

03,09

Инфракрасное фотоотражение полупроводниковых материалов A^3B^5 (Обзор)

© О.С. Комков

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: okomkov@yahoo.com

Поступил в Редакцию 15 февраля 2021 г.

В окончательной редакции 3 апреля 2021 г.

Принят к публикации 4 апреля 2021 г.

Фотоотражение — бесконтактная разновидность модуляционной оптической спектроскопии — применяется для исследования особенностей зонной структуры монокристаллических полупроводников, их уровня легирования, состава твердых растворов, приповерхностных и интерфейсных изгибов энергетических зон. На примере GaAs высокого качества продемонстрированы возможности описания формы спектральных линий фотоотражения в рамках одноэлектронной и экситонной моделей. В спектрах сверхчистых образцов этого материала обнаружена хорошо описываемая экситонными эффектами осциллирующая структура. Для твердых растворов A^3B^5 проведен обзор полученных методом фотоотражения результатов по влиянию состава и температуры на ширину запрещенной зоны и спин-орбитальное расщепление. Рассмотрен вопрос определения положения уровня Ферми (пиннинга) на поверхности кристаллов A^3B^5 . Подробно описан развиваемый в настоящее время метод измерения фотоотражения в среднем инфракрасном диапазоне — фотомодуляционная фурье-спектроскопия отражения. Показано, что определяющую роль при подобных измерениях играет коррекция фазы. Приводятся оригинальные результаты, демонстрирующие возможности этого метода в широком диапазоне длин волн.

Ключевые слова: фотоотражение, A^3B^5 , фурье-спектроскопия, узкозонные полупроводники, осцилляции Франца–Келдыша, модуляционная спектроскопия.

DOI: 10.21883/FTT.2021.08.51146.032

Содержание

1. Введение	991
2. Измерение ФО в ближнем ИК-диапазоне	992
2.1. Классическая измерительная техника ФО	992
2.2. Сверхчистый и легированный арсенид галлия (GaAs). Модели, описывающие спектры ФО	994
2.2.1. Одноэлектронная и экситонная теории формирования сигналов ФО	996
2.2.2. Анализ формы спектральных линий и их периода	997
2.3. Твердые растворы A^3B^5	999
2.4. Фосфид индия (InP) и антимонид галлия (GaSb)	1002
3. Измерения ФО в среднем ИК-диапазоне. Фотомодуляционная фурье-спектроскопия отражения ...	1004
3.1. Новая измерительная техника ФО на основе фурье-спектрометра	1004
3.2. Антимонид индия (InSb). Восстановление фазы сигналов ФО	1006
3.3. Арсенид индия (InAs)	1008
3.4. Узкозонные твердые растворы A^3B^5	1009
4. Заключение	1011

1. Введение

Большая часть из того, что нам известно с высокой точностью об энергиях критических точек объемных полупроводников (ширине запрещенной зоны, величине спин-орбитального расщепления и т.д), является результатом измерений при модуляции отражения [1]. Кроме этого, в справочники, посвященные свойствам полупроводниковых материалов (см., например, [2]), вошли полученные методом фотоотражения (ФО) значения энергии связи экситонов (например, в GaN [3]) и даже энергии связи редкоземельных примесей (Er в InP [4]). Помимо энергетических характеристик, методом ФО можно бесконтактно измерять напряженность встроенного электрического поля и электрический потенциал [5], определять концентрацию свободных носителей заряда [6], находить положение уровня Ферми на поверхности полупроводников [7], а также плотность поверхностных состояний [8].

Стремительное развитие полупроводниковых технологий (в первую очередь, молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) и газофазной эпитаксии из металлорганических соединений (ГФЭ МОС)) позволило выращивать высококачественные полупроводниковые слои и квантово-размерные структуры. Определение энергетического спектра таких структур стало еще одной обширной областью применения методов модуляционной оптиче-

ской спектроскопии [9]. В начале 90-х годов это привело к значительному всплеску числа работ, посвященных развитию и совершенствованию метода ФО.

Среди уже ставших классическими обзоров по модуляционной оптической спектроскопии можно назвать работы Кардоны (1970 г.) [10], Аспнеса (1980 г.) [11] Поллака и Шена (1993 г.) [12], а также Мисевича и др. (2003 г.) [13]. В 1972 г. на русский язык была переведена книга Кардоны „Модуляционная спектроскопия“ [14], а в 1980 г. — издана монография советских авторов Тягая и Снитко „Электроотражение света в полупроводниках“ [15]. В более поздней книге Поллака (1994 г.) обсуждалась модуляционная спектроскопия не только объемных полупроводников, но и полупроводниковых микроструктур [16].

Развитие метода в начале двухтысячных годов хорошо отражали проводимые в Европе регулярные конференции по модуляционной спектроскопии полупроводниковых структур (MS³ Workshop). Публикациям по результатам докладов на этих конференциях посвящено по одному номеру журнала *Physica Status Solidi A* за 2005 г. (№ 7), 2007 г. (№ 2) и 2009 г. (№ 5).

Во втором десятилетии XXI века наметилась тенденция распространения возможностей ФО на более широкий спектральный диапазон. С одной стороны, это диагностика широкозонных полупроводников (в первую очередь, нитридов галлия и алюминия) и, как следствие, уход в ультрафиолетовую область спектра (см., например, [17]). С другой — освоение не только ближнего, но и среднего инфракрасного (ИК) диапазона длин волн [18]. Для измерений в этом диапазоне в традиционной схеме эксперимента пришлось отказаться от классических дифракционных монохроматоров и использовать хорошо зарекомендовавшие себя в ИК-области возможности фурье-спектрометров (Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometers) [19,20]. Родилось новое направление ИК ФО — фотомодуляционная фурье-спектроскопия отражения.

Настоящий обзор посвящен демонстрации широких возможностей ИК ФО на примере характеристики прямозонных полупроводниковых материалов A³B⁵ (соединений элементов третьей и пятой групп таблицы Д.И. Менделеева) и их твердых растворов. От предыдущих обзоров настоящая работа отличается своим подходом к теоретическому описанию формы линии ФО. Помимо традиционного анализа периода осцилляций Франца–Келдыша, осциллирующая составляющая спектров ФО воспроизводится с учетом экситонных эффектов. Этот подход продемонстрирован на примере GaAs, но может быть распространен на большинство рассмотренных материалов.

Другим отличием является сделанный в третьем разделе акцент на исследовании ФО узкозонных полупроводниковых соединений A³B⁵. Обсуждаются экспериментальные результаты, полученные в среднем ИК-диапазоне как при помощи классических схем измерения ФО, так и с использованием современных фурье-спектрометров.

2. Измерение ФО в ближнем ИК-диапазоне

2.1. Классическая измерительная техника ФО

В отличие от традиционных методов оптической спектроскопии, при которых измеряются оптическое поглощение, отражение, люминесценция или рассеяние света, рассматриваемый метод относится к модуляционному (дифференциальному) методу спектроскопии. Суть ФО заключается в регистрации изменения интенсивности отраженного зондового света ($\hbar\omega_{\text{probe}}$) вследствие периодического возмущения приповерхностного (рис. 1, *a*) или встроенного электрического поля образца вторым (модулирующим) световым пучком (чаще всего лазерным) с фиксированной энергией ($h\nu_{\text{mod}}$) в области собственного поглощения исследуемого объекта [21]. В результате фотоинжекции электрон-дырочных пар, разделяемых электрическим полем области пространственного заряда (рис. 1, *b*), происходит частичная компенсация поверхностных (рис. 1, *c*) и (или) интерфейсных заряженных состояний, приводящая к уменьшению (в случае обеднения (рис. 1, *d*)) или увеличению (в случае обогащения) барьерного электрического поля. Возникающие при этом изменения оптических характеристик исследуемой структуры приводят к модуляции коэффициента отражения зондового света ΔR , что с помощью фазочувствительной техники детектирования (Lock-in усилителя) позволяет зарегистрировать дифференциальный спектр фотоотражения. Влияние экспериментальной установки исключается посредством нормировки измеренного спектра ФО на спектр обычного отражения R , полученного на том же оборудовании. Описанный механизм формирования сигнала ФО, связанный с экранированием поля объемного заряда, эквивалентен методу электроотражения (ЭО), который появился и был подробно теоретически обоснован несколько раньше, чем фотоотражение.

При измерении ФО в видимой и ближней ИК-области спектра в качестве зондового пучка с энергией $\hbar\omega_{\text{probe}}$ используют излучение, прошедшее через монохроматор („темная схема“ измерений). В случае применения „светлой схемы“, образец облучается широкополосным „белым“ светом и в монохроматор поступает уже отраженное от образца излучение. Последняя измерительная схема более универсальна, поскольку позволяет использовать ту же экспериментальную установку также для записи спектров фотолюминесценции (при этом достаточно отключить источник зондового излучения). Разработаны также экспериментальные установки (например, [22]) на основе двух монохроматоров, в которых образец облучается светом из первого монохроматора, а отраженный пучок направляется во второй.

К преимуществам „темной схемы“ измерений относится минимизация воздействия внешнего света и зондирующего излучения на объект исследования. Образец, как правило, располагается в темноте и, помимо

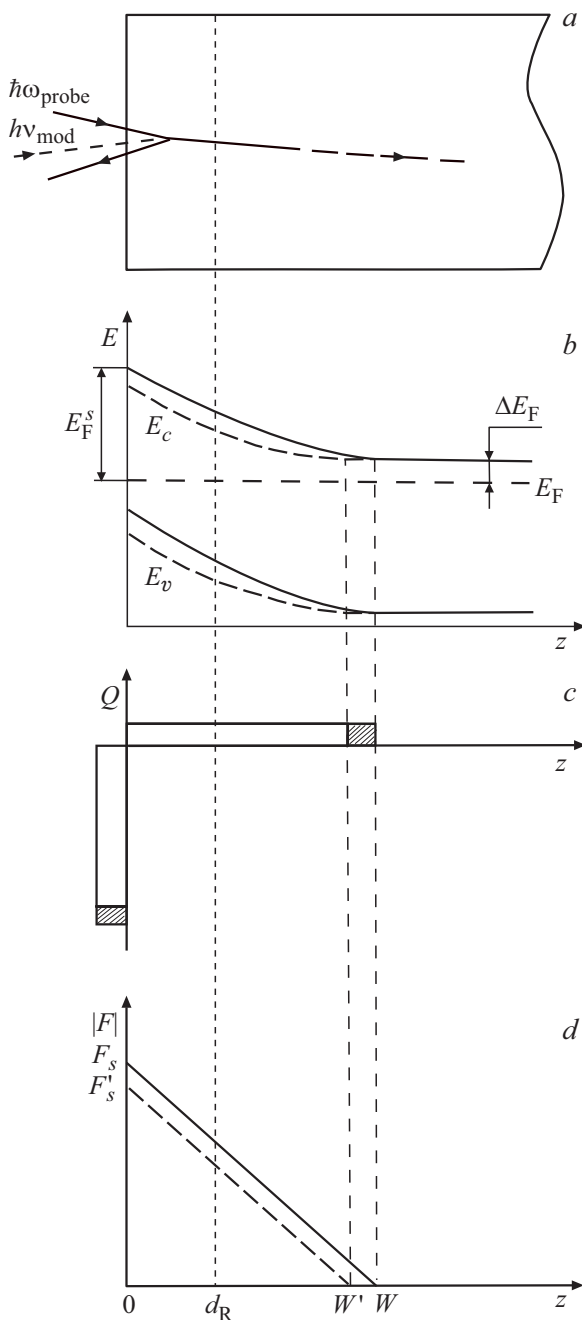


Рис. 1. Пример формирования сигнала фотоотражения в приповерхностной области полупроводника: отражение зондирующего излучения (а); влияние фотоинжекции на энергетическую диаграмму (b), распределение заряда (c) и напряженности приповерхностного электрического поля (d).

модулирующего луча лазера, на него воздействует лишь слабое монохроматическое излучение спектрометра. Отраженный зондовый пучок детектируется фотоприемником, в качестве которого часто выступает фотодиод, регистрирующий слабое изменение отражения (ΔR) на фоне довольно сильного сигнала отражения (R). Обычно ΔR составляет всего одну десятитысячную долю R . При этом особое внимание уделяется созданию

низкошумящей схемы предусилителя, осуществляющего предварительное усиление электрического сигнала до поступления его в фазочувствительный детектор.

В качестве модулирующего пучка с энергией $h\nu_{\text{mod}}$ обычно используется излучение непрерывного лазера, либо прерываемое механическим модулятором (в случае газовых лазеров), либо промодулированное по амплитуде собственным источником питания (для твердотельных лазеров).

При измерениях ФО предпринимаются дополнительные усилия для устранения попадания на фотодетектор модулирующего лазерного излучения (малая доля этого света всегда диффузно рассеивается в направлении отраженного зондового луча). Чаще всего эта проблема решается установкой соответствующего оптического фильтра, отсекающего коротковолновую область регистрируемого спектра (вместе с нежелательным модулирующим лазерным излучением). Кроме того, для увеличения отношения полезного сигнала к рассеянному свету предпочтительно использовать малую мощность лазера (меньше 1 мВт). Это связано с тем, что сигнал ФО обычно имеет сублинейную зависимость от мощности P_{las} модулирующего лазера (часто пропорционально $P_{\text{las}}^{1/3}$) [1]. Данная зависимость наблюдалась в экспериментах по ФО GaAs при малых уровнях P_{las} [23,24], однако никакого физического обоснования этому в данных работах приведено не было. Позже были выведены математические выражения, согласно которым обсуждаемая зависимость имеет логарифмический характер [25,26]. В этих работах указывается, что амплитуда сигнала ФО пропорциональна изменению диэлектрической функции полупроводникового материала на поверхности, которое зависит от разности между поверхностным потенциалом при наличии воздействия модулирующего излучения и без него. Эта разность связана с числом электронов (фотоиндуцированных модулирующим лучом) через логарифм, в то время как возникающее число электронов прямо пропорционально мощности модулирующего излучения.

Большую сложность представляет борьба с фотолюминесценцией, которая в „темной схеме“ измерения ФО является паразитным сигналом. Применение фильтров в данном случае нецелесообразно, поскольку спектральные области обоих сигналов практически совпадают. Решением становится уже упомянутый выше выбор оптимальной мощности модулирующего лазера (сигнал нежелательной фотолюминесценции растет линейно с накачкой и, в области малых мощностей лазера P_{las} , оказывается меньше сигнала ФО). Поскольку интенсивность фотолюминесценции возрастает при понижении температуры измерений, часто отдается предпочтение измерениям ФО при комнатной температуре или при температуре, близкой к T кипения жидкого азота. Регистрирующий фотоприемник или соответствующий фокусирующий элемент (например, линзу) располагают как можно дальше от образца, тогда в него попадает мень-

шая доля фотолюминесценции, идущей, в отличие от зеркально отраженного зондового луча, во все стороны.

„Светлая схема“ лишена большей части перечисленных выше недостатков. Более того, в случае измерений ФО в среднем ИК-диапазоне (с использованием интерферометра Майкельсона вместо монохроматора) она является единственно возможной.

2.2. Сверхчистый и легированный арсенид галлия (GaAs). Модели, описывающие спектры ФО

Арсенид галлия является одним из наиболее изученных материалов из всех полупроводниковых соединений A^3B^5 . Хорошо отработана технология получения как сильно легированных, так и нелегированных слитков, пластин и эпитаксиальных слоев GaAs. В этой связи, целесообразно выбрать данный материал в качестве объекта, на котором можно продемонстрировать основные режимы и возможности ФО.

В статье Аспнеса [27] выделяются три режима модуляционной спектроскопии:

- сильнополевой (high-field), когда встроенное электрическое поле имеет относительно большое значение. Этот режим обычно наблюдается в сильно легированных полупроводниках;

- среднеполевой (intermediate), при котором в спектре ФО наблюдаются затухающие осцилляции, называемые осцилляциями Франца–Келдыша (ОФК). В данном режиме из экспериментально измеренного спектра возможно определить напряженность поля;

- слабополевой (low-field), когда встроенное электрическое поле имеет малое значение напряженности. При этом в спектре ФО наблюдается одиночная осцилляция, соответствующая оптическому переходу „валентная зона–зона проводимости“.

В работах [6,28] исследовались образцы объемного GaAs, полученные как методом Бриджмена, так и методом Чохральского, а также эпитаксиальные слои, выращенные газофазной эпитаксией в хлоридной системе [29]. Для измерений в ближнем ИК-диапазоне использовалась экспериментальная установка, собранная по „темной схеме“ на основе светосильного инфракрасного монохроматора, входящего в состав спектрометра ИКС-31 (ЛОМО, Россия). В качестве источника излучения использовалась галогеновая лампа накаливания мощностью 100 W. Ее свет раскладывался в спектр и использовался как зондирующий луч $\hbar\omega_{\text{probe}}$. Модуляцию приповерхностного электрического поля образца проводили механически прерываемым (на частоте 35 Hz или более) лучом гелий-неонового лазера ($\lambda_{\text{mod}} = 0.633 \mu\text{m}$). Мощность модулирующего лазерного излучения $h\nu_{\text{mod}}$ не превышала 2 mW. Отраженный от модулируемой излучением лазера области образца зондовый пучок света детектировался низкошумящим кремниевым $p-i-n$ -фотодиодом, встроенным в пермаллоевый корпус специально разработанного предусилителя.

