигнала.
2. С установката е определена дифузионната дължина на неосновните носители ( $L$ ) в образци от обемен и мултикристален Si. Сравнението на измерените стойности на  $L$ , с тези, получени от други автори в подобни образци, показва задоволително съответствие, и по този начин е демонстрирано, че **апаратурата позволява коректно определяне на  $L$** . Получените резултати ще послужат за характеризирание на слънчевите елементи, базирани на изследваните материали. Апаратурата и разработената методика за определяне на  $L$  могат да послужат за бъдещо характеризирание на образци предназначени за слънчеви елементи както, и на други ПП материали.
3. **За пръв път, чрез SPS, е характеризирана** нано-структура състояща се от CP от GaAs/AlGaAs с вградени квантови ями от GaAs, което включва:
  - **обяснени са спектралните особености** в SPV амплитудния спектър на изследваната структура, чрез сравнението му с числени пресмятания на електронната структура и с ФЛ спектри.
  - **определени са оптичните преходи** в изследваната структура
  - **обяснени са механизмите на излизане на носителите от ВКЯ** в изследваната структура и **транспортът им в CP**.
  - експериментално е потвърден теоретичния модел на други автори за интензитетната зависимост на SPV сигнала в квантови ями.По този начин е **потвърдена високата чувствителност на метода** при стайна температура за безразрушително, безконтактно характеризирание на оптичните характеристики и електронната структура на сложни нано-структури с плавни интерфейси.
4. **Предложен е оригинален метод**, който използва спектъра на фазата на SPV сигнала като източник на информация за характеризирание на обемни материали и наноструктури. Предложеният метод е илюстриран чрез:

- фазово SPV изследване в обемни материали (p-тип Si, n-тип Si и n-тип Ge). Определеното от това изследване огъване на зоните на повърхостта на III съответства на очакваното такова на базата на типа проводимост.
- фазово SPV изследване на нано-структура включваща CP от  $(\text{AlAs})_4/(\text{GaAs})_8$  с ВКЯ от GaAs. Спектърът на SPV фазата показва много добре оптичните преходи в структурата, което е известно до сега само за амплитудния спектър.

Предложеният метод разширява възможностите на SPV спектроскопията.

5. Изследван е ефектът на плавните интерфейси върху енергиите на електронните състояния и вълновите им функции във V-образни КЖ.

Получените резултати показват, че чрез интердифузия е **възможно контролируемо да се настройват характеристиките** на свързаните състояния и следователно оптичните свойства на V-образните КЖ. Това изследване съдейства за по-доброто разбиране на модификацията на характеристиките на V-образните КЖ чрез интердифузия, която е привлекателна възможност за нови интегрални оптоелектронни и фотонни устройства.

