

ГОДИШНИК НА СОФИЙСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ“
ФИЗИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ, ЮБИЛЕЙНО ИЗДАНИЕ
130 ГОДИНИ СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ
и 55 ГОДИНИ ФИЗИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ
„Нови научни постижения и направления във Физически факултет“

ANNUAL OF SOFIA UNIVERSITY “ST. KLIMENT OHRIDSKI”
FACULTY OF PHYSICS, JUBILEE EDITION
130th ANNIVERSARY OF SOFIA UNIVERSITY
and 55th ANNIVERSARY OF FACULTY OF PHYSICS
“New scientific achievements and directions in the Faculty of Physics”

ЛАБОРАТОРИЯ ПО ЕЛЕКТРОННИ И ФОНОННИ СВОЙСТВА НА ТВЪРДОТЕЛНИ МАТЕРИАЛИ И СТРУКТУРИ – НАУЧНА ДЕЙНОСТ И ОСНОВНИ РЕЗУЛТАТИ

ЕВГЕНИЯ ВЪЛЧЕВА

Катедра „Физика на твърдото тяло и микроелектроника“

Евгения Вълчева. ЛАБОРАТОРИЯ ПО ЕЛЕКТРОННИ И ФОНОННИ СВОЙСТВА
НА ТВЪРДОТЕЛНИ МАТЕРИАЛИ И СТРУКТУРИ – НАУЧНА ДЕЙНОСТ И ОСНОВНИ
РЕЗУЛТАТИ

Статията представя основни насоки и постижения в Лабораторията „Електронни и фоновни свойства на твърдотелни материали и структури“ при Катедрата „Физика на твърдото тяло и микроелектроника“ на Физическия факултет, която е с повече от 40-годишна история. Проведени са множество експериментални и теоретични изследвания в различни направления на твърдотелното материалознание – в областта на изучаване на електронните, фоновните и структурните свойства на полупроводникови материали, които са основата на съвременното прибороостроене, микро- и наноелектроника и оптоелектроника. Изследвани са свойства на тънки слоеве, интерфейси полупроводник-диелектрик, хетероинтерфейси, квантоворазмерни многослойни структури – мултиквантови ями и свръхрешетки, наночастици и нанокompозити. Тук сме представили накратко резултати, които са получили многократно цитиране в научната литература.

За контакти: Проф. Евгения Вълчева, Катедра „Физика на твърдото тяло и микроелектроника“, Физически факултет, Софийски университет „Св. Кл. Охридски“, бул. „Дж. Баучер“ 5, 1164 София, България, тел. +359 2 8161 898, E-mail: epv@phys.uni-sofia.bg

The article presents main activities and achievements in the Laboratory of Electronic and Phonic Properties of Solid Materials and Structures at the Department of Solid State Physics and Microelectronics of the Faculty of Physics, which has more than 40 years of history. A number of experimental and theoretical investigations have been conducted in various fields of solid state material science – in the field of studying the electronic, phonon and structural properties of semiconductor materials, which are the basis of modern devices, micro- and nanoelectronics and optoelectronics. Thin layer properties, semiconductor-dielectric interfaces, heterointerfaces, and quantum confined multi-layer structures – multi-quantum wells and super-lattices, Nanoparticles and nano-composites are investigated. We briefly present results that have been repeatedly cited in the scientific literature.

Keywords: solid state, electronic properties, phonons, nanostructures

PACS numbers: 78.55.Cr, 78.60.Hk, 78.67.De, 78.67.Pt

1. УВОД

Лабораторията „Електронни и фононни свойства на твърдотелни материали” и структури при Катедра „Физика на твърдото тяло и микроелектроника“ на Физическия факултет е една от лабораториите с повече от 40-годишна история. Тя е основана от доц. Красимира Германова през 70-те години на двадесети век. През годините в тази група се проведеха множество експериментални и теоретични изследвания в различни направления на твърдотелното материалознание – в областта на изучаване на електронните, фононните и структурните свойства на полупроводникови материали, които са основата на съвременното приборостроене, микро- и наноелектроника и оптоелектроника. Изследвани са свойства на тънки слоеве, интерфейси полупроводник–диелектрик, хетероинтерфейси, квантоворазмерни многослойни структури – мултиквантови ями и свръхрешетки, квантови жички, квантови точки, наночастици и нанокompозити. Макар насочени в една приложна област, изследванията са мотивирани от фундаментален интерес за изясняване на природата и механизмите на пренос на носители, дефектите, отговорни за процесите на разсейването им, механизмите на генерация и излъчвателна рекомбинация и др. В последните години с навлизането в наносвета изследването на фундаментално нови процеси и явления налага използване на нови методи и физични модели. Изследвани са основно следните полупроводникови материали и структури:

- GaAs, хетероинтерфейси GaAs/Al_xGa_{1-x}As, SiO₂/InSb, SiC, CdTe;
- наноструктури от GaAs/AlGaAs, InAs/GaAs, InAs/InP, InP/GaAs и др.;
- интерфейси SiO₂/Si със свръхтънък оксид, микрокристален Si, нано-композити Si-SiO_x;
- III-нитриди – AlN, InN, GaN и хетероструктури, мултиквантови ями, и свръхрешетки на тяхна основа AlN/Ga(Al)N и InGaN/GaN;

- нови въглеродни материали – аморфен С, въглеродни нанотръбички, диамантеноподобен въглерод, графен.

При изследванията са използвани разнообразни експериментални методи – структурни, оптични и електрични, като фотолуминесценция, микро-раманова спектроскопия, спектроскопия на повърхностно фотонапрежение, ИЧ-спектроскопия, елипсометрия, трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ), фотоелектронна спектроскопия, измерване на електрични характеристики с I-V и волт-капацитивна методика. Допълнително, тъй като всяка съвременна методика изисква при интерпретацията на резултатите използване на методите на компютърно моделиране, са разработвани съответни теоретични модели и задачи, решавани чрез компютърни симулации.

Изследванията могат да се групират в няколко направления, както следва.

2. ИЗСЛЕДВАНЕ НА ХЕТЕРОСТРУКТУРИ ОТ ПЕРСПЕКТИВНИ ПОЛУПРОВОДНИКОВИ МАТЕРИАЛИ ОТ ГРУПАТА НА ТРИ-НИТРИДНИТЕ ПОЛУПРОВОДНИЦИ

Работата по изследвания на материалната система на нитридните полупроводници започна при посещенията на проф. Вълчева в Университета Линшопинг, Швеция, като гост-изследовател по проект DENIS, FP5 на ЕС в групата на проф. Бо Монемар и едногодишен проект, финансиран от Swedish foundation for international cooperation and research (STINT). Сътрудничеството с колегите в Швеция продължи и след завръщането на Е. Вълчева във Физическия факултет при участие на дипломанти, докторанти (Славчо Димитров и Иглика Асенова) и колеги от лабораторията, на която ръководител е проф. Вълчева. До тогава изследвания върху този модерен и перспективен клас материали у нас не се провеждаха. Изследванията бяха подкрепени от редица проекти, също на нитридна тематика: един проект, финансиран от ФНИ, МОН, три проекта от ФНИ на Софийския университет “Св. Кл. Охридски”, един международен от двустранно сътрудничество България–Германия (DAAD) и два международни, двустранно сътрудничество България–Франция (РИЛА, EGIDE). Като резултат за времето след 2000 г. бяха публикувани повече от 60 статии с тематика върху III-нитридни материали, включително две дисертации (В. Даракчиева, Н. Haratizadeh), защитени в Университета Линшопинг и две докторантски работи на етап преди защита във Физическия факултет на Софийския университет.

Нашето участие е отразено в редица публикации, които са свързани тематично и в които имаме водеща роля по планиране и провеждане на експерименти по характеризиране на нитридни хетероструктури, анализ на данни и резултати, написване на статии и представяне на доклади на конференции. Изследваните материали са израснати в Университета Линшопинг, Швеция,

от Т. Паскова (HVPE-GaN), S. Tungasmita (високотемпературно реактивно разпрашване, AlN), Япония, Мейо Университет, (мулти-квантови ями GaN/Al(GaN) и свръхрешетки GaN/AlN, MOVPE). Работата върху последните доведе до съавторство в 12 публикации с Hiroshi Amano и Isamu Akasaki, които бяха удостоени с Нобеловата награда по физика за 2014 г. за изобретяване на син лазерен диод на базата на изследваните материали и структури.