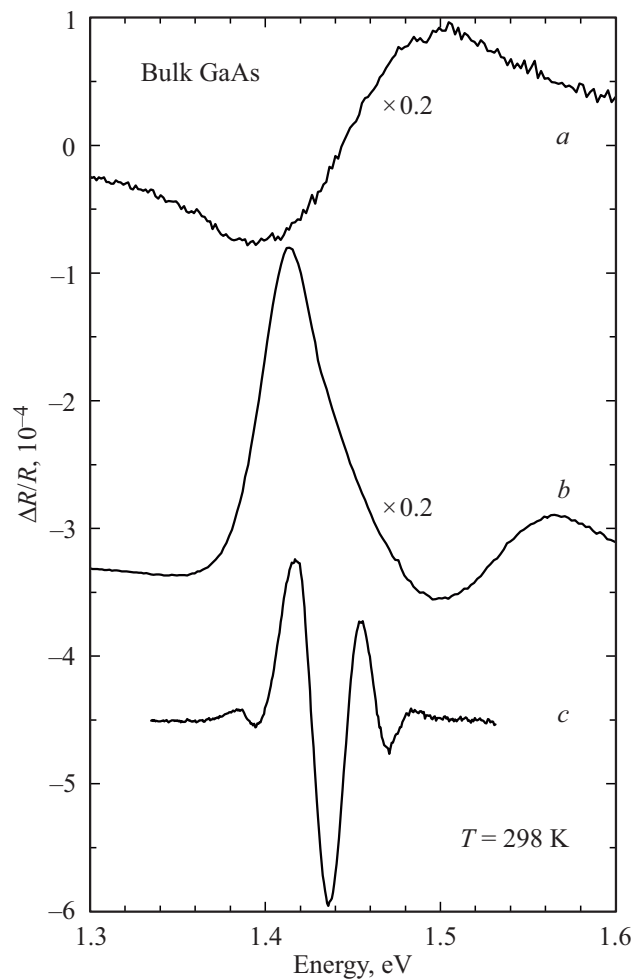


Рис. 2. Спектры фотоотражения объемных кристаллов GaAs: вырожденный $n \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (a), сильно легированный $n \approx 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (b) и слабо легированный $n \approx 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (c). Здесь и далее спектры ФО для лучшего восприятия сдвинуты по вертикали вниз.

Типичные спектры ФО, полученные от образцов GaAs с различной концентрацией легирующей примеси, а, следовательно, — свободных носителей заряда (n), приведены на рис. 2 и 3. Видно, что форма спектральных линий ФО вблизи порога собственного поглощения GaAs сильно изменяется с концентрацией: от одиночной, сильно уширенной осцилляции (рис. 2, a), через осциллирующие со все уменьшающимся периодом спектры ФО, к узкому одиночному сигналу (рис. 3, c).

Можно предположить, что формирование отраженной волны происходит в приповерхностном слое объемного полупроводника толщиной порядка $d_R \leq \lambda/2n$ (см. рис. 1), где n — показатель преломления материала, то есть для GaAs $d_R \leq 0.1 \mu\text{m}$ [21]. В случае сильно легированного материала поле может меняться в пределах отражающего слоя толщиной d_R от нуля до F_s . В этом случае интегрирование сигнала ФО по этой области приводит к значительному уширению, а при высоком

уровне легирования — к исчезновению осциллирующей структуры. Типичный спектр ФО GaAs, легированного оловом до вырождения, приведен на рис. 2, *a*. Он относится к сильнополевому режиму и является довольно малоинформативным.

Значительно более информативными представляются спектры, относящиеся к среднеполевому режиму (рис. 2, *b, c* и 3, *a, b*). Сравнительная простота анализа ОФК [30], более подробно описанного в [31], сыграла важную роль в повсеместном использовании метода ФО. А возможность бесконтактного определения встроенных электрических полей по периоду этих осцилляций дала мощный инструмент диагностики широкой номенклатуры объемных полупроводников. Нужно отметить, что определяемая таким способом напряженность поля F будет приблизительно равна F_s только в случае, когда поле слабо меняется в пределах слоя d_R (см. рис. 1, *d*). В противном случае из анализа спектров ФО будет получаться некоторая усредненная величина поля F . Градиент напряженности электрического поля вблизи поверхности зависит, прежде всего, от концентрации свободных носителей заряда n , которая определяет ширину области объемного заряда W . Например, при изменении концентрации доноров от 10^{15} до 10^{17} cm^{-3} ширина области объемного заряда W для n -GaAs будет изменяться от 1 до $0.1 \mu\text{m}$ [21].

Слабополевой режим демонстрирует узкую одиночную осцилляцию (рис. 3, *c*), описываемую следующим выражением [27]:

$$\frac{\Delta R(E)}{R(E)} = \text{Re} \left[\frac{C e^{i\theta}}{(E - E_0 + i\Gamma)^m} \right], \quad (1)$$

где C и θ — слабо изменяющиеся с энергией E амплитудный и фазовый факторы, определяющие, соответственно, амплитуду и асимметрию спектральной линии, а степень m зависит от размерности критической точки (для трехмерной критической точки $m = 2.5$). Применив к такой спектральной линии модернизированный трехточечный метод [32], можно получить довольно точную информацию об энергии критической точки (E_0) и уширении спектральной линии (Γ). Особое значение определение E_0 имеет для оценки состава полупроводниковых твердых растворов по ширине их запрещенной зоны. Величина Γ коррелирует с качеством материала. Она уменьшается с повышением структурного совершенства образцов. Отмечается также связь Γ с подвижностью носителей заряда (см., например, [33]). Подвижность оценивается как значение, обратно пропорциональное Γ и эффективной массе основных носителей заряда.

Слабополевой и среднеполевой режимы обычно рассматриваются в посвященной ФО литературе независимо. При этом очевидно, что, плавно изменяя n , можно перейти от одной формы линии к другой. Определяющую роль при этом играет уширение спектральной линии.

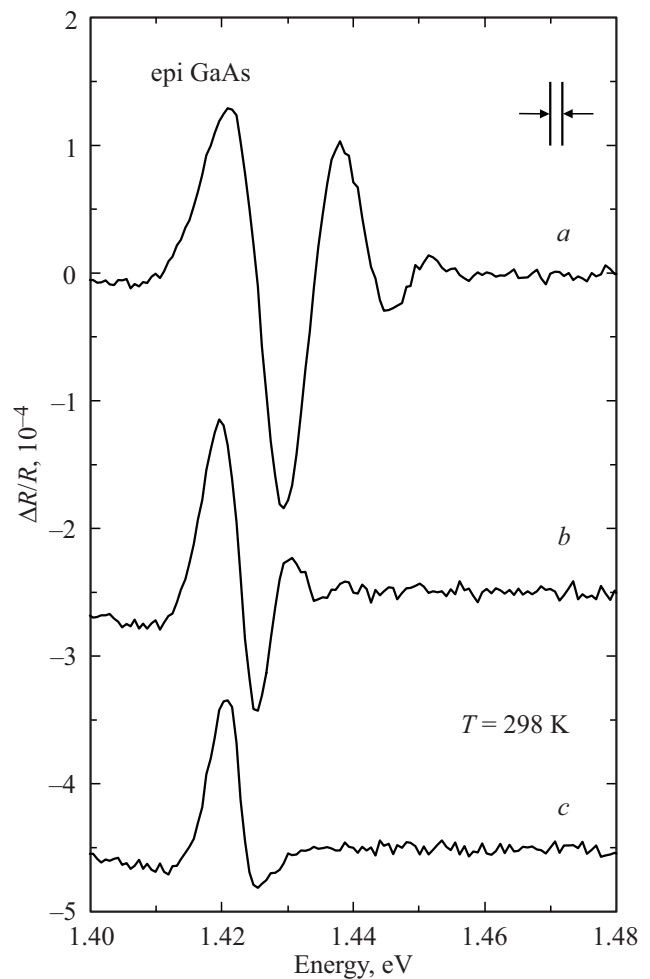


Рис. 3. Спектры ФО эпитаксиальных слоев GaAs с концентрацией свободных носителей заряда: $4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (*a*), $9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (*b*) и $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ (*c*).

Неоднородное уширение спектральной линии сверхчистого GaAs значительно ниже, чем у полуизолирующих образцов этого материала, обычно обладающих высокой степенью компенсации. Еще одной причиной увеличения Γ является однородное уширение из-за высокой температуры измерений. Снизив температуру регистрации спектров ФО, удалось наблюдать слабую осциллирующую структуру даже у сверхчистых образцов GaAs [6], спектры которых ранее относились к слабополевому режиму. На рис. 4 представлен результат прецизионных измерений ФО образцов толстых высококачественных эпитаксиальных слоев с различной концентрацией свободных носителей заряда [34]. Стрелками на рис. 4, *a* и *b* показаны экстремумы ОФК (Franz-Keldysh oscillations (FKOs)), период которых, как и на рис. 2, *b, c* и 3, *a, b* уменьшается с уменьшением n .

Для образца с концентрацией $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ на рис. 4, *c* приведен полный спектр ФО, а на рис. 4, *d* — его высокоэнергетическая часть, увеличенная в 15 раз. Штриховыми стрелками на рис. 4, *d* отмечена выявленная

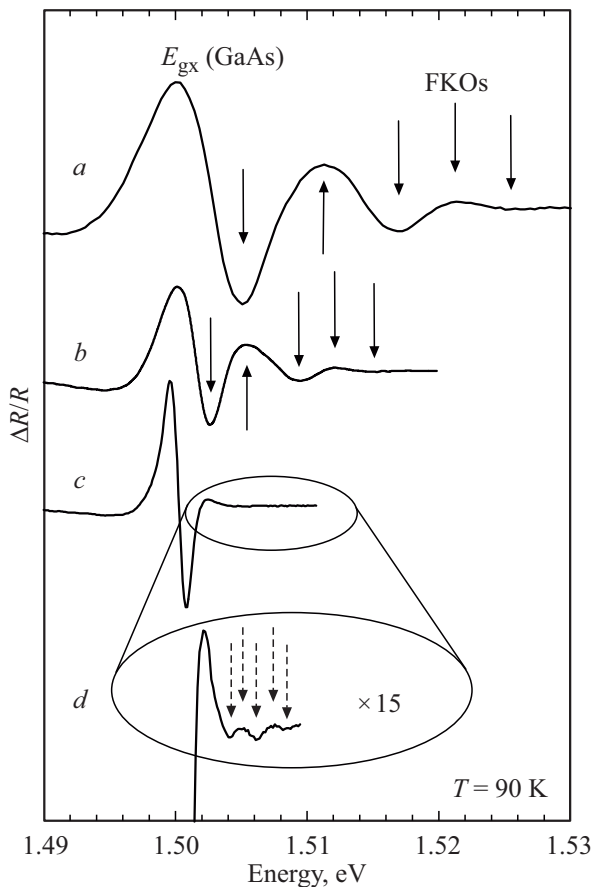


Рис. 4. Измеренные спектры фотоотражения ($T = 90$ К) сверхчистых эпитаксиальных слоев GaAs с концентрацией свободных носителей заряда n в см^{-3} : $1 \cdot 10^{14}$ (a), $2 \cdot 10^{13}$ (b) и $2 \cdot 10^{12}$ (c). Кривая (d) демонстрирует осциллирующую часть спектра ФО образца (c).

осциллирующая структура, которую нельзя объяснить в рамках хорошо развитой одноэлектронной модели, описывающей ОФК. Наличие этой структуры, а также первых трех интенсивных экстремумов при энергии близкой к экситонной ширине запрещенной зоны E_{gx} и меньшей чем ширина запрещенной зоны E_g , указывает на необходимость учета при описании формы линии экситонных эффектов.

2.2.1. Одноэлектронная и экситонная теории формирования сигналов ФО

Игнорирование наличия взаимодействия между элементарными возбуждениями кристалла — электронами и дырками, является оправданным лишь в пределе высоких полей и температур, когда кинетическая энергия свободных носителей больше энергии их кулоновского взаимодействия. В противоположном предельном случае оптические спектры твердых тел определяются экситонами, которые в рамках приближения слабой связи являются двухчастичными связанными состояниями электрона и дырки.

Описание таких состояний для широкого класса типичных полупроводников A^3B^5 осуществляется на основании континуального подхода, когда одноэлектронные возбуждения кристалла рассматриваются в приближении эффективной массы, а взаимодействие между ними по закону Кулона считается экранированным с макроскопическим значением диэлектрической проницаемости среды.

Основные результаты, полученные для водородоподобной системы в электрическом поле, можно суммировать следующим образом [35]. При малых полях F , когда они много меньше „ионизирующего поля“ F_i (которое для GaAs составляет 3.46 kV/cm), происходит сдвиг экситонного уровня в длинноволновую сторону (квадратичный эффект Штарка [36]). Этот сдвиг связан с некоторым уширением кулоновской ямы при наложении поля [37,38]. Поле приводит к искажению кулоновской ямы, вследствие чего появляется возможность преодоления потенциального барьера, что соответствует распаду экситона. С ростом напряженности поля вершина этого барьера опускается быстрее, чем уровень основного состояния, и при $F \approx 0.45 \text{ kV/cm}$ в GaAs становится возможным классическое прохождение барьера.

Важные характеристики электрооптического эффекта для экситонов Ванье–Мотта могут быть рассмотрены на примере невырожденных зон с изотропными эффективными массами. В этом случае нужно решать уравнение Шредингера для водородоподобного экситона при наличии электрического поля F , направленного вдоль оси z :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon_0 r} + eFz - E \right) \Psi(r) = 0, \quad (2)$$

где E — энергия экситона; $\Psi(r)$ — волновая функция экситона, соответствующая относительному движению электрона и дырки; r — радиус-вектор их относительного положения; μ^* — приведенная эффективная масса экситона.

Чтобы сравнить экситонную теорию с одноэлектронным приближением, уравнение (2) решалось также без учета кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой. При численном решении обоих уравнений Шредингера (с учетом и без учета электрон-дырочного взаимодействия) использовались одинаковые нормировочные коэффициенты. Это позволило провести аккуратное сравнение амплитуд обоих решений [34].

Вблизи прямой запрещенной зоны для кубических кристаллов, используя для экситонов приближение атома водорода, диэлектрическая проницаемость определяется выражением [39]:

$$\epsilon(\hbar\omega) = \epsilon_\infty - 16\pi\epsilon_0 \frac{|P_{cv}|^2 R_{ex}\mu^*}{m_0^2 E_g^2} \int \frac{|\Psi_E(0)|^2}{\hbar\omega - E - i\Gamma} dE, \quad (3)$$

где ϵ_∞ и ϵ_0 — высокочастотная и статическая диэлектрические проницаемости, P_{cv} — матричный элемент оптического перехода, Γ — параметр уширения,

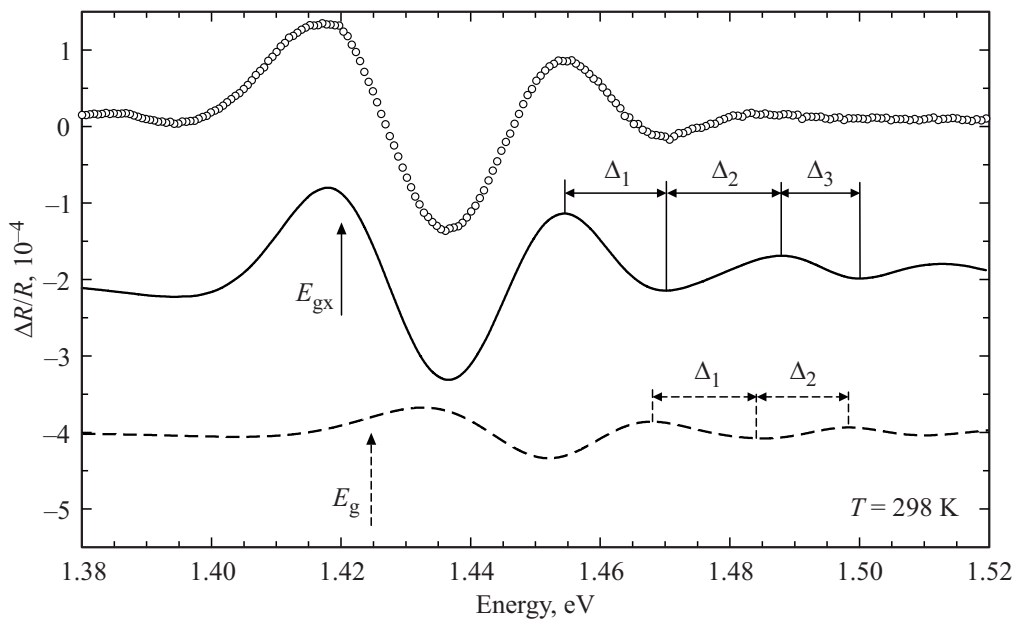


Рис. 5. Сравнение теоретических результатов, полученных в рамках экситонной модели (сплошная кривая) и одноэлектронной модели (штриховая кривая), с типичным экспериментальным спектром ФО GaAs (точки).

$|\Psi_E(0)|^2$ — получаемая из решения (2) вероятность нахождения электрона и дырки в одной точке пространства, R_{ex} — энергия связи экситона, m_0 — масса свободного электрона.

Хорошо известно, что макроскопические оптические свойства изотропной среды характеризуются комплексным показателем преломления n^* . Действительная его часть — показатель преломления (n), а мнимая — коэффициент экстинкции (χ). Коэффициент отражения при нормальном падении (R) определяется выражением

$$R = \left| \frac{n^* - 1}{n^* + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + \chi^2}{(n + 1)^2 + \chi^2}. \quad (4)$$

Здесь n и χ можно записать через действительную ϵ' и мнимую ϵ'' части диэлектрической проницаемости, используя известные выражения:

$$n(\hbar\omega)^2 = \frac{\epsilon'(\hbar\omega) + \sqrt{\epsilon'(\hbar\omega)^2 + \epsilon''(\hbar\omega)^2}}{2}, \quad (5a)$$

$$\chi(\hbar\omega)^2 = \frac{-\epsilon'(\hbar\omega) + \sqrt{\epsilon'(\hbar\omega)^2 + \epsilon''(\hbar\omega)^2}}{2}. \quad (5b)$$

Как уже отмечалось выше, в спектроскопии фотоотражения модуляция R вызывается в основном фотоинжектированными электрон-дырочными парами, которые модулируют встроенное электрическое поле образца. Таким образом, результаты изменения можно определить как

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(F) - R(F')}{R(F)}, \quad (6)$$

где F — поверхностное электрическое поле, когда модулирующий лазерный луч выключен, а F' — когда

лазерный луч включен. Изменение электрического поля ($F - F'$) зависит от плотности мощности лазерного луча, температуры измерений и идеальности поверхности полупроводника [40]. Следовательно, глубину модуляции $(F - F')/F$ при анализе каждого экспериментального спектра ФО нужно оценивать независимо.