## IV. Литература:

1. Brattain, W.H., Phys. Rev., 1947. **72**: p. 345.
2. Brattain, W.H. and J. Bardeen, Bell System Tech. J., 1953. **32**: p. 1.
3. Garrett, C.G.B. and W.H. Brattain, Phys. Rev., 1955: p. 376.
4. Johnson, E.O., J. Appl. Phys., 1957. **28**: p. 1394.
5. Goodman, A.M., J. Appl. Phys., 1961. **32**: p. 2550.
6. Gatos, H.C. and J. Lagowski, J. Vac. Sci. Technol., 1973. **10**: p. 130.
7. Heiland, G. and W. Monch, Surf. Sci., 1973. **37**: p. 30.
8. Luth, H., Appl. Phys., 1975. **8**: p. 1.
9. Luth, H. and G. Heiland, Il Nuovo Cimento, 1977. **39**: p. 748.
10. Brillson, L.J., Surf. Sci. Rep., 1982. **2**: p. 123.
11. Lagowski, J., *et al.*, *Non-contact mapping of heavy metal contamination for silicon IC fabrication*. Semicond. Sci. Technol., 1992. **7**: p. A185-A192.
12. Kuk, Y., *et al.*, Phys. Rev. Lett., 1990. **65**: p. 456.
13. Hamers, R.J. and K. Markert, Phys. Rev. Lett., 1990. **64**: p. 1051.
14. Weaver, J.M.R. and H.K. Wickramasinghe, J. Vac. Sci. Technol., 1991. **B9**: p. 1562.
15. Aldao, C.M., *et al.*, Phys. Rev. B, 1990. **41**: p. 6092.
16. Alonso, M., R. Cimino, and K. Horn, Phys. Rev. Lett., 1990. **64**: p. 1947.
17. Hecht, M.H., Phys. Rev., 1990. **B41**: p. 7918.
18. Leibovitch, M., *et al.*, *surface photovoltage spectroscopy of thin films*. J. Appl. Phys., 1996. **79**: p. 8549.
19. Aigoui, L., *et al.*, Electrochem. Soc. Proc.97, 1997. **11**: p. 146.
20. Kronik, L., *et al.*, *Quality control and characterization of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based thin-film solar cells by surface photovoltage spectroscopy*. Sol. En. Mat. Sol. Cells, 1998. **51**: p. 21-34.
21. Mishori, B., *et al.*, *Surface photovoltage spectroscopy of a GaAs/AlGaAs heterojunction bipolar transistor*. Appl. Phys. Lett., 1998. **73**: p. 650.
22. Huang, Y.S., *et al.*, Appl. Phys. Lett., 2000. **77**: p. 37.
23. Frankl, D.R., Surf. Sci., 1965. **3**: p. 101.
24. Many, A., Y. Goldstein, and N.B. Grover, *Semiconductor Surfaces*. 1965, Amsterdam: Noth-Holland Publishing Company.
25. Shockley, W. and W.T. Read, Phys. Rev., 1952. **87**: p. 835.
26. Pierret, R.F., *Advanced Semiconductor Fundamentals*. Modular Series on Solid State Devices, ed. R.F. Pierret and G.W. Neudeck. Vol. VI. 1987: Addison-Wesley.
27. Sharma, T.K., S. Kumar, and K.C. Rustagi, *Frequency and intensity dependence of the sub-bandgap features observed in the surface photovoltage spectrum of semi-insulating GaAs*. J. Appl. Phys., 2002. **92**: p. 5959-5965.
28. Schroder, D.K., *Surface voltage and surface photovoltage: history, theory and applications*. Meas. Sci. Tech., 2001. **12**: p. R16-R31.
29. Kronik, L. and Y. Shapira, *Surface photovoltage spectroscopy of semiconductor structures: at the crossroads of physics, chemistry and electrical engineering*. Surf. Interface Anal., 2001. **31**: p. 954-965.
30. Thomson, W. and L. Kelvin), Phil. Mag., 1898. **46**: p. 82.
31. Morrison, S.R., J. Phys. Chem., 1953. **57**: p. 860.
32. Munakata, C., *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 1982. **21**: p. 624.
33. Hlavka, J. and R. Svehla, Rev. Sci. Instrum., 1996. **67**: p. 2588.
34. Kinameri, K., C. Munakata, and K. Mayama, J. Phys. E: Sci. Instrum., 1988. **21**: p. 91.
35. Johnson, E.O., Phys. Rev., 1958. **111**: p. 153.
36. Kozhevnikov, V.E., Sov. Phys. Solid State, 1967. **8**: p. 1979.