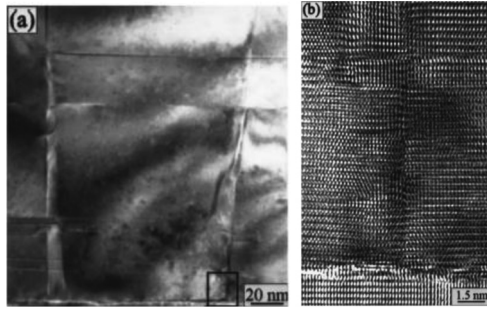
В завършения си вид работата по три-нитридните материали бе представена в докторската дисертация на Е. Вълчева [1]. Тези материали са AlN, GaN, InN, техните тройни съединения $Al_xGa_{1-x}N$, $In_xGa_{1-x}N$. Те са полупроводници с пряка зона със стойност от 0.6 eV за InN, 3.47 eV за GaN и 6.2 eV за AlN [1]. Чрез получаване на двойни и тройни съединения с различен композиционен състав се постига настройване на ширината на забранената зона в целия диапазон от ИЧ до УВ дължини на вълната и съответно получаване на оптоелектронни прибори за целия диапазон.

2.1. ХЕТЕРОИНТЕРФЕЙСИ

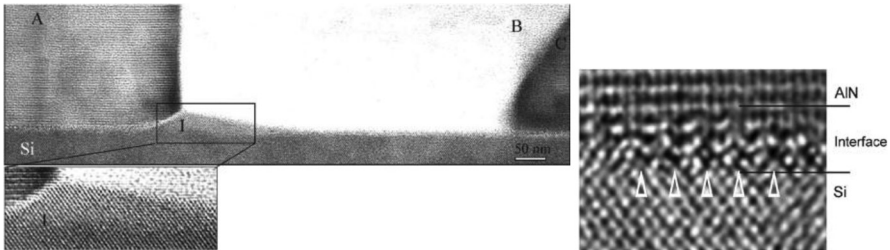
В една група работи са изследвани два типа хетероинтерфейси, чиято структура е ключова за изграждане на един съвременен прибор за опто- и микроелектронни приложения от III-нитридни материали като LED (light emitting diode), лазери и транзистори HEMT (high electron mobility transistor): първо – хетероинтерфейс слой/подложка с голямо решетъчно несъответствие, и второ – хетероинтерфейси в квантови многослойни структури с наноразмерна дебелина на слоевете (мултиквантови ями и свръхрешетки). Във всеки от двата случая са установени доминиращите видове дефекти и влиянието им върху емисионните свойства. Представена е обобщена картина на дефектите и механизмите на зародишообразуване.

По първото направление са изследвани хетероструктури на базата на епитаксиални слоеве от GaN [2–6] и AlN [7] с дебелини (~10–100 μm), израснати върху подложки с голямо решетъчно несъответствие ~16%–23%. В такива структури се генерират високи напрежения и деформации в кристалната решетка и възникват различни структурни дефекти (фиг. 1).

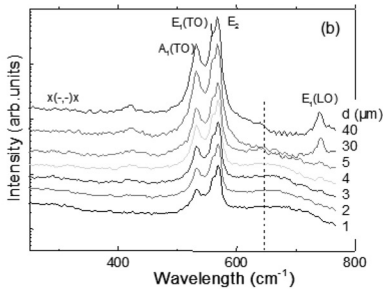
Изследвани са ориентационни взаимодействия, зародишообразуване, деформации и напрежения в равнината на хетероинтерфейса при различни кристалографски ориентации, анизотропия, решетъчни параметри, дислокационна структура. Използвани са взаимнодопълващи се методи като трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ) и при висока разделителна способност HRTEM (фиг. 1 и 2), раманова спектроскопия (фиг. 3 и 4), теоретични модели.



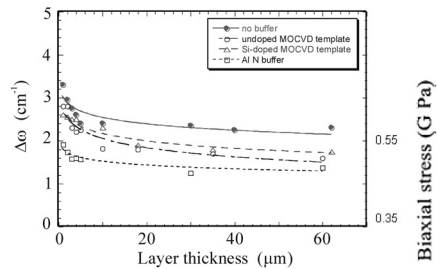
Фиг. 1. а) Зараждане на домен на интерфейса GaN/сапфир, ТЕМ изображение в сечение; б) увеличен участък от (а), показващ доменната граница в равнината $(10\bar{1}0)$ при високо увеличение (HRTEM)