2.2.2. Анализ формы спектральных линий и их периода

Сравнение теоретических спектров ФО, смоделированных в рамках экситонной и одноэлектронной теорий, с типичным экспериментальным спектром ФО (рис. 2, с) показано на рис. 5.

Ширина запрещенной зоны GaAs при комнатной температуре $E_g = 1.4245$ eV и энергия экситонного перехода $E_{gx} = 1.4201$ eV были взяты из независимых источников, не являются подгоночными параметрами и показаны на рис. 5 вертикальными стрелками.

Сравнение теоретических результатов с экспериментальными спектрами показало, что экситонная модель (сплошная линия на рис. 5) намного лучше описывает форму спектральной линии, чем одноэлектронная (штриховая линия). Это указывает на важность учета экситонных эффектов даже при комнатной температуре. Отметим, что для обеих теорий использовались одинаковые подгоночные параметры: поверхностное электрическое поле $F = 27.7$ kV/cm и параметр уширения $\Gamma = 8.7$ meV.

Небольшое несоответствие между теоретическими и экспериментальными данными при значениях энергии, меньше экситонной ширины запрещенной зоны, можно объяснить наличием хвостов плотности состояний. Этот

эффект в процессе представленного выше моделирования не учитывался.

Быстрое затухание высокоэнергетических осцилляций в экспериментальном спектре ФО некоторые авторы объясняют тем, что параметр уширения Γ изменяется с увеличением энергии [41]. Это означает, что для получения лучшего совпадения формы линий при расчетах необходимо ввести дополнительный подгоночный параметр, что в данном случае представляется избыточным.

На рис. 5 хорошо видно, что амплитуда осцилляций в спектре ФО, рассчитанная с помощью одноэлектронного приближения, была меньше, чем амплитуда, полученная в рамках экситонной теории. Хотя, как уже отмечалось выше, для обеих теорий использовались эквивалентные амплитудные коэффициенты. Видно, что экситонные эффекты преобладают даже в сильных электрических полях (намного больших, чем F_i — поле ионизации экситона в GaAs). В данном случае можно говорить об экспериментальном наблюдении осцилляций Франца–Келдыша, усиленных экситонными эффектами.

Было также замечено, что отношение амплитуды осцилляций, полученных в рамках экситонной теории к амплитуде осцилляций, относящихся к одноэлектронной теории, увеличивается с уменьшением напряженности электрического поля. В слабых электрических полях экситонный эффект является определяющим (см. результаты моделирования на рис. 6, показанные сплошной линией) и полностью формирует спектр ФО. Подгоночные параметры для обеих использованных на рис. 6 теорий были следующие: $F = 0.52$ kV/cm, $\Gamma = 0.63$ meV. Это электрическое поле чрезвычайно мало для GaAs, поэтому глубина модуляции была взята равной единице (условие плоских зон). На рис. 6 также видно, что одноэлектронная теория (ее результаты приведены штриховой линией) не может описать форму экспериментального спектра ФО в случае столь малых напряженностей электрического поля.

Продемонстрированные на примере GaAs возможности экситонной теории ФО применимы также практически для всех упомянутых ниже материалов. Однако часто исследователя интересует не столько амплитуда измеряемых спектров ФО, сколько энергетическое положение наиболее характерных спектральных особенностей. Особое внимание уделяется периоду наблюдаемых осцилляций (рис. 5 и 6). Удивительно, но интервалы между двумя последовательными экстремумами ОФК и экситонных осцилляций оказались очень близкими (сравним Δ_i на рис. 5). Как было предсказано в [42], экситонные эффекты несколько увеличивают период осцилляций по сравнению с результатами одноэлектронной теории. Это хорошо видно из оценок Δ_i , сделанных значительно позднее в [34]. Нужно отметить, что данное увеличение незначительно, поэтому в случае, когда исследователя интересует в первую очередь период наблюдаемых в эксперименте осцилляций можно, с определен-

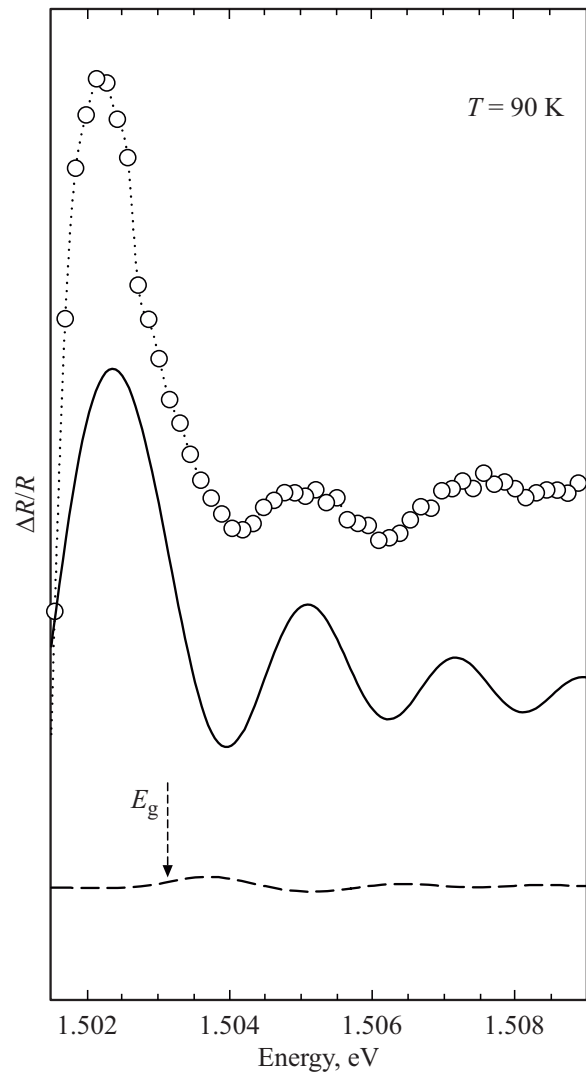


Рис. 6. Осциллирующая часть экспериментального спектра ФО (кривая d на рис. 4) сверхчистого эпитаксиального слоя GaAs, измеренная в прецизионном режиме (точки), в сравнении с результатами теоретических расчетов в рамках экситонной и одноэлектронной моделей.

ными оговорками, применять простую одноэлектронную модель.

Следующим шагом стало повсеместное использование более удобной формы одноэлектронной модели, представляющей собой асимптотику [30] точных результатов теории Франца–Келдыша. В процитированной работе также высказывалось удивление, связанное с сохранением периода осцилляций, несмотря на наличие кулоновского взаимодействия. Отдельно отмечалось увеличение периода первых после E_g осцилляций [43], плохо описываемых асимптотическим выражением. Таким образом, в качестве рабочей модели, описывающей осциллирующую структуру ОФК, было выбрано выражение [30]:

$$\frac{\Delta R}{R} \propto \cos \left[\frac{2}{3} \left(\frac{\hbar\omega - E_g}{\hbar\Omega} \right)^{3/2} + \theta \right], \quad (7)$$

где $\hbar\Omega$ — электрооптическая энергия:

$$\hbar\Omega = \left(\frac{e^2 \hbar^2 F^2}{8\mu} \right)^{1/3}. \quad (8)$$

Это характеристическая энергия, которую приобретает квантово-механическая частица массой μ , ускоряющаяся в электрическом поле амплитудой F [31]. В полупроводниках μ — приведенная эффективная масса в направлении F . Измеряя ее в единицах массы свободного электрона (m_0), а $\hbar\Omega$ — в миллиэлектронвольтах, из выражения (8) можно получить F в кВ/см: $F \approx 3.24\mu^{1/2}(\hbar\Omega)^{3/2}$. Для ОФК вблизи E_g приведенная эффективная масса $\mu = (1/m_e + 1/m_{hh})^{-1}$ относится к переходу с потолка валентной зоны тяжелых дырок и для GaAs равна $0.055m_0$ [44].

Согласно выражению (7), экстремумы ОФК в спектре ФО, имеющие энергию E_j , определяются

$$\frac{2}{3} \left(\frac{E_j - E_g}{\hbar\Omega} \right)^{3/2} + \theta = j\pi, \quad (9)$$

где j — номер экстремума. Поскольку E_g для GaAs хорошо известна из независимых источников, выражение (9) можно переписать

$$(E_j - E_g)^{3/2} = \frac{3}{2} (\hbar\Omega)^{3/2} (j\pi - \theta). \quad (10)$$

Таким образом, график зависимости $(E_j - E_g)^{3/2}$ от номера экстремума j дает прямую линию с наклоном π так, что электрооптическая энергия $\hbar\Omega \approx \pi^{2/3}/2.81$, и по (8) можно легко определить искомое электрическое поле F . Нужно отметить, что при использовании данного подхода, даже заведомо неправильное определение номера экстремума j не повлияет на наклон прямой, а, следовательно, на правильность бесконтактного измерения электрооптической энергии и поля.

Требующим отдельного рассмотрения остается вопрос, какие именно экстремумы можно включать в описанную выше методику определения F . С одной стороны, экстремумы, идущие сразу после энергии ширины запрещенной зоны, могут оказаться слишком близкими к E_g для использования асимптотического выражения (7). С другой стороны, экстремумы, соответствующие части сигнала ФО, отстоящей на большом расстоянии от E_g , могут оказаться слишком слабыми и неразличимыми на фоне шумов. Более того, в результате описанных особенностей уширения экспериментальных спектров, высокоэнергетичные экстремумы ОФК могут вообще не наблюдаться в спектрах ФО объемных полупроводников.

Напомним, что поле F , определяемое с помощью представленных выше выражений на основе экспериментальных данных, соответствует полю, усредненному по области d_R (см. рис. 1). Лишь в слабо легированном материале соблюдается условие $d_R \ll W$, поле этой области практически однородно и приблизительно

равно F_s . Тем не менее, это поле можно связать с концентрацией подвижных носителей заряда, а, следовательно, с уровнем легирования полупроводника. Для этого решается уравнение Пуассона, куда, в качестве одного из граничных условий, подставляется взятый из литературы потенциал на поверхности полупроводника. Данная методика была апробирована на серии высококачественных эпитаксиальных слоев сверхчистого и легированного GaAs [6,28,45], а также целого ряда других полупроводниковых соединений. Особый интерес представляет применение этой методики для измерения концентрации носителей в нелегированном слое, выращенном на сильно легированной подложке. Стандартные электрофизические методы (например, метод Холла) не позволяют определить n в таких слоях из-за шунтирования эпитаксиального слоя подложкой.

В заключение подраздела, посвященного ФО GaAs, отметим, что этот полупроводник был и остается одной из наиболее подходящих подложек для эпитаксии новых материалов (в силу своей доступности, технологичности и прочности). В качестве примера таких материалов можно привести двумерные графеноподобные полупроводники и, в частности [46], халькогениды металлов третьей группы таблицы Д.И. Менделеева. Фотоотражение в этом случае позволило оценить интерфейсные поля на гетерогранице GaSe/GaAs, являющиеся индикатором степени взаимодействия выращиваемых методом МПЭ слоев GaSe с подложками GaAs различной кристаллографической ориентации [47].

2.3. Твердые растворы A^3B^5

Одним из важнейших твердых растворов A^3B^5 , который произвел прорыв в физике и технике полупроводников, является $Al_xGa_{1-x}As$. На его основе были созданы высоковольтные диоды [48] и эффективные излучатели [49]. Ширина запрещенной зоны $Al_xGa_{1-x}As$ соответствует скорее видимому, нежели ИК-диапазону. Однако значение этого твердого раствора для современной оптоэлектроники и СВЧ-электроники столь велико, что следует остановиться на его ФО более подробно.

Неразрушающая диагностика $Al_xGa_{1-x}As$ методом фотоотражения проводилась в [50]. Было показано, что ФО очень чувствительно к качеству материала и состоянию поверхности, а также к наличию фоновых примесей. Полученные этим методом значения E_g хорошо соотносились с результатами, определенными из построенных на основе пропускания спектров поглощения. Стоит заметить, что измерения пропускания, в отличие от ФО, требуют не только пониженных температур, но и удаления подложки GaAs, что крайне неудобно.

В работе [51] исследовались преднамеренно не легированные эпитаксиальные слои $Al_xGa_{1-x}As$ различного состава ($x = 0.12-0.49$), выращенные низкотемпературной жидкофазной эпитаксией [52] на подложках GaAs. Целью работы было построение калибровочной зависимости, позволяющей методом ФО проводить экспресс

контроль состава твердого раствора при комнатной температуре. Для всех образцов в спектрах ФО были получены ОФК вблизи ширины запрещенной зоны $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Отметим, что даже для непрямозонных составов ($x > 0.39$ при 300 К [53]) наблюдались спектральные линии, обусловленные оптическими переходами в центре зоны Бриллюэна.

Для определения E_g по спектрам ФО уравнение (9) переписывается следующим образом:

$$E_j = \hbar\Omega \cdot F_j + E_g, \quad (11)$$

где $F_j = [\frac{3}{2}(j\pi - \theta)]^{2/3}$. Построение линейной зависимости E_j от F_j дает не только электрооптическую энергию $\hbar\Omega$ (определяемую из угла наклона полученной прямой), но и искомое значение ширины запрещенной зоны (точка пересечения с осью E_j). Однако в данном случае необходимо сделать предположение о фазовом факторе θ . Аспнес и Студна [30] показали, что θ зависит от размерности критической точки d и определяется как $\theta = -\pi(d-1)/4$. При исследовании ОФК в полупроводнике GaAs авторы [54] использовали $d = 3$ и, соответственно, $\theta = -\pi/2$. Таким образом, можно взять $F_j \approx 1.77, 3.68, 5.18, \dots$

Другим „тонким моментом“ использования (11) является необходимость правильной нумерации экстремумов ОФК. Для каждого образца анализировались первые 3–4 наиболее явных экстремума, положение которых хорошо укладывалось на прямую $E_j(F_j)$, проведенную по экспериментальным точкам методом наименьших квадратов. Участие в определении E_g сразу нескольких экстремумов ОФК повышало точность измерения этой важной величины.

С целью уточнения значения x для всех образцов проводились дополнительные измерения методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Полученные составы оказались несколько ниже, чем технологические данные, основанные на информации о загрузке алюминия. Построенная на основе ФО и РСМА зависимость $E_g(x)$ хорошо совпала с зависимостью, ранее полученной методом фотолюминесценции [55].

Аналогичная задача решалась также авторами [56] для выращенных методом МПЭ структур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, легированных кремнием до $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Определенные ими по спектрам ФО результаты $E_g(x)$ тоже сравнивались с данными фотолюминесценции [57], а наблюдаемое в [56] отклонение параметра $\Delta E_g/\Delta x$ на 1 meV/mol.% в меньшую сторону объяснялось легированием структур.

Помимо контроля состава, ФО использовалось для бесконтактного измерения высоты потенциального барьера на поверхности $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [58]. С этой целью исследовались структуры, аналогичные используемым в работе [59]. Структуры (рис. 7, а) представляли собой нелегированные (n^0) эпитаксиальные слои толщиной L (меньше ширины приповерхностной области объемного заряда W), выращенные методом МПЭ на очень сильно

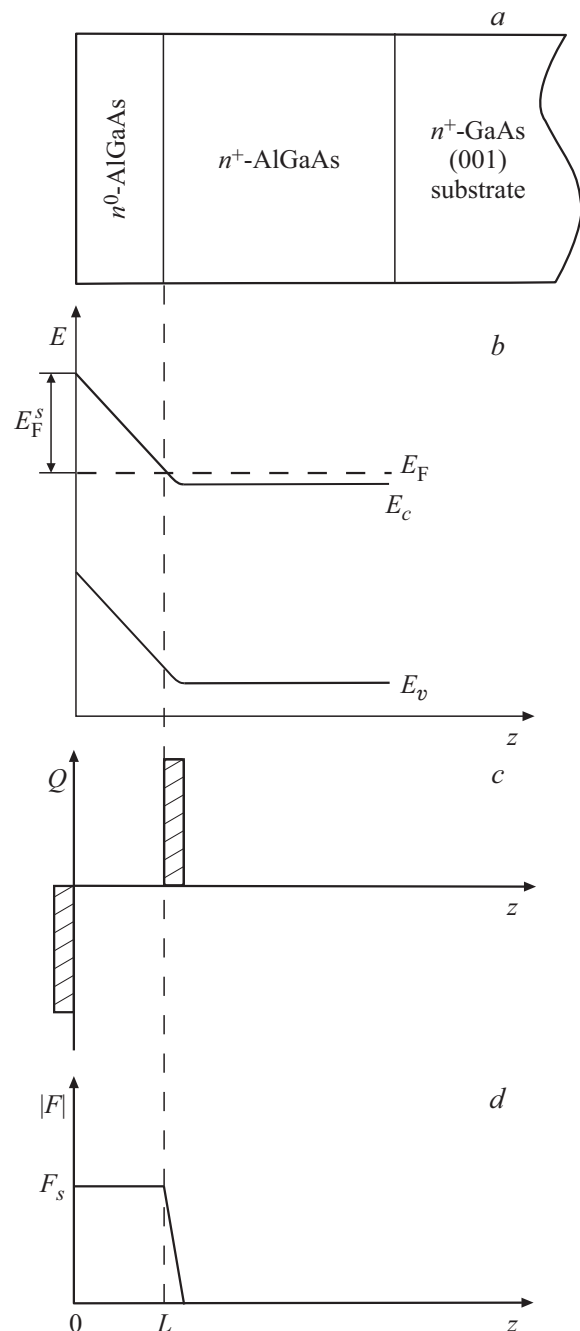


Рис. 7. Полупроводниковая структура, специально выращенная для получения однородного приповерхностного электрического поля (а), ее зонная диаграмма (b), распределение заряда (c) и поля (d).