37. Woodruff, D.P. and T.A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science*. 2 ed. 1994, Cambridge: Cambridge University Press.
38. Patai, I.F., M.A. Pomerantz, and J. Franklin, *Inst.*, 1951. **252**: p. 239.
39. Steinrisser, F. and R.E. Hetrick, *Rev. Sci. Instrum.*, 1971. **42**: p. 304.
40. Henzler, M. and J. Clabes, *Jpn. J. Appl. Phys. Supplement*, 1974. **2**: p. 389.
41. Aldao, C.M., *et al.*, *Phys. Rev.*, 1990. **B41**: p. 6092.
42. Margaritondo, G., L.J. Brillson, and N.G. Stoffel, *Solid State Commun.*, 1980. **35**: p. 277.
43. Geurts, J., *Surf. Sci. Rep.*, 1993. **18**: p. 1.
44. Pollak, F.H. and H. Shen, *Mater. Sci. Eng.*, 1993. **R10**: p. 275.
45. Kampen, T.U.T., D. ; Hou, X.Y. ; Koenders, L. ; Moench, W., *Surface-photovoltage effects on adsorbate-covered semiconductor surfaces at low temperatures*. *Journal of Vacuum Science and Technology. B, Microelectronics Processing and Phenomena*, 1991. **9(4)**: p. 2095-2099.
46. Kanata, T., *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1990. **68**: p. 5309.
47. Kronik, L. and Y. Shapira, *Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications*. *Surf. Sci. Rep.*, 1999. **37**: p. 1.
48. Munakata, C. and N. Honma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1981. **26**: p. L856.
49. Leibovitch, M., *et al.*, *Constructing band diagrams of semiconductor heterojunctions*. *Appl. Phys. Lett.*, 1995. **66**: p. 457.
50. Gal, D., Y. Mastai, and G. Hodesa, *Band gap determination of semiconductor powders via surface photovoltage spectroscopy*. *J. Appl. Phys.*, 1999. **37**: p. 1.
51. Schroder, D.K., *Contactless surface charge semiconductor characterization*. *Mat. Sci. Eng.*, 2002. **B91-B92**: p. 196-210.
52. Burstein, L., *et al.*, *Phys. Rev. B*, 1997. **55**: p. R1930.
53. Lagowski, J., C.L. Balestra, and H.C. Gatos, *Surf. Sci.*, 1972. **29**: p. 213.
54. Balestra, C.L., J. Lagowski, and H.C. Gatos, *Surf. Sci.*, 1971. **26**: p. 317.
55. Buchel, M. and H. Luth, *Surf. Sci.*, 1975. **50**: p. 451.
56. Baikie, I.D., *Proc. MRS Symp.*, 1991. **204**: p. 363.
57. Szuber, J., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1990. **53**: p. 19.
58. Thurgate, S.M., T.D. Lacuesta, and N.R. Huck, *Surf. Sci.*, 1989. **219**: p. 420.
59. Byun, Y. and B.W. Wessles, *Appl. Phys. Lett.*, 1988. **52**: p. 1352.
60. Ringel, S.A., *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1991. **70**: p. 881.
61. Chiang, C.L. and S. Wagner, *IEEE Trans. Elect. Dev.*, 1985. **ED-32**: p. 1722.
62. Moss, T.S., *J. Elect. and Control*, 1955. **1**: p. 126.
63. Quilliet, A. and M.P. Gosar, *J. Phys. Radium*, 1960. **21**: p. 575.
64. Howland, W.H. and S.J. Fonash, *J. Electrochem. Soc.*, 1995. **142**: p. 4262.
65. Lagowski, J., *et al.*, *Method for the measurement of long minority carrier diffusion lengths exceeding wafer thickness*. *Appl. Phys. Lett.*, 1993. **63**: p. 2902.
66. Lagowski, *ASTM stock # STP1340*. 1998: p. 125.
67. Lagowski and e. al., *Method for fast and accurate determination of the minority carrier diffusion length from simultaneously measured surface photovoltages*, . 2003, Semiconductor Diagnostics, Inc. (Tampa, FL): USA.
68. Fonash, S.J., *Solar Cell Device Physics*. 1981, New York: Academic Press.
69. Henley, W.B., D.A. Ramappa, and L. Jastrezbski, *Detection of copper contamination in silicon by surface photovoltage diffusion length measurements*. *Appl. Phys. Lett.*, 1999. **74**: p. 278.
70. Zoth, G. and W. Bergholz, *J. Appl. Phys.*, 1990. **67**: p. 6764.
71. Kramer, B., J.T. Wallmark, and P. Mark, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1975. **12**: p. 713.
72. Moore, A.R. and H.-S. Lin, *J. Appl. Phys.*, 1987. **61**: p. 4816.
73. Schwartz, R., D. Slobodin, and S. Wagner, *Appl. Phys. Lett.*, 1985. **47**: p. 740.