Фиг. 2. а) HRTEM изображение на интерфейсната област между Si и AIN, където се наблюдават доменни граници А, В, и С и Si остров I; б) HRTEM изображение на интерфейса, наблюдава се подредена периодична редица от дислокации на несъответствие



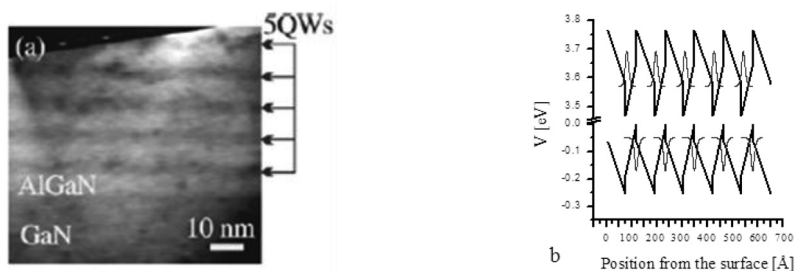
Фиг. 3. Микрораманови спектри, 488 nm на възбуждащото лазерно лъчение на Ar-лазер, в различни точки по сечението на слой/подложка от интерфейса към повърхността на слоя; 0 μm маркира положението на интерфейса GaN/сапфир. Пунктирът маркира положението на фонон-плазмонния мод



Фиг. 4. Отместване на E_2 -рамановия мод по честота спрямо стойността за релаксирал материал (566.2 cm^{-1}) и пресметнатото двуосно напрежение на свиване като функция на разстоянието от интерфейса за HVPE-GaN слоеве върху сапфир (- \bullet -); върху нелегиран MOCVD-GaN буфер (- \circ -); върху Si-легиран MOCVD-GaN буфер (- Δ -) и върху AIN буфер (- \blacksquare -).

Наблюдавани са фонон-плазмонни взаимодействия и са използвани за оценка на степента на самолегиране в процеса на растеж (фиг. 3). Чрез раманова спектроскопия е определено дуосно напрежение на свиване в слоевете като функция на разстоянието от интерфейса с подложката и отместването на E_2 -рамановия мод по честота спрямо стойността за релаксирал материал (566.2 cm^{-1}) (фиг. 4).

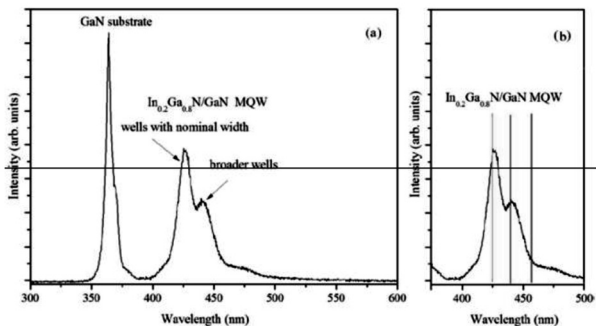
В друга група работи са разгледани свойствата на интерфейсите и дефектите, възникващи в тънки (от порядъка на няколко нанометра) нитридни хетерослоеви и многослойни структури на тяхна основа като мултиквантови ями и свръхрешетки. Структури от мулти-квантови ями (МКЯ), използващи тройни нитридни съединения като $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$, представляват основни градивни елементи за активната област на светоизлъчвателните диоди (LED, light emitting diodes) в ултравиолетовия спектър (УВ). Ето защо изясняването на механизмите на излъчвателна рекомбинация в тези системи е от първостепенно значение. Структури с нискоразмерни КЯ на основата на InGaN и AlGaIn позволяват направата на високоефективни LED и лазерни диоди при подходящо израстване и технологична обработка. Методът на израстване е MOVPE, който се използва за получаване на качествени интерфейси и слоеве с малка скорост на растеж с нано-дебелини.