легированном (n^+) буфере. На рис. 7, b–d представлены зонная диаграмма, а также распределение заряда и поля в подобных структурах. Видно, что электрическое поле в приповерхностном слое распределено практически однородно (как в плоском конденсаторе: роль одной „обкладки“ играют отрицательно заряженные поверхностные состояния n -полупроводника, а роль второй — положительно заряженная тонкая обедненная область

сильно легированного донорами буферного слоя). Значение поля, с одной стороны, определяется из простых электростатических расчетов: $F_s = E_F^s/eL$, где e — заряд электрона (слабыми отклонениями, обусловленными фоновым легированием нелегированного слоя здесь пренебрегают). С другой стороны, значение поля уверенно измеряется методом ФО по множественным ОФК (их число в [58] доходило до 20), а L контролируется с высокой точностью во время МПЭ роста по картинам дифракции быстрых отраженных электронов (ДБОЭ, RHEED). При измерении ФО по „темной схеме“ выходящий из монохроматора зондовый луч ослаблялся нейтральными фильтрами, а, попадая на образец, специально не фокусировался. Модулирующий луч Ag^+ -лазера также был слабым и расфокусированным. Таким образом, плотность мощности зондового и модулирующего лучей была меньше $0.1 \mu W/cm^2$. Применение для измерения ФО таких слабых световых потоков уменьшало фотоиндуцированное спрямление зон и позволило избежать его влияния на измерение E_F^s . Для находящейся на воздухе поверхности GaAs(100) измеренное в [58] значение составило $E_F^s = 0.72 \pm 0.05$ eV ниже дна зоны проводимости, а для $Al_xGa_{1-x}As$ оно оказалось равно $E_F^s(x) = E_g(x)/2$.

Структура, аналогичная изображенной на рис. 7, может использоваться также для исследования методом ФО влияния различных видов обработки и дополнительных покрытий на высоту приповерхностного потенциального барьера полупроводников. Отдельный интерес представляет изучение влияния жидкостей (в том числе, биологических) на этот барьер с целью создания новых электронных датчиков и биосенсоров.

Спектроскопия ФО применяется для исследования более сложных полупроводниковых структур, например солнечных элементов. Недавно была опубликована работа, в которой методом ФО исследовалось влияние 50-ти нанометрового широкозонного окна $p^+-Al_{0.9}Ga_{0.1}As$ на эффективность структур p^+-n-n^+ однокаскадных GaAs солнечных элементов [60]. Применение $p^+-Al_{0.9}Ga_{0.1}As$ вместо p^+-GaAs привело к снижению контролируемого по ОФК встроенного (со стороны n -GaAs) электрического поля p^+-n -перехода. В работе поясняется, что введение в верхнюю часть структуры широкозонного материала сыграло важную роль в предотвращении миграции фотогенерированных носителей заряда к поверхности, приводя к уменьшению поля p^+-n -перехода из-за усиления эффекта экранирования.

Кроме определения энергий критических точек, ФО используется для исследования влияния различных воздействий на эти энергии. Так, например, были измерены температурные зависимости ширины запрещенной зоны GaAs и твердого раствора $Al_{0.18}Ga_{0.82}As$ [61], описываемые параметрами Варшни [62]. Представлены результаты для повышенных температур вплоть до $600^\circ C$, то есть температур, сравнимых с условиями роста методами МПЭ и ГФЭ МОС.

Другим важным полупроводниковым твердым раствором является $In_xGa_{1-x}As$. Для составов с большой долей GaAs ($x = 0.06$ и 0.15) метод ФО также позволил определить параметры Варшни для прямого оптического перехода [63]. Измерения проводились в еще более широком диапазоне температур от 18 до 873 К. Отдельное внимание в этой работе было уделено температурной зависимости параметра уширения (Γ) спектров ФО и сделан вывод о том, что в изменении $\Gamma(T)$ принимают участие только оптические фононы.

Особого внимания заслуживают твердые растворы, решеточно согласованные с основными наиболее распространенными подложками A^3B^5 . В качестве примера такого материала можно назвать $In_{0.53}Ga_{0.47}As$, имеющий ту же постоянную кристаллической решетки, что и InP [2]. Измеренная методом ФО при 300 К ширина запрещенной зоны этого твердого раствора составила 0.728 eV [64]. В той же работе были получены параметры Варшни не только для $In_{0.53}Ga_{0.47}As$, но и для другого решеточно согласованного с InP твердого раствора — $In_{0.52}Al_{0.48}As$. Для последнего была также измерена энергия спин-орбитального расщепления Δ_0 . Большое внимание в этой работе уделялось влиянию механических напряжений, возникающих при незначительном отклонении состава твердых растворов от изопериода.

Влияние состава и механических напряжений на ширину запрещенной зоны полупроводникового твердого раствора $Al_xIn_{1-x}P$ исследовалось методом ФО в работе [65]. А для тройного твердого раствора $GaAs_{1-y}Sb_y$ ($0 < y < 0.5$) этим же методом были определены не только E_g , но и энергии других критических точек [66], а также параметр нелинейности $c = 1.41$ eV в квадратичной зависимости

$$E_g(y) = E_g(0) + (E_g(1) - E_g(0))y - cy(1 - y). \quad (12)$$

В совсем недавней работе [67] исследовался сильно разбавленный твердый раствор $GaAs_{1-y}Bi_y$, выращенный на подложке GaAs. Для разделения практически совпадающих по энергии сигналов ФО от этого твердого раствора и GaAs использовался фазовый анализ, предложенный в 1993 г. Альперовичем и др. [68,69]. Этот метод применялся в [70] для идентификации многокомпонентного характера спектров ФО среднелегированных подложек GaAs, а в [71] он также хорошо зарекомендовал себя для разделения ОФК в более сложных дельта-легированных структурах GaAs.

Методом ФО исследовались эпитаксиальные слои InN_yAs_{1-y} с очень малым содержанием InN [72]. Показано, что незначительное увеличение мольной доли нитрида индия приводит к уменьшению E_g (примерно на 60 meV на 1 mol.% InN), в то время как, Δ_0 остается практически неизменной. Получены параметры нелинейности c (12) равные: 7.3 ± 0.6 и -0.7 ± 0.4 eV для E_g и Δ_0 соответственно. С участием той же научной группы проводились исследования ФО $GaN_{0.02}As_{0.98}$,

четверных твердых растворов $\text{Ga}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{N}_{0.02}\text{As}_{0.98}$ и $\text{GaN}_{0.02}\text{As}_{0.90}\text{Sb}_{0.08}$ [73], а также $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ [74]. Являясь методом нечувствительным к локализованным состояниям, ФО дало возможность определить для этих материалов энергию связи экситонов и температурную зависимость E_g . Именно фотомодуляционная спектроскопия (ФО и фотопропускание) позволила также выявить в азотсодержащем четверном твердом растворе $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ расщепление зоны проводимости под действием прикладываемых извне сильных механических напряжений [75].

В заключение данного подраздела следует отметить недавний обзор Кудрявцева и др. [76], посвященный ФО (а также контактному и бесконтактному ЭО) сильно рассогласованных твердых растворов. Известно, что рассогласованные с подложкой по периоду решетки эпитаксиальные слои могут быть как упругонапряженными, так и релаксированными. В последнем случае, использование для исследования зонной структуры традиционной фотолюминесценции оказывается малоэффективно из-за безызлучательной рекомбинации на точечных дефектах и дислокациях несоответствия. ФО избавлено от этого недостатка, поскольку по своей природе определяется не испусканием, а поглощением. Этот факт служит убедительной причиной активного использования ФО для решения задач исследования зонной структуры полупроводниковых материалов.

2.4. Фосфид индия (InP) и антимонид галлия (GaSb)

В работе [77] в качестве модельного объекта для демонстрации возможностей ФО были выбраны структуры (In-Sn-O)/InP с барьером Шоттки. Интересно, что спектры ФО и ЭО в этом исследовании измерялись от одного и того же объекта, а встроенный потенциал и концентрация свободных носителей заряда определялись одновременно. В то время как в большинстве случаев (за исключением специально выращенных структур, пример которых приведен на рис. 7) ФО дает возможность определить только один из названных выше параметров. Для их одновременного определения в работе [77] строилась зависимость F^2 от приложенного к структуре внешнего электрического напряжения.

В результате измерения ФО InP в широком температурном диапазоне от 77 К до 600°C в работе [78] были определены параметры Варши для E_g и $E_g + \Delta_0$. Найденные параметры хорошо совпадали с ранее опубликованными [62], хотя последние были получены при измерениях только до 300°C. Однако при подгонке $E_g(T)$ соотношением Бозе–Эйнштейна, коэффициенты [78] несколько отличались от приведенных ранее в [79]. Отдельно можно отметить, что по данным работы [78] энергии E_g и $E_g + \Delta_0$ имели одинаковую температурную зависимость.

В диссертации [80] измерялось ФО как нелегированных, так и компенсированных железом пластин фосфида

индия, полученных из слитков, выращенных из расплава методом Чохральского. Оба типа образцов имели спектры ФО, хорошо описываемые выражением (1) в рамках слабополевой модели Аспнеса [27]. При этом спектр компенсированного образца (удельное сопротивление $\rho \approx 10^9 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$) имел почти в два раза меньший параметр уширения, чем образец с $n < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Причины такому поведению, по мнению автора, были аналогичны случаю GaAs [21] и заключались в уменьшении толщины области объемного заряда W с ростом концентрации свободных носителей, что при фиксированном на поверхности уровне Ферми привело к увеличению напряженности поверхностного электрического поля и уширению спектра ФО [80]. Нанесение на компенсированный образец InP 200-нанометрового слоя SiO_2 приводило к появлению ОФК (распространявшихся вплоть до энергии $E_g + \Delta_0$), а, следовательно, к увеличению интерфейсного поля на границе SiO_2/InP . Кроме того, исследовалось влияние тонких металлических покрытий (1 nm Ti и 2 nm Cr), а также собственных окислов на InP с $n \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. В случае металлизации, по спектрам ФО был сделан вывод об уменьшении барьерного поля, а в случае окисления — об его увеличении [80,81].

Методом ФО исследовались структуры InP, аналогичные изображенным на рис. 7. Было измерено положение пиннинга уровня Ферми на поверхности InP(110), имеющее значение $0.35 \pm 0.01 \text{ eV}$ ниже дна зоны проводимости [82]. Как и при исследованиях GaAs [58], для минимизации фотоЭДС при регистрации ФО InP зондовый и модулирующий лучи были преднамеренно расфокусированы и их интенсивности поддерживались ниже 15 и $1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ соответственно. Из подгонки экспериментальной зависимости высоты потенциального барьера от интенсивности модулирующего излучения у исследованных образцов InP с разной толщиной верхнего слоя были получены значения плотности поверхностных состояний [8]. Авторы отмечают, что использованный ими подход с ослаблением модулирующего луча при помощи градиентного фильтра проще и эффективнее ранее опубликованных методов исследования плотности поверхностных и интерфейсных состояний полупроводников [7,83].

В статье [84] метод ФО использовался для исследования процесса активации примеси в InP. После ионной имплантации Be^+ , образцы отжигались в течение 10 секунд при различных температурах. В результате отжига при температурах выше 400°C в спектрах ФО начинали появляться сигналы, связанные с межзонными переходами, что свидетельствовало о восстановлении кристаллической структуры материала после ионной бомбардировки. После отжига при 800°C в спектрах ФО появлялись ОФК, свидетельствующие об активации примеси. По периоду ОФК (аналогично тому, как это описано выше для GaAs) была определена итоговая концентрация свободных дырок, которая составила $2.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

В работе [85] исследовались эпитаксиальные слои n -InP с различным уровнем легирования, выращенные методом газовой эпитаксии. Типичные спектры ФО приведены на рис. 8. При увеличении концентрации n наблюдался ожидаемый переход от слабополювого режима ФО (рис. 8, *a*) к среднеполювому (рис. 8, *b*). По аналогии с GaAs, применив методику [45], была определена концентрация свободных носителей заряда в n -InP [85].

Антимонид галлия (GaSb) p - и n -типа исследовался при различных температурах методом ЭО в работе [86]. Авторы признавали тот факт, что подготовка образцов для ФО намного проще, чем для контактного ЭО. Тем не менее, в силу ожидаемой ими схожести получаемых обоими методами результатов, а также благодаря наличию уже изготовленных для ЭО структур металл-диэлектрик-полупроводник, они сосредоточились на измерениях ЭО. Ими была измерена ширина запрещенной зоны GaSb и энергия спин-орбитального расщепления.

В [87] кроме переходов в области E_g и $E_g + \Delta_0$ GaSb методом ФО исследовались более высокоэнергетичные

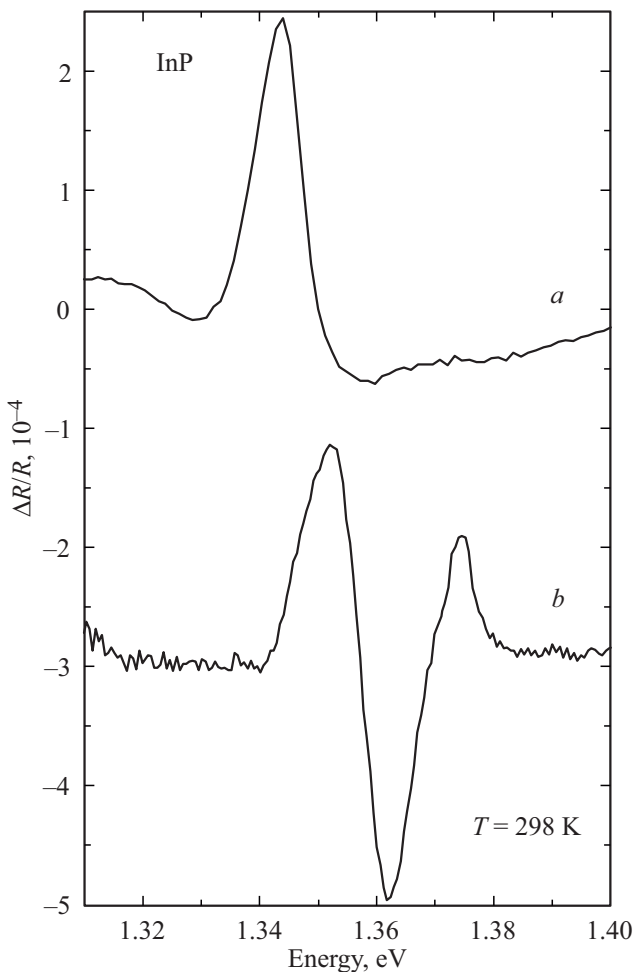


Рис. 8. Спектры ФО эпитаксиального n -InP с малой (*a*) и большой (*b*) концентрацией n , измеренные при комнатной температуре.

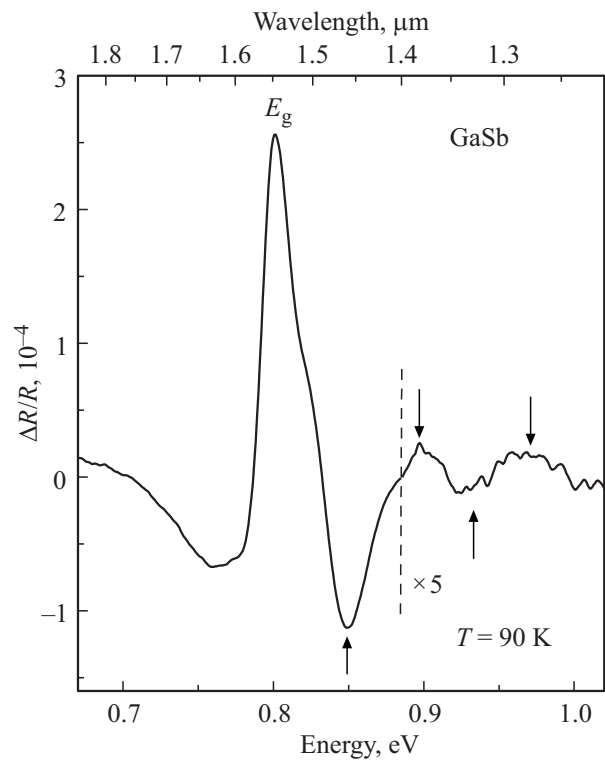


Рис. 9. Фотоотражение эпитаксиального слоя p -GaSb. Стрелками показаны осцилляции Франца-Келдыша.

критические точки E_1 и $E_1 + \Delta_1$, а также их температурные зависимости в диапазоне от 83 до 300 К. Изучалось влияние ионной имплантации Si в GaSb(100) и эффектов восстановления в результате отжига при различной температуре и длительности.

В более поздней работе исследовалось ФО легированных Te объемных кристаллов и эпитаксиальных слоев GaSb в зависимости от температуры [88]. Полученные для перехода $E_g + \Delta_0$ параметры Варшни оказались меньше, чем в предыдущей работе [87]. Теоретически и экспериментально изучалось влияние легирования на $E_g + \Delta_0$ GaSb.

Схожие с [87] параметры Варшни для четырех критических точек объемного GaSb:Te были получены методом ФО в работе [89]. При комнатной температуре измерены энергии: $E_g = 0.72$ eV, $E_g + \Delta_0 = 1.52$ eV, $E_1 = 2.07$ eV и $E_1 + \Delta_1 = 2.53$ eV. Для записи спектров ФО вблизи E_1 авторами использовалась как традиционная модуляция, так и модуляция с энергией фотонов $h\nu_{\text{mod}}$ меньше E_1 , что дало аналогичные результаты.

Сигнал ФО (рис. 9), представляющий собой ОФК получен от эпитаксиального слоя GaSb [90], входящего в состав более сложной гетероструктуры, описанной в [91]. По периоду этих осцилляций было определено встроенное электрическое поле $F = 84.7$ kV/cm. Принимая для расчетов полученное в [92] значение пиннинга уровня Ферми (~ 0.2 eV выше потолка валентной зоны),

при температуре измерений была определена концентрация дырок $p = 1.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

3. Измерения ФО в среднем ИК-диапазоне. Фотомодуляционная фурье-спектроскопия отражения

Согласно данным Международной организации по стандартизации (ISO 20473:2007(E)) средний ИК-диапазон начинается с длины волны $\lambda = 3 \mu\text{m}$ и распространяется вплоть до $50 \mu\text{m}$. Иногда разбиение производится на еще более мелкие диапазоны: $3\text{--}8 \mu\text{m}$ тогда именуется средневолновым, а $8\text{--}15 \mu\text{m}$ — длинноволновым ИК-диапазоном.