74. Chiang, C.L., *et al.*, IEEE Trans. Electron. Dev., 1986. **33**: p. 1587.
75. Goldstein, B., *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1981. **39**: p. 258.
76. Szostak, D.J. and B. Goldstein, J. Appl. Phys., 1984. **56**: p. 522.
77. Gal, D., *et al.*, Proc. AIP, 1995. **353**: p. 453.
78. Kronik, L., *et al.*, *Quantitative Surface Photovoltage Spectroscopy of Semiconductor Interfaces*. J. Electron. Mater., 1995. **24**: p. 379.
79. Kronik, L., *et al.*, *Band diagram of the polycrystalline CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> heterojunction*. Appl. Phys. Lett., 1995. **67**: p. 1405.
80. Moons, E., *et al.*, *Effect of air annealing on the electronic properties of CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells*. Solar En. Mater. Sol. Cells, 1996. **43**: p. 73.
81. Karpovich, I.A., *et al.*, Sov. Phys. Semicond., 1989. **23**: p. 1340.
82. Moons, E., M. Eschle, and M. Gratzel, Appl. Phys. Lett., 1997. **71**: p. 3305.
83. Lang, O., *et al.*, J. Appl. Phys., . **75**: p. 7814.
84. Moons, E., T. Savenije, and A. Goossens, J. Phys. Chem., 1997. **B101**: p. 8492.
85. Kronik, L., *et al.*, *Electronic Characterization of Heterojunctions by Surface Potential Monitoring*. J. Electron. Mater., 1995. **24**: p. 893.
86. Krystek, W., *et al.*, Proc. MRS. Symp., 1998. **482**: p. 573.
87. Nakhmanson, S., *Frequency dependence of the photo-emf of strongly inverted Ge and Si MIS structures - I. Theory*. Solid State Electron., 1975. **18**: p. 617-626.
88. Nakhmanson, S., Z.S. Ovsyuk, and L.K. Popov, *Frequency dependence of the photo-emf of strongly inverted Ge and Si MIS structures - II. Experiments*. Solid State Electron., 1975. **18**: p. 627-634.
89. Park, E., *et al.*, *Silicon Epitaxial Layer Lifetime Characterization*. J. Electrochem. Soc., 2001. **148**: p. G411-G419.
90. Olafsson, H.O., *et al.*, *Hydrogen passivation of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs studied by surface photovoltage spectroscopy*. Physica B, 1999. **273-274**: p. 689-692.
91. Kumar, *et al.*, *Surface photovoltage spectroscopy of n-n<sup>+</sup> and p- n<sup>+</sup> AlGaAs/GaAs heterojunctions*. Appl. Phys. Lett., 1998. **72**: p. 3020-3022.
92. Touskova, J., *et al.*, *Photovoltage spectroscopy of InAs/GaAs quantum dot structures*. J. Appl. Phys., 2002. **91**(12): p. 10103.
93. Liang, J.S., *et al.*, *SPS as a valuable nondestructive characterization technique for GaAs/GaAlAs vertical-cavity surface emitting laser structures*. J. Phys: Cond. Matt., 2003. **15**: p. 55-66.
94. Datta, S., B.M. Arora, and S. Kumar, *Bound exciton effect and carrier escape mechanisms in temperature-dependent surface photovoltage spectroscopy of a single quantum well*. Phys. Rev. B, 2000. **62**(20): p. 13604.
95. Dumitras, G., *et al.*, *Surface photovoltage studies of In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As and In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As<sub>1-y</sub>Ny quantum well structures*. Phys. Rev. B., 2002. **66**: p. 205324.
96. Karpovich, I.A., *et al.*, Sov. Phys. Semicond., 1992. **26**: p. 1057.
97. Karpovich, I.A., *et al.*, Sov. Phys. Semicond., 1990. **24**: p. 1346.
98. Aigouy, L., *et al.*, *Observation of excitonic features in ZnSe/ZnMgSSe multiple quantum wells by normalized Kelvin probe spectroscopy at low temperatures*. Solid-State Commun., 1997. **102**: p. 877-882.
99. Karpovich, I.A. and D.O. Filatov, Semiconductors, 1996. **30**: p. 913.
100. Ashkenasy, N., *et al.*, *GaAs/AlGaAs single quantum well p- i- n structures: A surface photovoltage study*. JAP, 1999. **86**(12): p. 6902.
101. Sharma, T.K., *et al.*, *Effect of growth temperature on strain barrier for metalorganic vapor phase epitaxy grown strained InGaAs quantum well with lattice matched InGaAsP barriers*. JAP, 2002. **91**(9): p. 5875.
102. Bachrach-Ashkenasy, N., *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1996. **68**: p. 879.



103. Ashkenasy, N., *et al.*, *Characterization of quantum well structures using surface photovoltage spectroscopy*. Meas. Sci. Eng., 2000. **B74**: p. 125-132.
104. Karpovich, I.A., *et al.* *Photoelectric properties of GaAs/InGaAs heterostructures with quantum well and dots combined layers grown by MOVPE*. in *Design of radiation-hard semiconductor devices for communication systems and precision measurements using noise analysis*. 2003. Nizhni Novgorod, Russia.
105. Bhattacharyya, J., *et al.*, *Polarized photovoltage spectroscopy study of InAs/GaAs (001) quantum dot ensembles*. Appl. Phys. Lett., 2005. **87**: p. 212101.
106. Ashkenasy, N., *et al.*, J. Appl. Phys., 1998. **83**: p. 1146.
107. Liang, J.S., *et al.*, *Differential surface photovoltage spectroscopy characterisation of a 1.3 $\mu$ m InGaAlAs/InP vertical-cavity surface emitting laser structure*. J. Appl. Phys., 2003. **93**: p. 1874.
108. Huang, Y.S., *et al.*, *Surface photovoltage spectroscopy, photorefectance, and reflectivity characterisation of an InGaAs/GaAs/GaAlAs vertical-cavity surface emitting laser including temperature dependence*. J. Appl. Phys., 2000. **77**: p. 37.
109. Sharma, T.K., *et al.*, Rev Sci. Instrum., 2002. **73**: p. 1835.
110. Datta, S., S. Ghosh, and B.M. Arora, *Electroreflectance and surface photovoltage spectroscopies of semiconductor structures using an indium-tin-oxide-coated glass electrode in soft contact mode*. Rev. Sci. Instr., 2001. **77**: p. 177.
111. Svrcek, V., *et al.*, *Transport anisotropy in microcrystalline silicon studied by measurement of ambipolar diffusion length*. J. Appl. Phys., 2000. **89**: p. 1800.
112. Kirilov, K., *et al.*, *A surface photovoltage spectroscopy system used for minority carrier diffusion length measurements on floating zone silicon*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2005. **7**(1): p. 533-536.
113. Anttila, O.J. and S.K. Hahn, *Study on surface photovoltage measurement of long diffusion length silicon: Simulation results*. J. Appl. Phys., 1993. **74**: p. 558.
114. Munakata, C., Jpn. J. Appl. Phys., 1988. **27**: p. 759-764.
115. Cavalcoli, D., *et al.*, *Minority Carrier Diffusion Lengths in Multi-crystalline Silicon Wafers and Solar Cells*. Solid State Phenomena, 2004. **95-96**: p. 205-210.
116. Lagowski, J., P. Edelman, and V. Faifer. *SEMI/ASTM Lifetime Characterization Workshop*. 1997. Santa Clara.
117. Storr, G.J. and D. Haneman, J. Appl. Phys., 1985. **58**: p. 1677.
118. Dresner, J., D.J. Szostak, and B. Goldstein, Appl. Phys. Lett., 1981. **38**: p. 998.
119. ASTM, standart F931-90a, 1990.
120. Mazilu, M., *et al.*, *Optical determination of interface roughness in multilayered semiconductor structures*. Appl.Phys., 1999. **B 68**: p. 633-636.
121. Nguyen, M., J. Tower, and A. Danel, *Epilayer quality and yield improvement using the surface charge profiler as a non-destructive diagnostic technique*. *Analytical and Diagnostic Techniques for Semiconductor Materials, Devices, and Processes*, ed. B.O.K.e. al. Vol. ECS 99-16. 1999, Princeton, NJ: Princeton, NJ: Electrochemical Society. 408-18.
122. Vitanov, P., *et al.*, *Deposition and dielectric properties of (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> thin films*. J. Mat. Sci: Mat. Electr., 2003. **14**: p. 757.
123. Ivanov, P., *et al.*, *A simple technique for determination of the diffusion length in a solar cell*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2007. **in press**.
124. Cavalcoli, D., A. Cavallini, and M. Rossi, *Mono- and Multicrystalline Silicon Characterization by Noncontacting Techniques*. J. Electrochem. Soc., 2004. **151**(4): p. G248.
125. McKelvey, J.P., *Solid State and Semiconductor Physics*. 1966, New York: Harper and Row.