3.1. Новая измерительная техника ФО на основе фурье-спектрометра

Решеточные монохроматоры для измерений ФО традиционно используются до $\lambda \approx 4 \mu\text{m}$ [93,94]. Действительно, интенсивность формируемого монохроматорами зондирующего луча ограничивается узкими входными и выходными щелями, оптическим фильтром, отрезающим дифракционные максимумы более высокого порядка ($\lambda/2, \lambda/3, \dots$), и самим разложением в спектр. Более того, найти подходящие материалы для изготовления этого фильтра становится тем сложнее, чем дальше мы уходим в ИК-диапазон. К этому добавляется малая интенсивность источников ИК-излучения (глобаров), чья интенсивность значительно ниже используемых в видимой и ближней ИК-области ламп накаливания. И, наконец, — принципиально невысокая чувствительность фотоприемников на интересующий спектральный диапазон. Используемые в среднем ИК-диапазоне фотодетекторы (например, изготовленные из охлаждаемых жидким азотом InSb или CdHgTe) имеют значительно более низкую чувствительность, чем традиционные в ближней ИК-области Si или InGaAs фотодиоды.

Таким образом, уже в диапазоне, где перестает работать охлаждаемый Ge детектор (то есть приблизительно при $\lambda > 1.7 \mu\text{m}$), более предпочтительно для формирования зондового луча при измерении ИК ФО использовать интерферометр Майкельсона в составе фурье-спектрометра [95]. Преимущества фурье-спектроскопии при обычных измерениях отражения, пропускания или эмиссии определяются, прежде всего, энергетическими выигрышами, получившими названия выигрыша Жакино и выигрыша Фелжетта. Первый состоит в том, что у фурье-спектрометров входное отверстие гораздо больше, чем узкие щели дисперсионных приборов. Этот выигрыш может доходить до сотен раз. Второй выигрыш (Фелжетта) связан с тем, что в обычных спектрометрах регистрируется каждый спектральный интервал поочередно, в то время как в фурье-спектрометрах время регистрации каждого спектрального интервала равно

времени регистрации всего спектра. Выигрыш Фелжетта также может достигать сотен раз. Оба фактора вместе могут давать выигрыш в величине регистрируемой энергии на четыре порядка [96].

Измерительная техника ФО регистрирует малое изменение отраженного зондового пучка на частоте модуляции f . Однако при непрерывном перемещении подвижного зеркала интерферометра Майкельсона, вышедший из фурье-спектрометра луч уже промодулирован по амплитуде. Для эффективной работы синхронного усилителя (*Lock-in*) нужно, чтобы частота внешней модуляции f как минимум на порядок превышала максимальную частоту амплитудной модуляции фурье-спектрометра, равную $20000v/\lambda_{\min}$ (где v — скорость перемещения подвижного зеркала (в cm/sec), а λ_{\min} — минимальная длина волны выбранного для измерений спектрального диапазона (в μm)) [97]. Вместе с тем, f не должна быть слишком большой, чтобы успевали происходить процессы, лежащие в основе модуляции встроенных электрических полей (заполняться и высвобождаться поверхностные или интерфейсные ловушки). Например, в работе [98] спад интенсивности сигнала ФО у структур на основе GaAs наблюдался уже на частотах модуляции больше 1 kHz . В этой связи, целесообразно использовать пошаговое перемещение подвижного зеркала интерферометра Майкельсона. Такой возможностью обладают не все серийно выпускаемые в настоящее время фурье-спектрометры. Поэтому для получения первых фотомодуляционных спектров на фурье-спектрометре Хосеа и др. [95] были вынуждены модернизировать имеющийся у них прибор FTIR DA3 для осуществления пошагового перемещения подвижного зеркала. Авторы более поздней работы [99] уже использовали серийно выпускаемый с такой функцией прибор IFS-66v/S, а выполненный на заказ для измерения ИК ФО и фотолюминесценции фурье-спектрометр VERTEX-80v имел не только функцию пошагового сканирования, но и возможность вакуумирования всей оптической схемы [100].

Хотя при пошаговом перемещении зеркала интерферометра не приходится ожидать преимуществ в скорости измерения ФО по сравнению дифракционным спектрометром. Тем не менее, в [101] был теоретически показан выигрыш в интенсивности регистрируемого фурье-спектрометром сигнала ФО как минимум в 100 раз. Кроме того, в той же работе отмечалось, что поскольку фотолюминесценция и диффузно отраженное лазерное излучение не зависят от разности хода лучей в интерферометре, при преобразовании Фурье эти паразитные в данном случае сигналы из спектра ИК ФО исключаются. Из этого сделан вывод о возможности использования более мощного лазерного модулирующего излучения ($\sim 100 \text{ mW}$), в то время как в классической технике измерения ФО эта мощность обычно на два порядка меньше.

Однако для сильно люминесцирующих структур (например, во время измерений ИК ФО, описанных в [102])

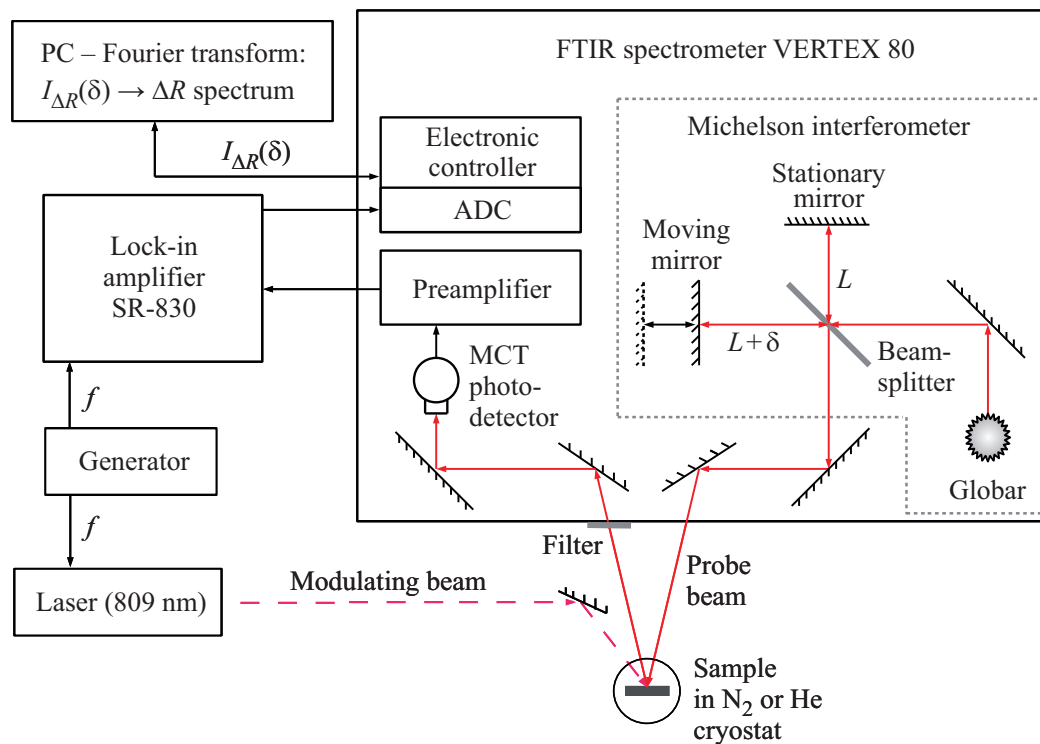


Рис. 10. Установка на основе фурье-спектрометра для измерения спектров фотоотражения в среднем ИК-диапазоне.

появляется неожиданная проблема, заключающаяся в заходе фотолюминесценции в интерферометр, последующем ее возвращении по оптическому пути на образец и попадании в детектор. С этим связано появление в спектрах ИК ФО нового артефакта. Для борьбы с ним нужно либо дополнительно измерять фотолюминесценцию в той же схеме, но с выключенным зондовым лучом и потом исключать ее из итогового спектра ФО. Либо использовать для фокусирования зондового излучения на образец зеркало с максимально увеличенным фокусным расстоянием.

В ИК-спектроскопии полупроводников нет необходимости в столь высоком спектральном разрешении как, например, при исследовании газов. Тем не менее, этот параметр остается важным [103]. Достижение высокого разрешения в фурье-спектроскопии осуществляется за счет увеличения перемещения подвижного зеркала (что проще, чем у дифракционных приборов, где нужно переходить к использованию несоизмеримо больших диспергирующих элементов). Совместно с перспективой использования непрерывного сканирования на малой скорости v , это увеличение хода подвижного зеркала (δ) не должно повлечь за собой значительного роста времени эксперимента.

В работах [18,102,104] измерение спектров ФО проводилось на модернизированном фурье-спектрометре VERTEX 80, также поддерживающем режим пошагового перемещения зеркала. Для исследований в средне-волновом и длинноволновом (до $16\mu\text{m}$) ИК-диапазо-

нах применялись фотовольтаический CdHgTe приемник (*MCT photodetector*), светоделитель (*beamsplitter*) из бромида калия (KBr) и глобар из карбида кремния (SiC). Воздействие на образец осуществлялось лучом модулируемого внешнего генератором полупроводникового лазерного диода ($\lambda_{\text{mod}} = 809\text{ nm}$). После взаимодействия с образцом рассеянное излучение лазера поглощалось фильтром из GaAs. Образцы помещались в откачиваемый азотный криостат или в гелиевый криостат замкнутого цикла с окнами из просветленного селенида цинка (ZnSe). Схема установки для измерения спектров ИК ФО приведена на рис. 10 [104].

Представленная установка также работает в ближнем ИК-диапазоне (см., например, рис. 9). Для этого глобар заменялся вольфрамовой галогеновой лампой накаливания, а светоделитель из KBr — на светоделитель из CaF_2 . Вместо имеющих значительный коэффициент отражения окон из ZnSe, в этом диапазоне для криостатов использовались окна из CaF_2 .

Та же конфигурация исключительно хорошо зарекомендовала себя даже в видимом спектральном диапазоне [105]. Удалось обнаружить значительно больше спектральных особенностей ФО графеноподобного материала MoS_2 , чем при аналогичных измерениях на дисперсионном приборе, описанном в п. 2.2. В качестве источника модулирующего излучения в этом случае использовался фиолетовый лазер ($\lambda_{\text{mod}} = 405\text{ nm}$), а в качестве фотодетектора — Si-фотодиод.

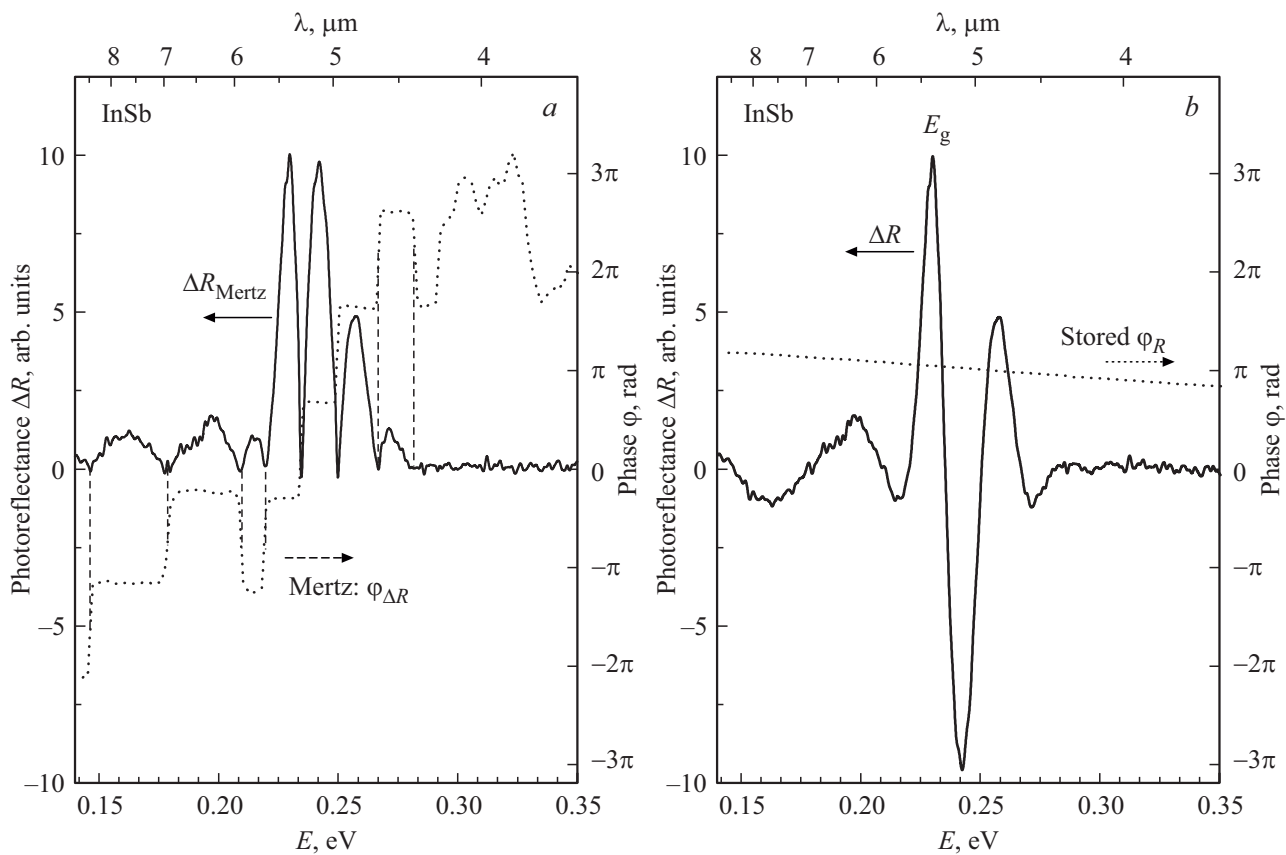


Рис. 11. Спектр ИК ФО InSb ($T = 100$ К), полученный на фурье-спектрометре с использованием стандартных методов коррекции фазы (*a*); тот же спектр ИК ФО с восстановленной фазой (*b*).

3.2. Антимонид индия (InSb). Восстановление фазы сигналов ФО

Попытки измерения фотоотражения InSb при помощи решеточного монохроматора были предприняты в работе [106]. Однако даже при 50 К соотношение сигнал/шум не превышало 6, что не позволило тогда авторам выявить информативную составляющую фотомодуляционного сигнала.

Как уже отмечалось выше, существенно эффективнее для измерений спектров в ИК-диапазоне использовать фурье-спектрометр. Первые результаты по измерению фотопропускания InSb описаны в работе [95]. Приведенные в ней спектры согласовывались с более ранними данными по ЭО [86] и пьезоотражению [107] этого материала и твердых растворов на его основе. Фотоотражение InSb, измеренное при помощи фурье-спектрометра, продемонстрировано в [108], где впервые обсуждались особенности фазовой коррекции сигнала при использовании этого метода измерения.

Необходимость применения фазовой коррекции связана с тем, что реальная интерферограмма $I_{\Delta R}(\delta)$ не абсолютно симметрична относительно точки нулевой оптической разности хода лучей в интерферометре $\delta = 0$ [109]. В стандартных методах фазовой коррекции Мерца [110] и Формана и др. [111] принимается,

что истинный спектр положителен во всем диапазоне измеряемых энергий. Однако подобная обработка модуляционных спектров приводит к тому, что основные экстремумы ΔR оказываются положительными, а одновременно получаемый в ходе фурье-преобразования фазовый спектр $\varphi_{\Delta R}$ демонстрирует скачки на $\pm\pi$ (пунктирная линия на рис. 11, *a*). Иногда наблюдаемые вблизи наиболее интенсивных экстремумов ΔR отрицательные области [108] будут являться артефактами, связанными с низким фазовым разрешением и описанными ранее в [112].

Поскольку фазовая ошибка определяется, в первую очередь, интерферометром, то, при условии хорошей воспроизводимости перемещения подвижного зеркала, она может быть найдена на основе отдельного измерения интерферограммы отраженного излучения (I_R). Для ее записи модулирующий лазер в схеме на рис. 10 выключается, а попадающий на образец зондовый луч прерывается дополнительно устанавливаемым механическим модулятором. После этого, при фурье-преобразовании измеренной интерферограммы I_R нужно сохранить ее фазовый спектр φ_R (пунктирная линия на рис. 11, *b*). В дальнейшем именно он используется при обработке интерферограммы $I_{\Delta R}$ в режиме фазовой коррекции Мерца (Формана) с сохраненной фазой

(Mertz (Forman)/Stored Phase). При этом преобразовании очень важно задавать ровно то же положение нулевой разности хода интерферометра, что и при измерении I_R . В результате получается правильный спектр ΔR (рис. 11, *b*), который в дальнейшем, для получения итогового спектра ИК ФО, нормируется на R .

При наличии технической возможности, интерферограммы $I_{\Delta R}$ и I_R могут быть записаны за один проход (скан) подвижного зеркала. Для этого первая интерферограмма регистрируется АС каналом предусилителя фотодетектора, а вторая — ДС каналом. Тогда условие единого положения нулевой разности хода обеих интерферограмм выполняется автоматически, но остается необходимость выполнения приведенной выше процедуры фазовой коррекции.

Описанная процедура апробирована также при исследовании влияния продольного электрического поля на спектры межподзонного поглощения в двойных туннельно-связанных квантовых ямах GaAs/AlGaAs [113]. Аналогично ФО, полученные в этой работе на фурье-спектрометре исходные спектры модуляционного пропускания могли иметь как положительные, так и отрицательные значения амплитуды. В этой связи, использование фазовой коррекции по одновременно записываемому по ДС каналу фазовому спектру пропускания являлось необходимой процедурой.

Приведенный на рис. 11 спектр был получен при измерении нелегированного эпитаксиального слоя InSb, выращенного методом МПЭ на сильно легированной n^+ -InSb(001) подложке. Контроль состояния поверхности InSb как во время предростового отжига, так и во время эпитаксиального роста осуществлялся с использованием системы ДБОЭ (RHEED). Подробности роста и *in situ* характеристики исследованных структур приведены в работе [114]. Толщина слоев InSb составляла 2.3–2.4 μm и контролировалась интерференционным методом по методике, описанной в [115,116].

Было замечено [117], что период наблюдаемых на рис. 11, *b* осцилляций с энергией $E > E_g$ при длительном хранении образцов на воздухе заметно увеличивается. Как уже отмечалось выше, период ОФК связан с напряженностью приповерхностного электрического поля, которая для InSb, видимо, увеличивается в результате естественного окисления поверхности.

Значение пиннинга уровня Ферми при комнатной температуре на поверхности естественно окисленного n^+ -InSb измерялось в работе [118] относительно потолка валентной зоны методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (РФЭС). Его значение указывает, что на поверхности n^+ -InSb уровень Ферми закреплен сравнительно высоко в зоне проводимости, энергетические зоны изгибаются вниз и формируется обогащенная электронами приповерхностная область. На рис. 12 сплошными линиями построена приповерхностная зонная диаграмма E_c и E_v (рис. 12, *a*), а также распределение электрического поля F (рис. 12, *b*) для n -InSb [104]. Таким образом, одной из возможных причин

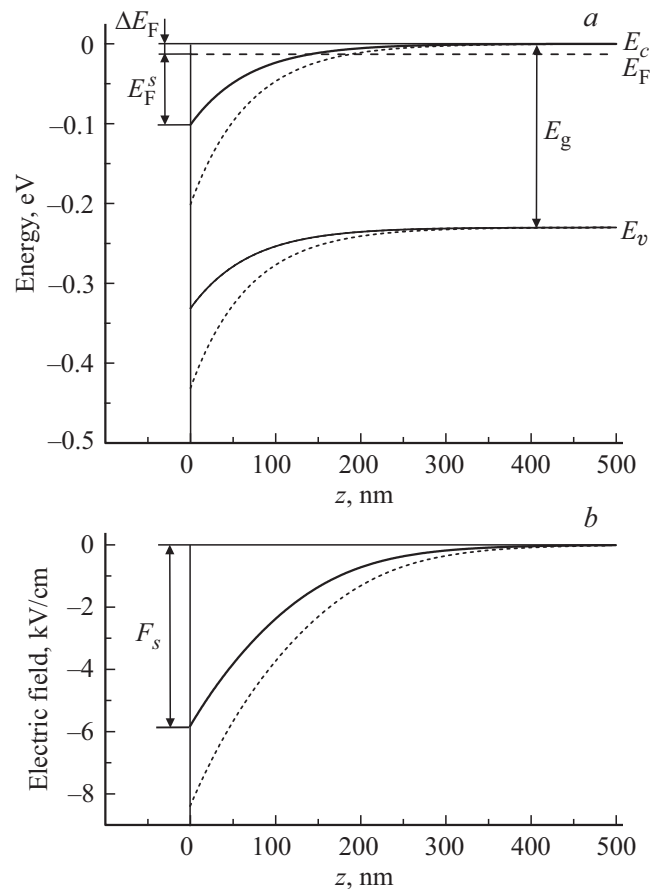


Рис. 12. Энергетическая диаграмма приповерхностной области n -InSb при $T = 100$ К (*a*); соответствующее распределение напряженности электрического поля (*b*). Пунктиром показан результат влияния сульфидной обработки поверхности.

роста поверхностного поля при длительном хранении образцов (на ~ 1 kV/cm за 8 месяцев [117]) может быть увеличение E_F^s .

В работе [119] было показано, что обработка поверхности InSb(100) в водном 1М-растворе Na_2S приводит к удалению поверхностных окислов и формированию тонкого сульфидного нанослоя. При этом измеряемый методом РФЭС уровень Ферми на поверхности закрепляется еще выше в зоне проводимости, и ожидается, что его новое положение не зависит от времени и условий предварительного хранения образцов. На рис. 12 энергетическая диаграмма и распределение F после обработки поверхности показаны пунктирными линиями.

Исследуемые эпитаксиальные слои были обработаны в сульфидном растворе по методике, описанной в [114], и сразу помещены в вакуум оптического криостата для измерения ИК ФО [104]. Как и ожидалось, период ОФК после сульфидизации поверхности InSb увеличился (рис. 13). Здесь приведена информативная часть спектров до и после обработки, измеренных в широком спектральном диапазоне (от 2.5 до 12.5 μm). Помимо ОФК в области $E > E_g$, в спектрах наблюдается слабый

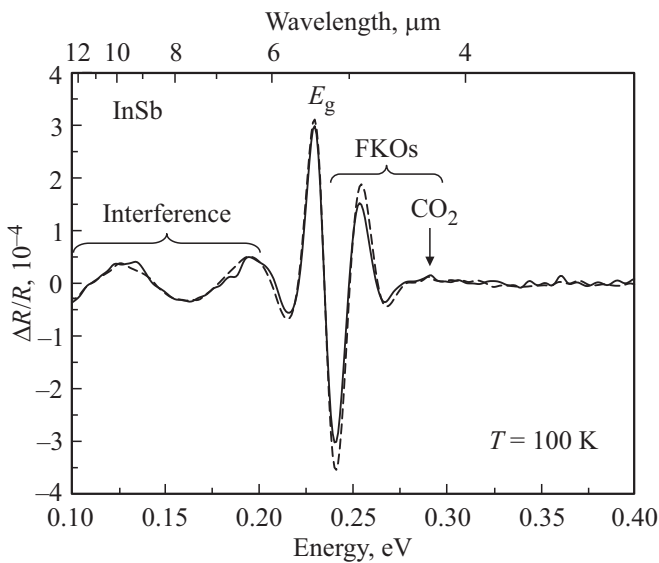


Рис. 13. Спектры ИК ФО InSb до обработки поверхности в водном растворе Na_2S (сплошная кривая) и после (штриховая кривая).

паразитный пик на длине волны $\sim 4.2 \mu\text{m}$ (показан на рис. 13 стрелкой), связанный с поглощением ИК-излучения углекислым газом (CO_2). Наличие CO_2 в составе атмосферного воздуха существенно ослабляет проходящее через спектрометр излучение с такой длиной волны, что заметно ухудшает соотношение сигнал-шум в пределах линии поглощения. Помимо этого, поскольку ΔR и R могут измеряться в различные промежутки времени, парциальное давление углекислого газа оказывается различным, что также влияет на получаемое соотношение $\Delta R/R$. Для борьбы с паразитным поглощением атмосферы может использоваться продувка спектрометра сухим азотом (N_2) или вакуумирование внутреннего объема измерительной установки.

В области энергий ниже ширины запрещенной зоны E_g InSb, где эпитаксиальный слой становится прозрачным, в спектре ИК ФО наблюдается интерференция (interference) лучей, отраженных от поверхности структуры и от гомограницы InSb/ n^+ -InSb. Данный сигнал вызван фотомодуляцией показателя преломления n и в работе [120] использовался для оценки толщины гомоэпитаксиальных слоев GaAs. По нашему мнению, применение метода фотоотражения для решения подобной задачи избыточно и для измерения толщины слоя целесообразно использовать уже упомянутую выше более простую оптическую методику [115].

Для образца InSb, спектры ИК ФО которого приведены на рис. 13, значение определенного по (10) электрического поля до обработки поверхности составило $7.7 \pm 0.2 \text{ kV/cm}$, а после обработки — $8.3 \pm 0.4 \text{ kV/cm}$. Несколько увеличившийся в результате сульфидирования разброс измеряемых значений по площади структу-

ры может быть объяснен поверхностной неоднородностью сульфидного слоя.

Полученные после сульфидизации значения поля были использованы для расчета искомых концентраций электронов n в эпитаксиальных слоях при температуре измерений [104]. Концентрация электронов в нелегированном эпитаксиальном слое InSb уменьшалась с увеличением температуры предостового отжига подложки n^+ -InSb [117]. Это можно объяснить более полной десорбцией окислов с поверхности подложки (не только окислов Sb, но и более стойких окислов In) с последующим снижением концентрации доноров в эпитаксиальном слое InSb.

3.3. Арсенид индия (InAs)

Первые спектры ФО p -InAs были получены при помощи дифракционного спектрометра в работе [93]. Образцы выращивались методом МПЭ на InAs и GaAs подложках и легировались бериллием до концентрации $(2-6) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Авторы отмечают, что при более высоких концентрациях дырок, ФО от их образцов не наблюдалось. Сигналы ФО измерялись по „темной схеме“ в области энергий вблизи ширины запрещенной зоны и перехода с участием спин-отщепленной валентной зоны в диапазоне температур от 76 до 300 К. Как и в случае ранее рассмотренного InP [78], энергии E_g и $E_g + \Delta_0$ у p -InAs также имели одинаковую температурную зависимость, т.е. $\Delta_0 = 367 \pm 2 \text{ meV}$ с температурой не изменялась. Это значение оказалось несколько ниже, чем в более ранних процитированных в [93] работах.

В [95] образцы объемного дырочного InAs ($p \approx 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) использовались для демонстрации работы установки фотомодуляционного отражения, собранной на базе фурье-спектрометра. Измеренная при 77 К в области E_g спектральная линия ΔR практически повторяла форму линии того же образца, полученную на дифракционном ИК-спектрометре.

Измерения ФО электронного InAs на дифракционном спектрометре даже при пониженной температуре результатов не дали [93]. Отсутствие сигнала авторами этой работы объяснялось закреплением уровня Ферми n -InAs внутри (*just within*) зоны проводимости. Такой пиннинг приводит к нисходящему у поверхности изгибу, теоретически равному 0.1 eV (см. потолок валентной зоны на рис. 14 [121]) и появлению у поверхности слоя, сильно обогащенного электронами. Наблюдаемая картина аналогична рассмотренной нами ранее для n -InSb (см. рис. 12), энергетическая диаграмма которого была построена без учета эффектов размерного квантования и многочастичных взаимодействий (*many-body interactions*). Учет этих эффектов в приповерхностной треугольной КЯ n -InAs приводит к более значительному изгибу дна зоны проводимости, который составляет уже 0.4 eV (см. $E_c(z)$ и уровни размерного квантования на рис. 14). Приведенные теоретические

значения энергий E_1 и E_2 совпали с дном дисперсионных зависимостей двух подзон размерного квантования, измеренных методом фотоэмиссионной спектроскопии с разрешением по углу (*angle resolved photoemission spectroscopy* (ARPESS)) [121].

Кроме электронных InAs и InSb из полупроводниковых соединений A^3B^5 такая же ситуация с приповерхностным изгибом зон и возникновением на поверхности обогащенного электронами слоя наблюдается в InN, ФО которого измерялось в [122,123]. Замечено, что для данного материала приповерхностное электрическое поле In-полярной поверхности InN меньше, чем N-полярной [124].

Спектр ИК ФО n -InAs ($n \approx 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) удалось измерить при пониженной температуре только с применением фурье-спектрометра [95]. Полученный при $T = 77 \text{ K}$ спектр внешне напоминал спектр ФО для n^+ -GaAs (см. рис. 2, *a*) и представлял собой очень сильно уширенную одиночную осцилляцию с максимумом ΔR при $2.5 \mu\text{m}$ и минимумом при $3 \mu\text{m}$. То есть в данном случае имел место сильнополевой режим ФО (см. п. 2.2).

При комнатной температуре ИК ФО InAs измерялось в работе [125] (рис. 15). В качестве объекта исследования были выбраны эпитаксиальные слои InAs, входящие

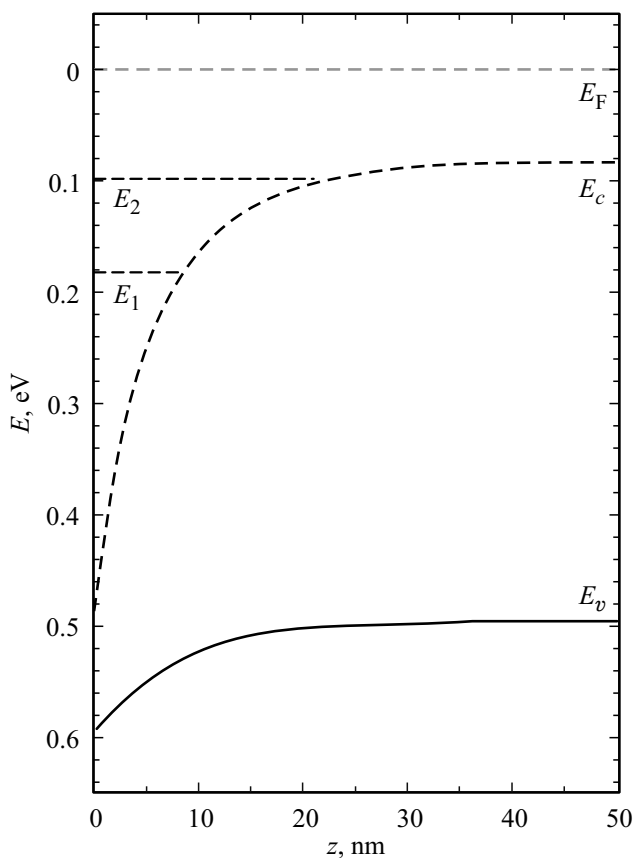


Рис. 14. Энергетическая диаграмма приповерхностной области n -InAs, полученная на основе теоретических расчетов [121] при $T = 60 \text{ K}$.

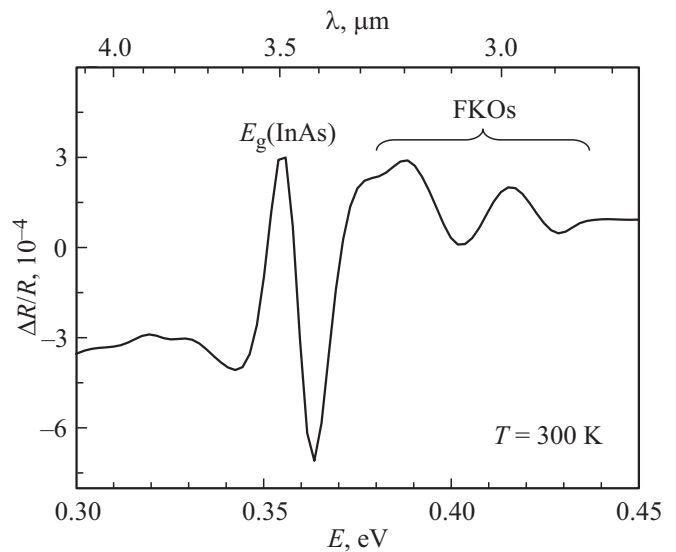


Рис. 15. Инфракрасное фотоотражение образца с эпитаксиальным слоем InAs, измеренное при комнатной температуре.

в состав более сложной гетероструктуры, подробно описанной в [91]. На формирование ОФК в такой структуре, вероятно, повлияли либо сильнолегированная n^+ -InAs подложка, либо специально выращенные методом МПЭ множественные ультратонкие вставки InSb. Таким образом, определенное по (10) поле $F = 15.0 \pm 0.5 \text{ kV/cm}$ являлось в данном случае характеристикой интерфейсного изгиба зон.

3.4. Узкозонные твердые растворы A^3B^5

Метод фотомодуляционной фурье-спектроскопии использовался для измерения фотопропускания узкозонных твердых растворов $\text{InN}_y\text{Sb}_{1-y}$ в спектральном диапазоне $6\text{--}9 \mu\text{m}$ [95,126]. Исследовались толстые ($3.5 \mu\text{m}$) эпитаксиальные слои $\text{InN}_y\text{Sb}_{1-y}$, выращенные методом МПЭ на подложках GaAs. При комнатной температуре наблюдался сдвиг спектральной линии этого твердого раствора на $\sim 700 \text{ nm}$ ($\sim 15 \text{ meV}$) в область меньших энергий по сравнению с InSb. Применив модернизированную kp -теорию [127], авторы [126] определили, что полученный красный сдвиг соответствует внедрению в подрешетку Sb примерно 0.1% азота, хотя данные вторичной ионной масс-спектрометрии для этих образцов свидетельствовали о более значительном номинальном содержании азота (около 0.5%). Более поздние исследования $\text{InN}_y\text{Sb}_{1-y}$ [128], проведенные на выращенных тем же методом, но на более подходящих по периоду кристаллической решетки нелегированных подложках InSb(001), указывают на уменьшение ширины запрещенной зоны этого твердого раствора на $\sim 79 \text{ meV}/\% \text{ N}$.

Фотоотражение другого узкозонного твердого раствора — $\text{InAs}_{1-y}\text{Sb}_y$ с составом $y \leq 0.0225$ — измерялось при $T = 10 \text{ K}$ в [129]. Релаксированные 500 nm

слои этого материала, выраженные методом МПЭ на 300 nm буфере InAs и n^+ -InAs подложке, исследовались в спектральном диапазоне 1.46–4.75 μm на установке, собранной по „темной схеме“. Зондовый луч формировался вольфрамовой лампой накаливания и решеточным ИК-монокроматором, а детектирование осуществлялось охлаждаемым жидким азотом InSb фотодиодом. При длинноволновых измерениях в качестве фильтра, отсекающего дифракцию более высокого порядка, использовался высокочистый эпитаксиальный слой GaSb, выращенный на GaAs подложке, поглощающий излучение с длиной волны ниже $\lambda \approx 1.7 \mu\text{m}$.

Измерения [129] подтвердили значение параметра провисания c для $E_g(y)$ InAs $_{1-y}$ Sb $_y$ (см. (12)), рекомендованное в [53] и равное +670 meV. Однако было обнаружено, что для энергии спин-орбитального расщепления (Δ_0) параметр провисания c отрицателен ($c < 0$ для Δ_0 был предсказан теоретически в [130]). В той же работе [129] методом ФО исследовались также пятикомпонентные изопериодные твердые растворы Ga $_z$ In $_{1-z}$ As $_{1-x-y}$ P $_x$ Sb $_y$, выращенные жидкофазной эпитаксией на GaSb. Полученное для Δ_0 InAsSb значение c , использовалось в соответствующих расчетах, которые хорошо описывали $\Delta_0(y)$ для GaInAsPSb.