126. Blood, P., *Physics and Technology of Heterojunction Devices*, ed. D.V. Morgan and R.H. Williams. 1991, London, UK: Peter Perigrinus. 231.
127. Finkman, E. and R. Ianel, *Appl. Phys. Lett.*, 1998. **72**: p. 2604.
128. Nogami, T., *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 2000. **87**: p. 7927.
129. Satake, A., *et al.*, *Physica E*, 2002. **13**: p. 711.
130. Kapon, E., *et al.*, *Sol. St. Com.*, 1996. **40**: p. 815.
131. Shtinkov, N., *et al.*, *Semicond. Sci. Technol.*, 2000. **15**: p. 946.
132. Donchev, V., *et al.*, *Thin Sol. Films*, 2000. **364**: p. 224.
133. Deveaud, B., *et al.*, *IEEE J. Quan. El.*, 1988. **24**: p. 1641.
134. Sakaki, H., M. Tsuchiya, and J. Yshino, *J. Appl. Phys. Lett.*, 1985. **47**: p. 295-297.
135. Donchev, V., *et al.*, *Vacuum*, 2000. **58**: p. 224-227.
136. Donchev, V., *et al.*, *Mat. Sci. Engin. C*, 2001. **15**: p. 75.
137. Shtinkov, N., *et al.*, *Vacuum*, 2000. **58**: p. 561.
138. Donchev, V., *et al.*, *Electronic structure and optical properties of AlAs/GaAs superlattices containing embedded GaAs quantum wells with abrupt and graded interfaces* accepted in "*Progress in Materials Science Research*", ed. F. Columbus. 2006: Nova Science Publishers, Inc.
139. Ivanov, T., *et al.*, *Surface Photovoltage Spectroscopy Of GaAs Quantum Wells Embedded In AlAs/GaAs Superlattices*. supplement to *Bulgarian Journal of Physics*, 2005. **33**(3): p. 217-222.
140. Donchev, V., *et al.*, *A surface photovoltage spectroscopy study of GaAs/AlAs complicated nanostructures with graded interfaces*. *Journal of App. Phys.*, 2007. **101**(10): p. 124305.
141. Ivanov, T., *et al.*, *Surface photovoltage investigation of GaAs quantum wells*. *J. Optoe. & Adv. Mat.*, 2007. **9**(1): p. 190-193.
142. Madelung, O., *Semiconductors - Basic Data*, ed. O. Madelung. 1991, Berlin: Springer.
143. Kupka, R.K. and Y. Chen, *J. Appl. Phys.*, 1995. **77**: p. 1990-7.
144. Ghomette, A., *et al.*, *Europhys. Lett.*, 1987. **4**: p. 461.
145. Cavailles, J.A., *et al.*, *IEEE J. Quntum Electron.*, 1992. **28**: p. 2486-97.
146. Scamarcio, G., *et al.*, *Phys. Rev. B*, 1998. **57**: p. R6811-14.
147. Donchev, V., *et al.*, *Surface photovoltage phase spectroscopy– a handy tool for characterisation of bulk semiconductors and nanostructures*. *Materials Science and Engineering B*, 2006. **129**: p. 186-192.
148. Ruda, H. and A. Shik, *J. Appl. Phys.*, 2002. **91**: p. 6476.
149. Kronik, L., *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 1998. **145**: p. 1748.
150. Kirilov, K., *et al.*, *An Alternative Approach for determining The Semiconductor Type Based On SPV phase Spectral Measurements*. supplement to *Bulgarian Journal of Physics*, 2005. **33**(3): p. 223.
151. Ryvkin, S.M., *Photoelectric effects in semiconductors*. 1964, New York: Consultants Bureau.
152. Moench, W., *Surf. Sci.*, 1983. **132**: p. 92.
153. Cheng, Z.Y. and C.H. Ling, *J. Appl. Phys.*, 1998. **83**(10): p. 5289.
154. Honma, N., *et al.*, *Jap. J. Appl. Phys.*, 1986. **25**: p. 743-749.
155. Palmgren, S., *et al.*, *Polarization-resolved optical absorption in single V-groove quantum wires*. *Appl. Phys. Lett.*, 2006. **89**: p. 191111.
156. Wang, X. and V. Voliotis, *Epitaxial growth and optical properties of semiconductor quantum wires*. *J. Appl. Phys.*, 2006. **99**: p. 121301.
157. Karlsson, K.F., *et al.*, *Strongly reduced exciton transfer between parallel quantum wires*. *Appl. Phys. Lett.*, 2007. **90**: p. 101108.
158. Saraydarov, M., *et al.*, *Characterization of GaAs/AlGaAs quantum wires by means of longitudinal photoconductivity*. *J. Appl. Phys.*, 2004. **95**: p. 64-68.