Продолжение исследования более подробно опубликовано в работе [131]. Отмечалось, что вольфрамовая галогеновая лампа (~ 100 W) с кварцевой колбой ограничивает спектральный диапазон до $\lambda \approx 4.8 \mu\text{m}$, но ее использование значительно удобнее, чем применение глобара Нернста (излучающего преимущественно в невидимой ИК-области). В работе исследовалась температурная зависимость E_g для InAs $_{1-y}$ Sb $_y$ и подтверждена $\Delta_0 = \text{const}(T)$. Получено уточненное значение c для $\Delta_0(y)$ InAsSb, которое несколько отличалось от ранее опубликованного в [129] и равнялось -165 ± 30 meV.

Четырехкомпонентные твердые растворы Ga $_{1-x}$ In $_x$ As $_y$ Sb $_{1-y}$ изопериодные подложке GaSb(001) исследовались методом ФО в [94]. Выращенные методом жидкофазной эпитаксии образцы GaSb и указанного твердого раствора с составом $0.07 \leq x \leq 0.22$ и $0.05 \leq y \leq 0.19$ измерялись при помощи экспериментальной установки на основе решеточного монокроматора. В качестве источника зондового излучения также использовалась галогеновая лампа с вольфрамовой спиралью (мощностью уже 170 W), а детектирование производилось InAs фотодетектором с термоэлектрическим охлаждением (до $T = -30^\circ\text{C}$). Измерения проводились в диапазоне температур от 15 до 377 K. Для $E_g(T)$ Ga $_{1-x}$ In $_x$ As $_y$ Sb $_{1-y}$ были получены не только параметры Варшни, но и параметры, когда из зависимости $E_g(T)$ удалялся вклад, вызванный температурным расширением образца.

Изопериодные подложке InAs(001) четырехкомпонентные псевдоморфные твердые растворы Ga $_{1-x}$ In $_x$ As $_y$ Sb $_{1-y}$ ($x > 0.67$, $y > 0.64$) исследовались методом ФО в [132]. В этой же работе изучался также сравнительно широкозонный Ga $_{0.84}$ In $_{0.16}$ As $_{0.78}$ Sb $_{0.22}$. Для

измерения спектров ФО до 1.55 μm использовалась классическая установка с монокроматором, собранная по „светлой схеме“ (с термоэлектрически охлаждаемым InGaAs фотодиодом в качестве фотоприемника), а при больших длинах волн уже использовалась установка ИК ФО на основе фурье-спектрометра [100]. При 77 K получены зависимости $E_g(1-x)$ и $\Delta_0(1-x)$ с учетом сохранения изопериодичности InAs. Параметр c при квадратичном члене зависимости $\Delta_0(1-x)$ оказался отрицательным и равным -0.35 eV. Поскольку Δ_0 (в отличие от E_g) этого твердого раствора практически не зависит от температуры [133], для $T < 100$ K обнаружено два состава (Ga $_{0.03}$ In $_{0.97}$ As $_{0.96}$ Sb $_{0.04}$ и Ga $_{0.93}$ In $_{0.07}$ As $_{0.14}$ Sb $_{0.86}$), когда $E_g = \Delta_0$. При таких значениях состава безызлучательная Оже-рекомбинация в рассматриваемом твердом растворе будет максимальной. Это играет отрицательную роль в излучающих структурах, но оказывается чрезвычайно полезно для эффективной работы лавинных фотодиодов [134].

Методом ФО исследовалось влияние азота и сурьмы на ширину запрещенной зоны и спин-орбитальное расщепление InNAsSb, выращенного методом МПЭ на InAs [135]. Для измерения спектров использовалась схема с дифракционным монокроматором. Однако записанный сигнал ФО даже при 20 K был достаточно слабым и уже при $\lambda > 3.5 \mu\text{m}$ имело место неудовлетворительное соотношение сигнал-шум. Показано, что азот в основном влияет на ширину запрещенной зоны, без какого-либо воздействия на спин-орбитальное расщепления, в то время как сурьма существенно изменяет Δ_0 . Отмечалось, что в данном четверном твердом растворе можно подобрать такой состав, когда $\Delta_0 > E_g$.

Полностью релаксированные твердые растворы Al $_x$ In $_{1-x}$ Sb, выращенные методом МПЭ на GaAs исследовались методом ИК ФО в [136]. Особенности роста Al $_x$ In $_{1-x}$ Sb на сильно рассогласованных по периоду кристаллической решетки подложках GaAs детально описаны в [137]. Толщина промежуточного буферного слоя AlSb составляла $\sim 0.5 \mu\text{m}$. В ряде случаев, для снижения в слое AlInSb плотности прорастающих дефектов, дополнительно формировалась сверхрешетка AlInSb/InSb, содержащая 12 периодов с толщиной каждого слоя 3 nm [138].

Для измерения ФО AlInSb как в среднем, так и в ближнем ИК-диапазоне использовалась экспериментальная установка на основе фурье-спектрометра (см. рис. 10). Пример спектра ИК ФО в области энергий, соответствующих сигналу от Al $_{0.11}$ In $_{0.89}$ Sb, приведен на рис. 16 [136]. Этот сигнал представляет собой затухающие ОФК (показаны стрелками), по периоду которых было определено встроенное электрическое поле, равное 24 kV/cm. Его величина довольно значительна для узкозонного полупроводника и приводит к заметным искажениям зонной диаграммы, которые нужно учитывать при проектировании приборов.

На рис. 17 представлена полученная в [136] зависимость ширины запрещенной зоны Al $_x$ In $_{1-x}$ Sb от состава,

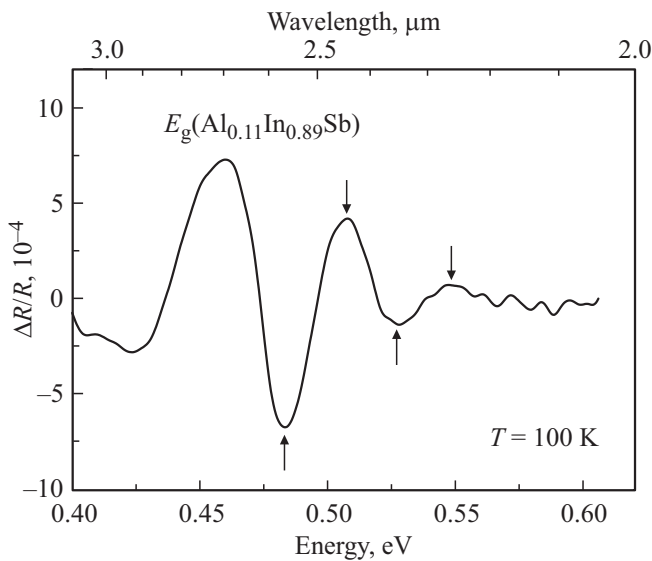


Рис. 16. Типичный спектр ИК ФО узкозонного твердого раствора AlInSb.

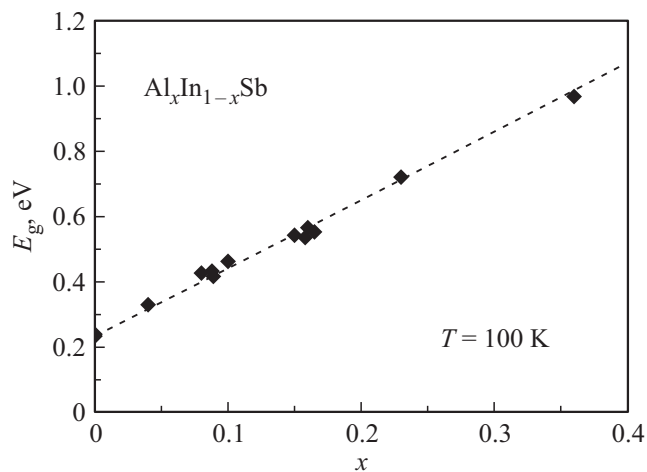


Рис. 17. Зависимость ширины запрещенной зоны $Al_xIn_{1-x}Sb$ от состава x .

измеренная методом ИК ФО при 100 К. Штриховой линией изображена $E_g(x)$, построенная с использованием $c = 0.32 \pm 0.06$ (см. (12)), ранее определенного нами в [139]. Это значение параметра провисания несколько меньше общепринятого [53,140], полученного в [141], где методом ЭО исследовались объемные образцы с большим градиентом состава по толщине. Другим крайним значением c , приведенным в литературе, являлось $c = 0$ [142], что можно было считать лишь первым приближением зависимости $E_g(x)$.

4. Заключение

Настоящий обзор посвящен описанию метода ИК-фотоотражения, а также его роли в получении но-

вых знаний о полупроводниковых соединениях A^3B^5 . Представлен широкий спектр материалов, для которых бесконтактно определены такие важные параметры, как E_g , Δ_0 , E_1 , Δ_1 , E_F^s , n и др. На примере GaAs различной степени чистоты продемонстрирована применимость экситонной модели ФО для корректного описания формы осциллирующих спектральных линий. Показано, что анализ периода ОФК, наблюдаемых в спектрах ФО различных соединений A^3B^5 , дает ценную информацию о встроенных электрических полях и высоте потенциальных барьеров.

Отмечается, что, в силу своей природы, на применение метода ФО не влияют причины, вызывающие безызлучательную рекомбинацию и часто препятствующие применению других оптических методов. Так, ФО хорошо показало себя при исследовании полупроводниковых слоев, выращенных на сильно рассогласованных по периоду кристаллической решетки подложках (и, как следствие, обладающих значительным количеством точечных дефектов и дислокаций несоответствия). Другим преимуществом ФО является возможность получения информации об энергетических зонах при комнатной и даже сильно повышенной температуре. Кроме этого, измерения E_g при помощи ФО возможно, когда $E_g \approx \Delta_0$ и безызлучательная Оже-рекомбинация в исследуемом материале максимальна.

В отличие от метода пропускания, для измерения ФО не надо удалять толстую узкозонную подложку или полировать заднюю поверхность образца. А при определении методом ФО концентрации свободных носителей заряда в верхнем слабо легированном слое не оказывает влияние сильно легированная подложка, на которой этот слой выращен.

Необходимость исследования таких узкозонных полупроводников как InSb, InN_ySb_{1-y} и др. потребовала расширения спектрального диапазона применимости метода фотоотражения. Недостатки классической измерительной техники ФО в этом спектральном диапазоне продиктованы нерациональным использованием потока ИК-излучения в системе щель-дифракционная решетка (призма), совместно с относительно малой яркостью источников и низкой чувствительностью фотоприемников. Это повлекло за собой разработку и развитие описанной здесь фотомодуляционной фурье-спектроскопии отражения, которая включает в себя многие преимущества как модуляционной, так и фурье-спектроскопии. При соответствующей коррекции фазы сигнала ИК ФО, этот метод хорошо зарекомендовал себя не только при диагностике узкозонных объемных полупроводников, но и квантово-размерных структур A^3B^5 (см., например, [18] и [143]), где он позволяет регистрировать весь энергетический спектр наноструктуры, включая возбужденные состояния.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] П. Ю. М. Кардона. Основы физики полупроводников. Физматлит, М. (2002). 560 с. [P.Y. Yu, M. Cardona. Fundamentals of semiconductors. Springer, Berlin (2010). 778 p.]
- [2] O. Madelung. Semiconductors: Data Handbook. Springer-Verlag, Berlin. (2004).
- [3] M. Tchoukueu, O. Briot, B. Gil, J.P. Alexis, R.-L. Aulombard. J. Appl. Phys. **80**, 9, 5352 (1996).
- [4] J. Nukeaw, J. Yanagisawa, N. Matsubara, Y. Fujiwara, Y. Takeda. Appl. Phys. Lett. **70**, 1, 84 (1997).
- [5] J.S. Hwang, C.C. Chang, M.F. Chen, C.C. Chen, K.I. Lin, F.C. Tang, M. Hong, J. Kwo. J. Appl. Phys. **94**, 1, 348 (2003).
- [6] О.С. Комков, А.Н. Пихтин, Ю.В. Жилияев, Л.М. Фёдоров. ПЖТФ **34**, 1, 81 (2008).
- [7] X. Yin, H.M. Chen, F.H. Pollak, Y. Chan, P.A. Montano, P.D. Kirchner, G.D. Pettit, J.M. Woodall. J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 1, 131 (1992).
- [8] W.C. Hwang, Y.J. Cheng, Y.C. Wang, J.S. Hwang. J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 4, 1967 (2000).
- [9] O.J. Glembocki, B.V. Shanabrook, N. Bottka, W.T. Beard, J. Comas. Appl. Phys. Lett. **46**, 10, 970 (1985).
- [10] M. Cardona. Modulation spectroscopy of semiconductors. Adv. Solid State Physics / Ed. O. Madelung. Springer, Berlin (1970). V. 10. P. 125–173.
- [11] D.E. Aspnes. Modulation spectroscopy/electric field effects on the dielectric function of semiconductors. Handbook of Semiconductors / Ed. M. Balkanski. North-Holland, Amsterdam (1980). V. 2. P. 109–154.
- [12] F.H. Pollak, H. Shen. Mater. Sci. Eng. R **10**, 7–8, 275 (1993).
- [13] J. Misiewicz, P. Sitarek, G. Sek, R. Kudrawiec. Mater. Sci. **21**, 3, 263 (2003).
- [14] М. Кардона. Модуляционная спектроскопия / Пер. с англ. под ред. А.А. Каплянского. Мир, М. (1972). 416 с.
- [15] В.А. Тягай, О.В. Снитко. Электроотражение света в полупроводниках. Наук. думка, Киев (1980). 304 с.
- [16] F.H. Pollak. Modulation spectroscopy of semiconductors and semiconductor microstructures. Handbook of Semiconductors / Ed. M. Balkanski. Elsevier Science B.V., Amsterdam (1994). V. 2. P. 527–635.
- [17] B.E. Zendejas-Leal, Y.L. Casallas-Moreno, C.M. Yee-Rendon, G.I. González-Pedrerros, J. Santoyo-Salazar, J.R. Aguilar-Hernández, C. Vázquez-López, S. Gallardo-Hernández, J. Huerta-Ruelas, M. López-López. J. Appl. Phys. **128**, 12, 125706 (2020).
- [18] M.Yu. Chernov, V.A. Solov'ev, O.S. Komkov, D.D. Firsov, A.D. Andreev, A.A. Sitnikova, S.V. Ivanov. J. Appl. Phys. **58**, 12, 050923 (2020).
- [19] В.А. Вагин, М.А. Гершун, Г.Н. Жижин, К.И. Тарасов. Светосильные спектральные приборы / Под ред. К.И. Тарасова. Наука, М. (1988). 264 с.
- [20] А.И. Ефимова, В.Б. Зайцев, Н.Ю. Болдырев, П.К. Кашкаров. Оптика: инфракрасная фурье-спектрометрия. Юрайт, М. (2018). 143 с.
- [21] А.Н. Пихтин, М.Т. Тодоров. ФТП **27**, 7, 1139 (1993).
- [22] Л.П. Авакянц, П.Ю. Боков, А.В. Червяков. ЖТФ **75**, 10, 66 (2005).
- [23] R.E. Nahory, J.L. Shay. Phys. Rev. Lett. **21**, 23, 1569 (1968).
- [24] J.L. Shay. Phys. Rev. B **2**, 4, 803 (1970).
- [25] T. Kanata, M. Matsunaga, H. Takakura, Y. Hamakawa, T. Nishino. Pros. SPIE **1286**, 56 (1990).
- [26] T. Kanata, H. Suzawa, M. Matsunaga, H. Takakura, Y. Hamakawa, H. Kato, T. Nishino. Phys. Rev. B **41**, 5, 2936 (1990).
- [27] D.E. Aspnes. Surf. Sci. **37**, 418 (1973).
- [28] О.С. Комков, А.Н. Пихтин, Ю.В. Жилияев. Изв. вузов. Материалы электронной техники **1**, 45 (2011). [O.S. Komkov, A.N. Pikhtin, Yu.V. Zhilyaev. Rus. Microelectron. **41**, 8, 508 (2012).]
- [29] Yu.V. Zhilyaev, N.K. Poletaev, V.M. Botnaryuk, T.A. Orlova, L.M. Fedorov, Sh.A. Yusupova, A. Owens, M. Bavdaz, A. Peacock, B. Omeara, H. Heleva. Phys. Status Solidi C **0**, 3, 1024 (2003).
- [30] D.E. Aspnes, A.A. Studna. Phys. Rev. B **7**, 10, 4605 (1973).
- [31] P.J. Hughes, B.L. Weiss, T.J.C. Hosea. J. Appl. Phys. **77**, 12, 6472 (1995).
- [32] T.J.C. Hosea. Phys. Status Solidi B **189**, 2, 531 (1995).
- [33] Л.П. Авакянц. Оптическая спектроскопия колебательных и электронных состояний полупроводниковых наноструктур кремния и арсенида галлия. Докт. дис. физ.-мат. наук МГУ им. Ломоносова (2010).
- [34] O.S. Komkov, G.F. Glinskii, A.N. Pikhtin, Y.K. Ramgolam. Phys. Status Solidi A **206**, 5, 842 (2009).
- [35] В.А. Киселёв, Б.В. Новиков, А.Е. Чередниченко. Эксиционная спектроскопия приповерхностной области полупроводников. Изд-во СПбГУ, СПб (2003). С. 110.
- [36] Э.Г. Скайтис, В.И. Сугаков. Лит. физ. сб. **14**, 2, 297 (1974).
- [37] D.F. Blossey. Phys. Rev. B **2**, 10, 3976 (1970).
- [38] D.F. Blossey. Phys. Rev. B **3**, 4, 1382 (1971).
- [39] Г.Ф. Глинский, З. Койнов. ТМФ **70**, 3, 358 (1987).
- [40] X. Yin, H.M. Chen, F.H. Pollak, Y. Chan, P.A. Montano, P.D. Kirchner, G.D. Pettit, J.M. Woodall. Appl. Phys. Lett. **58**, 3, 260 (1991).
- [41] Р. Кузьменко, А. Ганжа, Э.П. Домашевская, В. Кирхер, Ш. Хильдебрандт. ФТП **34**, 9, 1086 (2000).
- [42] J.D. Dow, B.Y. Lao, S.A. Newman. Phys. Rev. B **3**, 8, 2571 (1971).
- [43] F.C. Weinstein, J.D. Dow, B.Y. Lao. Phys. Rev. B **4**, 10, 3502 (1971).
- [44] H. Shen, F.H. Pollak. Phys. Rev. B **42**, 11, 7097 (1990).
- [45] О.С. Комков, А.А. Моез, Ю.В. Жилияев, А.Н. Пихтин. Изв. ЛЭТИ № 15. Сер. ФТТиЭ. **2**, 48 (2005).
- [46] S.V. Sorokin, P.S. Avdienko, I.V. Sedova, D.A. Kirilenko, V.Yu. Davydov, O.S. Komkov, D.D. Firsov, S.V. Ivanov. Materials **13**, 16, 3447 (2020).
- [47] О.С. Комков, С.А. Хахулин, Д.Д. Фирсов, П.С. Авдиенко, И.В. Седова, С.В. Сорокин. ФТП **54**, 10, 1011 (2020).
- [48] Ж.И. Алфёров, В.М. Андреев, В.И. Корольков, Д.Н. Третьяков, В.М. Тучкевич. ФТП **1**, 10, 1579 (1967).
- [49] H. Rupperecht, J.M. Woodall, G.D. Pettit. Appl. Phys. Lett. **11**, 3, 81 (1967).
- [50] D. Huang, G. Ji, U.K. Reddy, H. Morkoç, F. Xiong, T.A. Tombrello. J. Appl. Phys. **63**, 11, 5447 (1988).
- [51] М.В. Коняев. Исследование гетеропереходов и квантово-размерных структур методом фотоотражения. Канд. дис. физ.-мат. наук. СПбГЭТУ, СПб (1995).
- [52] Ж.И. Алфёров, В.М. Андреев, А.А. Воднев. ПЖТФ **12**, 18, 1089 (1986).
- [53] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan. J. Appl. Phys. **89**, 11, 5815 (2001).
- [54] M. Sydor, J. Angelo, J.J. Wilson, W.C. Mitchel, M.Y. Yen. Phys. Rev. B **40**, 12, 8473 (1989).

- [55] G. Oelgart, R. Schwaber, M. Heider, B. Jacobs. *Semicond. Sci. Technol.* **2**, 7, 468 (1987).
- [56] P. Sitarek, J. Misiewicz, E. Veje. *Proc. SPIE* **3725**, 205 (1999).
- [57] M. El Allali, C.B. Sorensen, E. Veje, P. Tidemand-Petersson. *Phys. Rev. B* **48**, 7, 4398 (1993).
- [58] H. Shen, M. Dutta, L. Fotiadis, P.G. Newman, R.P. Moerkirk, W.H. Chang, R.N. Sacks. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 20, 2118 (1990).
- [59] C. Van Hoof, K. Deneffe, J. De Boeck, D.J. Arent, G. Borghs. *Appl. Phys. Lett.* **54**, 7, 608 (1989).
- [60] I.S. Han, J.S. Kim, S.K. Noh, S.J. Lee. *J. Kor. Phys. Soc.* **76**, 1096 (2020).
- [61] H. Shen, S.H. Pan, Z. Hang, J. Leng, F.H. Pollak, J.M. Woodall, R.N. Sacks. *Appl. Phys. Lett.* **53**, 12, 1080 (1988).
- [62] Y.P. Varshni. *Physica* **34**, 1, 149 (1967).
- [63] Z. Hang, D. Yan, F.H. Pollak, G.D. Pettit, J.M. Woodall. *Phys. Rev. B* **44**, 19, 10546 (1991).
- [64] D.K. Gaskill, N. Bottka, L. Aina, M. Mattingly. *Appl. Phys. Lett.* **56**, 13, 1269 (1990).
- [65] Y. Ishitani, H. Hamada, Sh. Minagawa, H. Yaguchi, Y. Shiraki. *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 11R, 6607 (1997).
- [66] R. Ferrini, M. Geddo, G. Guizzetti, M. Patrini, S. Franchi, C. Bocchi, F. Germini, A. Baraldi, R. Magnanini. *J. Appl. Phys.* **86**, 8, 4706 (1999).
- [67] I. Guizani, H. Fitouri, I. Zaied, A. Rebey. *ФТТ* **62**, 6, 941 (2020). [I. Guizani, H. Fitouri, I. Zaied, A. Rebey. *Phys. Solid State* **62**, 1060 (2020).]
- [68] V.L. Alperovich, A.S. Yaroshevich, H.E. Scheibler, A.S. Terekhov. *Phys. Status Solidi B* **175**, 1, K35 (1993).
- [69] V.L. Alperovich, A.S. Yaroshevich, H.E. Scheibler, A.S. Terekhov. *Solid-State Electron* **37**, 4–6, 657 (1994).
- [70] П. Кузьменко, А. Ганжа, Й. Шрайбер, С. Хильдебрандт. *ФТТ* **39**, 12, 2123 (1997).
- [71] О.С. Комков, А.В. Кудрин. *ФТП* **51**, 11, 1473 (2017).
- [72] R. Kudrawiec, J. Misiewicz, Q. Zhuang, A.M.R. Godenir, A. Krier. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 15, 151902 (2009).
- [73] R. Kudrawiec, M. Latkowska, M. Baranowski, J. Misiewicz, L.H. Li, J.C. Harmand. *Phys. Rev. B* **88**, 12, 125201 (2013).
- [74] W. Zuraw, W.M. Linhart, J. Occena, T. Jen, J.W. Mitchell, R.S. Goldman, R. Kudrawiec. *Appl. Phys. Exp.* **13**, 9, 091005 (2020).
- [75] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 6, 1221 (1999).
- [76] R. Kudrawiec, W. Walukiewicz. *J. Appl. Phys.* **126**, 14, 141102 (2019).
- [77] R.N. Bhattacharya, H. Shen, P. Parayanthal, F.H. Pollak, T. Coutts, H. Aharoni. *Phys. Rev. B* **37**, 8, 4044 (1988).
- [78] Z. Hang, H. Shen, F.H. Pollak. *Solid State Commun.* **73**, 1, 15 (1990).
- [79] P. Lautenschlager, M. Garriga, M. Cardona. *Phys. Rev. B* **36**, 9, 4813 (1987).
- [80] М.Т. Тодоров. Фотоотражение GaAs и InP. Канд. дис. физ.-мат. наук. СПб ЭТИ, СПб (1992).
- [81] A.N. Pikhin, M.T. Todorov. *Key Eng. Mater.* **65**, 199 (1992).
- [82] J.S. Hwang, W.Y. Chou, M.C. Hung, J.S. Wang, H.H. Lin. *J. Appl. Phys.* **82**, 8, 3888 (1997).
- [83] J.S. Hwang, W.Y. Chou, S.L. Tyan, H.H. Lin, T.L. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 15, 2350 (1995).
- [84] Л.П. Авакянц, П.Ю. Боков, А.В. Червяков. *ФТП* **39**, 2, 189 (2005).
- [85] Ахмед Абдел Моез Абдел Рахман Езз. Исследование фосфида индия, арсенида галлия и их твердых растворов методами фото- и электроотражения. Канд. дис. физ.-мат. наук. СПбГЭТУ. СПб. (2007).
- [86] H. Piller, C.K. So, R.C. Whited, B.J. Parsons. *Surf. Sci.* **37**, 639 (1973).
- [87] J.S. Hwang, S.L. Tyan, M.J. Lin, Y.K. Su. *Solid State Commun.* **80**, 10, 891 (1991).
- [88] S. Iyer, S. Mulugeta, W. Collis, S. Venkatraman, K.K. Bajaj, G. Coli. *J. Appl. Phys.* **87**, 5, 2336 (2000).
- [89] H.-J. Jo, M.G. So, J.S. Kim, S.J. Lee. *J. Kor. Phys. Soc.* **69**, 826 (2016).
- [90] O.S. Komkov, D.D. Firsov, V.A. Solov'ev, S.V. Ivanov. *Abstr. book of 19th European Workshop on Molecular Beam Epitaxy. St. Petersburg, Russia* (2017). P. 95.
- [91] D.D. Firsov, O.S. Komkov, V.A. Solov'ev, P.S. Kop'ev, S.V. Ivanov. *J. Phys. D* **49**, 28, 285108 (2016).
- [92] R. Kudrawiec, H.P. Nair, M. Latkowska, J. Misiewicz, S.R. Bank, W. Walukiewicz. *J. Appl. Phys.* **112**, 12, 123513 (2012).
- [93] C.H. Lin, K.E. Singer, J.H. Evans-Freeman, K. Heath, M. Missous. *Semicond. Sci. Technol.* **12**, 12, 1619 (1997).
- [94] M. Munoz, F.H. Pollak, M.B. Zakia, N.B. Patel, J.L. Herrera-Perez. *Phys. Rev. B* **62**, 24, 16600 (2000).
- [95] T.J.C. Hosea, M. Merrick, B.N. Murrin. *Phys. Status Solidi A* **202**, 7, 1233 (2005).
- [96] М.В. Тонков. Сорос. образоват. журн. **7**, 1, 83 (2001).
- [97] T.J. Johnson, G. Zachmann. *Introduction to step-scan FTIR. Bruker Optik, Ettlingen.* (2005). 96 p.
- [98] H. Shen, F.H. Pollak, J.M. Woodall, R.N. Sacks. *J. Vac. Sci. Technol. B* **7**, 4, 804 (1989).
- [99] J. Shao, F. Yue, X. Lü, W. Lu, W. Huang, Zh. Li, Sh. Guo, J. Chu. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 18, 182121 (2006).
- [100] M. Motyka, G. Şek, J. Misiewicz, A. Bauer, M. Dallner, S. Höfling, A. Forchel. *Appl. Phys. Exp.* **2**, 12, 126505 (2009).
- [101] J. Shao, W. Lu, F. Yue, X. Lü, W. Huang, Zh. Li, Sh. Guo, J. Chu. *Rev. Sci. Instr.* **78**, 1, 013111 (2007).
- [102] O.S. Komkov, D.D. Firsov, A.D. Andreev, M.Yu. Chernov, V.A. Solov'ev, S.V. Ivanov. *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 050923 (2019).
- [103] L.-L. Ma, J. Shao, X. Lü, S.-L. Guo, W. Lu. *Chin. Phys. Lett.* **28**, 4, 047801 (2011).
- [104] О.С. Комков, Д.Д. Фирсов, Т.В. Львова, И.В. Седова, А.Н. Семёнов, В.А. Соловьёв, С.В. Иванов. *ФТТ* **58**, 12, 2307 (2016).
- [105] A.O. Mihin, D.D. Firsov, O.S. Komkov. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1695**, 012111 (2020).
- [106] J.L. Shay, R.E. Nahory, C.K.N. Patel. *Phys. Rev.* **184**, 3, 809 (1969).
- [107] D. Auvergne, J. Camassel, H. Mathieu, A. Joullie. *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 2, 133 (1974).
- [108] Д.Д. Фирсов, О.С. Комков. *ПЖТФ* **39**, 23, 87 (2013).
- [109] P.R. Griffiths, J.A. De Haseth. *Fourier Transform Infrared Spectrometry.* Hoboken. Wiley and Sons, New Jersey (2007).
- [110] L. Mertz. *Transformations in optics.* Wiley and Sons, N. Y. (1965).
- [111] M.L. Forman, W.H. Steel, G.A. Vanasse. *J. Opt. Soc. Am.* **56**, 1, 59 (1966).

- [112] M.S. Hutson, M.S. Braiman. *Appl. Spectr.* **52**, 7, 974 (1998).
- [113] Р.М. Балагула, М.Я. Винниченко, И.С. Махов, Д.А. Фирсов, Л.Е. Воробьев. *ФТП* **50**, 11, 1445 (2016).
- [114] V.A. Solov'ev, I.V. Sedova, T.V. Lvova, M.V. Lebedev, P.A. Dement'ev, A.A. Sitnikova, A.N. Semenov, S.V. Ivanov. *Appl. Surf. Science* **356**, 378 (2015).
- [115] О.С. Комков, Д.Д. Фирсов, А.Н. Семёнов, Б.Я. Мельцер, С.И. Трошков, А.Н. Пихтин, С.В. Иванов. *ФТП* **47**, 2, 258 (2013)
- [116] О.С. Комков, Д.Д. Фирсов, Е.А. Ковалишина, А.С. Петров. *Изв. вузов. Материалы электронной техники.* **3**, 194 (2014). [O.S. Komkov, D.D. Firsov, E.A. Kovalishina, A.S. Petrov. *Rus. Microelectron.* **44**, 8, 575 (2015).]
- [117] О.С. Комков, Д.Д. Фирсов, Т.В. Львова, И.В. Седова, В.А. Соловьёв, А.Н. Семёнов, С.В. Иванов. *Прикл. физ.* **5**, 47 (2016). [O.S. Komkov, D.D. Firsov, T.V. Lvova, I.V. Sedova, V.A. Solov'ev, A.N. Semenov, S.V. Ivanov. *J. Commun. Tech. El.* **63**, 3, 289 (2018).]
- [118] T.V. Lvova, A.L. Shakhmin, I.V. Sedova, M.V. Lebedev. *Appl. Surf. Sci.* **311**, 300 (2014).
- [119] Т.В. Львова, М.С. Дунаевский, М.В. Лебедев, А.Л. Шахмин, И.В. Седова, С.В. Иванов. *ФТП* **47**, 5, 710 (2013)
- [120] N. Kallergi, B. Roughani, J. Aubel, S. Sundaram. *J. Appl. Phys.* **68**, 9, 4656 (1990).
- [121] P.D.C. King, T.D. Veal, C.F. McConville, J. Zúñiga-Pérez, V. Muñoz-Sanjosé, M. Hopkinson, E.D.L. Rienks, M.F. Jensen, Ph. Hofmann. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 25, 256803 (2010).
- [122] R. Kudrawiec, T. Suski, J. Serafińczuk, J. Misiewicz, D. Muto, Y. Nanishi. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 13, 131917 (2008).
- [123] K.-I. Lin, Y.-J. Chen, Y.-Ch. Cheng, Sh. Gwo. *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 3, 031001 (2015).
- [124] K.-I. Lin, J.-T. Tsai, I.-Ch. Su, J.-Sh. Hwang, Sh. Gwo. *Appl. Phys. Exp.* **4**, 11, 112601 (2011).
- [125] D.D. Firsov, O.S. Komkov, V.A. Solov'ev, A.N. Semenov, S.V. Ivanov. *J. Opt. Soc. Am. B* **36**, 4, 910 (2019).
- [126] M. Merrick, T.J.C. Hosea, B.N. Murdin, T. Ashley, L. Buckle, T. Burke. *AIP Conf. Proc.* **772**, 1, 295 (2005).
- [127] A. Lindsay, E.P. O'Reilly. *Solid State Commun.* **112**, 8, 443 (1999).
- [128] W.M. Linhart, M.K. Rajpalke, J. Buckeridge, P.A.E. Murgatroyd, J.J. Bomphrey, J. Alaria, C.R.A. Catlow, D.O. Scanlon, M.J. Ashwin, T.D. Veal. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 13, 132104 (2016).
- [129] S.A. Cripps, T.J.C. Hosea, A. Krier, V. Smirnov, P.J. Batty, Q.D. Zhuang, H.H. Lin, P.-W. Liu, G. Tsai. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 17, 172106 (2007).
- [130] S. Wei, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **39**, 9, 6279 (1989).
- [131] S.A. Cripps, T.J.C. Hosea, A. Krier, V. Smirnov, P.J. Batty, Q.D. Zhuang, H.H. Lin, P.-W. Liu, G. Tsai. *Thin Solid Films* **516**, 22, 8049 (2008).
- [132] M. Motyka, M. Dyksik, F. Janiak, K.D. Moiseev, J. Misiewicz. *J. Phys. D* **47**, 28, 285102 (2014).
- [133] M. Motyka, F. Janiak, G. Şek, J. Misiewicz, K.D. Moiseev. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 21, 211906 (2012).
- [134] А.М. Филачев, И.И. Таубкин, М.А. Трищенко. *Твердотельная фотоэлектроника. Фотодиоды.* Физматкнига, М. (2011). 448 с.
- [135] R. Kudrawiec, M. Latkowska, J. Misiewicz, Q. Zhuang, A.M.R. Godenir, A. Krier. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 1, 011904 (2011).
- [136] D.D. Firsov, O.S. Komkov, V.A. Solov'ev, A.N. Semenov, S.V. Ivanov. *J. Phys.: Conf. Ser.* **917**, 6, 062025 (2017).
- [137] А.Н. Семёнов, Б.Я. Мельцер, В.А. Соловьёв, Т.А. Комиссарова, А.А. Ситникова, Д.А. Кириленко, А.М. Надточий, Т.В. Попова, П.С. Копьёв, С.В. Иванов. *ФТП* **45**, 10, 1379 (2011).
- [138] O.S. Komkov, D.D. Firsov, A.N. Pikhtin, A.N. Semenov, B.Ya. Meltser, V.A. Solov'ev, S.V. Ivanov. *AIP Conf. Proc.* **1416**, 1, 184 (2011).
- [139] О.С. Комков, А.Н. Семёнов, Д.Д. Фирсов, Б.Я. Мельцер, В.А. Соловьёв, Т.В. Попова, А.Н. Пихтин, С.В. Иванов. *ФТП* **45**, 11, 1481 (2011).
- [140] S. Adachi. *Properties of semiconductor alloys. Group-IV, III-V and II-VI semiconductors.* Wiley, N.Y. (2009). 166 p.
- [141] S. Isomura, F.G.D. Prat, J.C. Woolley. *Phys. Status Solidi B* **65**, 1, 213 (1974).
- [142] N. Dai, F. Brown, R.E. Dozeema, S.J. Chung, K.J. Goldammer, M.B. Santos. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 21, 3132 (1998).
- [143] В.А. Соловьёв, М.Ю. Чернов, О.С. Комков, Д.Д. Фирсов, А.А. Ситникова, С.В. Иванов. *ПЖЭТФ* **109**, 6, 381 (2019).

Редактор Ю.Э. Кутаев