159. Cade, N.I., *et al.*, *Longitudinal photocurrent spectroscopy of a single GaAs/AlGaAs v-groove quantum wire*. Nanotechnology, 2005. **16**: p. 307-311.
160. Dupertuis, M.A., *et al.*, *Quantum confined Stark effect in quantum wires: Wave function splitting and cascading*. Europhys. Lett., 1998. **44**(6): p. 759-765.
161. Bergeron, D., *et al.*, *Green's function matching method for one- and zero-dimensional heterostructures*. Phys. Rev. B, 2005. **72**: p. 245308.
162. Shtinkov, N., P. Desjardins, and R.A. Masut, *Lateral confinement and band mixing in ultrathin semiconductor quantum wells with steplike interfaces*. Phys. Rev. B, 2004. **70**(15): p. 155302.
163. Simhony, S., *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1991. **59**: p. 2225.
164. Crawford, D.L., R.L. Nagarajan, and J.E. Bowers, *Comparison of bulk and quantum wire photodetectors*. Appl. Phys. Lett., 1991. **58**(15): p. 1629.
165. Sakaki, H., Jpn. J. Appl. Phys., 1980. **19**(L735).
166. Freundlich, A., A. Alemu, and S. Bailey, *Quantum Wire Solar Cell*. Photovoltaic Specialists Conference, 2005. Conference Record of the Thirty-first IEEE, 2005: p. 137-140.
167. Baxter, J.B., *et al.*, *Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration into dye-sensitized solar cells*. Nanotechnology, 2006. **17**: p. S304-S312.
168. Law, M., *et al.*, *Nanowire dye-sensitized solar cells*. Nature Letters, 2005. **4**: p. 455.
169. Wang, Y., H.S. Djie, and B.S. Ooi, J. Appl. Phys., 2005. **98**: p. 1.
170. Wang, Y., H.S. Djie, and B.S. Ooi, Appl. Phys. Lett., 2006. **88**: p. 111110.
171. Chia, C.K., *et al.*, Appl. Phys. Lett., 2005. **86**: p. 051905.
172. Vlaev, S. and D.A. Conteras-Solorio, J. Appl. Phys., 1997. **82**: p. 3853-3856.
173. Gossard, A.C., M. Sundaram, and P.F. Hopkins, *in Semiconductors and Semimetals*, ed. A. Gossard. Vol. 40. 1994, San Diego: Academic Press. 153.
174. Lee, A.S.W., E.H. Li, and G. Karunasiri, J. Appl. Phys., 1999. **86**: p. 3402.
175. Vieu, C., *et al.*, Microelectronic Engineering, 1990. **11**: p. 23.
176. Sallese, J.M., *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1995. **67**.
177. Kim, Y., *et al.*, J. Appl. Phys., 1996. **80**: p. 5014-5020.
178. Xiaoshuang, C., *et al.*, Chinese J.Semicon., 1998. **19**: p. 72-75.
179. Liu, X., *et al.*, J. Appl. Phys., 2000. **87**: p. 1566-1568.
180. Huang, S.H., *et al.*, J. Lumin., 2006. **119-120**: p. 198-203.
181. Donchev, V., *et al.*, *Computer simulation study of the electronic structure of V-shaped quantum wires with graded interfaces*. Nanoscience & Nanotechnology, 2005. **5**: p. 11-14.
182. Kirilov, K., *et al.*, *Electronic States In V-Shaped Quantum Wires As a Function Of The Interface Grading*. Nanoscience & Nanotechnology, 2007. **7**.
183. Kirilov, K., *et al.*, *Electron states energies and wave functions of V-shaped quantum wires with graded interfaces*. J. Optoe. & Adv. Mat., 2007. **in press**.
184. Kapon, E., . Semiconductors and Semimetals, ed. A. Gossard. Vol. 40. 1994, San Diego: Academic Press. 259.
185. Donchev, V., *et al.*, Mat. Sci. Engin. C, 2002. **19**(135).

## V. Списък на публикациите

### A. научни публикации, върху които е изградена дисертацията:

1. K. Kirilov, V. Dontchev, Tzv. Ivanov, K. Germanova, P. Vitanov and P. Ivanov, "A surface photovoltage spectroscopy system used for minority carrier diffusion length measurements on floating zone silicon", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **7**(1), p.533-536, 2005
2. V. Donchev, K. Kirilov, M. Saraydarov, K. Germanova., "Computer simulation study of the electronic structure of V-shaped quantum wires with graded interfaces", *Proc. 6th Workshop "Nanoscience & Nanotechnology"*, **5**, p.11-14, 2005
3. K. Kirilov, Ts. Ivanov, V. Donchev, K. Germanova, "An Alternative Approach for determining The Semiconductor Type Based On SPV phase Spectral Measurements", *Bulgarian Journal of Physics*, **33** (3) 223-228 (2006) - Proc. Alexander von Humboldt Conf. "Advances in Physics and Astrophysics of the 21st Century", 6–11.09.2005, Varna, Bulgaria, Ed. I. Zhelyazkov, (Heron Press, Sofia, 2006).
4. Ts. Ivanov, K. Kirilov, V. Donchev, K. Germanova, "Surface Photovoltage Spectroscopy Of GaAs Quantum Wells Embedded In AlAs/GaAs Superlattices", *Bulgarian Journal of Physics*, **33** (3) 217-222 (2006) - Proc. Alexander von Humboldt Conf. "Advances in Physics and Astrophysics of the 21st Century", 6–11.09.2005, Varna, Bulgaria, Ed. I. Zhelyazkov, (Heron Press, Sofia, 2006).
5. V. Donchev, K. Kirilov, Ts. Ivanov, K. Germanova, "Surface photovoltage phase spectroscopy - a handy tool for characterisation of bulk semiconductors and nanostructures", *Materials Science and Engineering B: Solid State Materials for Advanced Technology* **129** (1-3) 186-192 (2006)
6. K. Kirilov, V. Donchev, M. Saraydarov, K. Germanova, "Electronic States In V-Shaped Quantum Wires As a Function Of The Interface Grading" *Proceeding at 8<sup>th</sup> Workshop "Nanoscience & Nanotechnology"*, (**7**), inpress, 2007
7. Ts. Ivanov, V. Donchev, K. Kirilov, K. Germanova, "Surface photovoltage investigation of GaAs quantum wells", *J. Optoelect. & Adv. Mat.*, **9**(1), p.190-193, (2007)
8. K. Kirilov, V. Donchev, M. Saraydarov, K. Germanova, "Electron states energies and wave functions of V-shaped quantum wires with graded interfaces", *J. Optoelect. & Adv. Mat.*, **9**(1), p.197-200, (2007)
9. V. Donchev, K. Kirilov, Ts. Ivanov, K. Germanova, "A surface photovoltage spectroscopy study of GaAs/AlAs complicated nanostructures with graded interfaces", *J. App. Phys.*, **101** (10), 124305 (2007)

### B. цитати на публикациите по дисертацията:

1. D. B. Putungan, M. U. Herrera, "Study of band gap surface states of silicon in a MOSFET using surface photovoltage spectroscopy (SPS)", *J. Phys.: Conf. Ser.*, **28**(1), 70-73 (цитирана е V.A1 )
2. Q. Zhaoa, D. Wang, L. Penga, Y. Lina, M. Yanga and T. Xiea, "Surface photovoltage study of photogenerated charges in ZnO nanorods array grown on ITO", *Chem. Phys. Lett.*, **434** (1-3), 96-100 (цитирана е V.A7 )

## В. доклади на научни конференции и школи:

1. M. Saraydarov, V. Donchev, K. Germanova, K. Kirilov, "Theoretical analysis of the longitudinal photoconductivity spectra of high quality V-shaped GaAs/AlGaAs quantum wires", *Fifth General Conference of the Balkan Physical Union, Vrnjacka Banja, Serbia & Montenegro*, August 25-29, (2003)
2. K. Kirilov, K. Germanova, M. Saraydarov, C. Ivanov, "Numerical simulation of super-bandgap SPV transients related to Si-insulator interfaces", *5<sup>th</sup> Workshop on "Nanoscience & Nanotechnology"*, Sofia, Bulgaria, November 17-18, (2003)
3. K. Kirilov, Tz. Ivanov, V. Dontchev, K. Germanova, M. Saraydarov, "SPV based Diffusion Length measurement on FZ-Si", *Workshop on High Efficiency Silicon Solar Cells With Low Cost Technologies*, Sofia, Bulgaria, May 20 - 22, (2004)
4. K. Kirilov, V. Dontchev, Tzv. Ivanov, K. Germanova, P. Vitanov and P. Ivanov, "Surface Photovoltage Based Diffusion Length Measurement In Floating Zone Silicon", *Physics of Advanced Materials* Thessaloniki, Greece, June 28 – July 9, (2004)
5. К. Кирилов, В. Дончев, Ц. Иванов, К. Германова, П. Витанов, П. Иванов, "Експериментална техника за Повърхностна Фотоволтаична Спектроскопия на фотоволтаични материали и структури" *Школа по Възобновяеми Източници на Енергия: Природа, Развитие, Перспективи, 5<sup>ма</sup> Рамкова Програма Center of Excellence*, Варна, 1- 6 Септември, (2004)
6. K. Kirilov, K. Germanova, V. Donchev and Tzv. Ivanov, "Numerical simulation of time-resolved Surface photovoltage at Si-SiO<sub>2</sub> interfaces", *13<sup>th</sup> International School on Condensed Matter Physics*, Varna, Bulgaria, 30.08.2004- 03.09.2004
7. V. Donchev, K. Kirilov, M. Saraydarov, K. Germanova, "Computer simulation study of the electronic structure of V-shaped quantum wires with graded interfaces", *6<sup>th</sup> Workshop on "Nanoscience & Nanotechnology"*, Sofia, Bulgaria, 24.11.2004 -27.11.2004
8. K. Kirilov, Tsv. Ivanov, V. Donchev, K. Germanova, "An Alternative Approach For Semiconductor Type Determination Based On SPV Phase Spectral Measurements", *Advances in Physics and Astrophysics of the 21<sup>st</sup> Century*, Varna, Bulgaria, September 6–11, 2005
9. K. Kirilov, Ts. Ivanov, V. Dontchev, K. Germanova, "SPV Phase Spectral Investigations of QW Structures", *Challenges to the Science in South-East European Countries before their Membership in European Union*, Sofia, Bulgaria, 14–16.10.2005
10. K. Kirilov, V. Donchev, M. Saraydarov, K. Germanova, "Electron states in V-shaped quantum wires as a function of the interface grading", *8<sup>th</sup> Workshop on "Nanoscience & Nanotechnology"*, Sofia, Bulgaria, November 20 - 22, (2006)