Фиг. 5. а) ТЕМ изображение на МКЯ структура с 5 квантови ями от GaN, разделени от бариери от AlGaIn; б) пресметнат профил на потенциала на същата структура с отчитане на вътрешните поляризационни полета. Представени са и вълновите функции на локализираните състояния (тънка линия)

Изучавано е влиянието на интерфейсите върху оптичните, фононните, електронните и транспортните свойства на структурите, ефектите на квантоворазмерно ограничаване и ефектите на пиезоелектрична поляризация, характерни за нитридните материали. Емисията от КЯ от InGaIn е 50–60 пъти по-ефективна в сравнение с обмен материал InGaIn и GaN. Силната емисия се дължи на локализация на екситони в квантовите ями. Въпрос, който е изследван, е *механизмът на локализация на екситоните* (фиг. 5 и 6). Беше показано, че комбинацията от локализация и полеви ефекти води до синьо отместване

на емисионния пик. Вътрешните електрични полета в МКЯ влияят на силата на осцилатора на екситоните и положението на съответните ФЛ пикове [10]. Квантово ограничен ефект на Щарк (quantum confinement Stark effect, QCSE) се проявява в червеното отместване на енергиите на преход на КЯ, за разлика от синьото отместване поради квантово ограничение на носители [11].

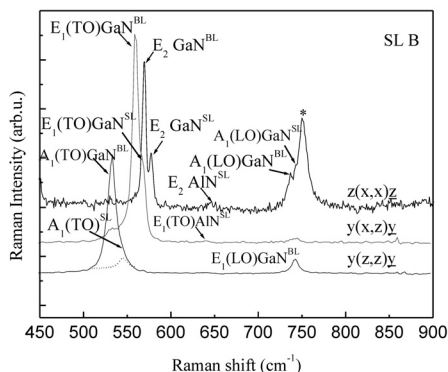


Фиг. 6. а) Катодолуминесцентен спектър на МКЯ $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$. Първият пик отговаря на междузonen преход в GaN подложка. Вторият пик се дължи на преходи между квантовите ями. Разцепването му се дължи на флукутации в състава на InGaN ями; б) енергиите на преходите, пресметнати за номиналната дебелина на ямите (средна линия); ями с уширение (дясна линия); по-тесни ями (лява линия)

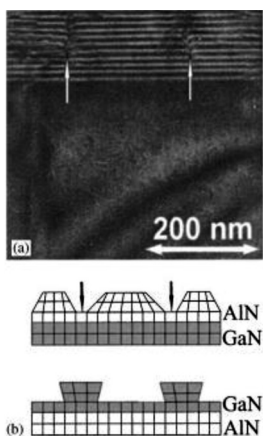
2.2. ТРИ-НИТРИДНИ СВРЪХРЕШЕТКИ ОТ ВИДА $\text{AlN}/\text{Ga}(\text{Al})\text{N}$

Тези структури са особено интересни като уреди за оптични комуникации, транзистори с висока подвижност, ултравиолетови лазери, излъчвателни диоди и структури, базирани на процеси на резонансно тунелиране за приложение в THz-област. Изучавано е влиянието на структурата на интерфейсите (фиг. 8) върху фононите (фиг. 7), оптичните свойства [8, 9]. Изследван е процесът на тунелиране през бариерите чрез пресмятане на коефициент на преминаване, базиран на формализма на Т-матриците и апроксимация на ефективната маса (фиг. 9) [10–13]. Отчетени са присъщите за нитридите вътрешни поляризационни полета, които модифицират потенциалния профил. Определено е влиянието на външно приложено поле върху прегрупиране на резонансните нива и настъпване на тунелиране. Резултатите са в съответствие с експериментално наблюдавани от нас процеси на резонансно тунелиране в I-V зависимости на свръхрешетки AlN/GaN [12, 14].

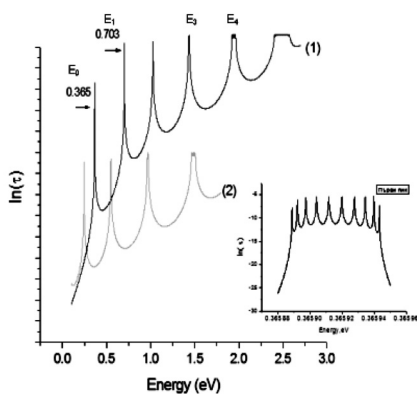
Разработеният модел и формализъм е използван за определяне на енергиите на екситонен преход в InGaN/GaN структура с мултиквантови ями [10] и оценяване на структурни нехомогенности в дебелините на слоевете от сравнение на теоретично определени енергии на преходи и измерени с катодолуминесценция (фиг. 6).



Фиг. 7. Поляризационни раманови спектри при различни геометрии на разсейване. Модите от буферните слоеве (BL) и от слоевете на свърхрешетката (SL) са маркирани



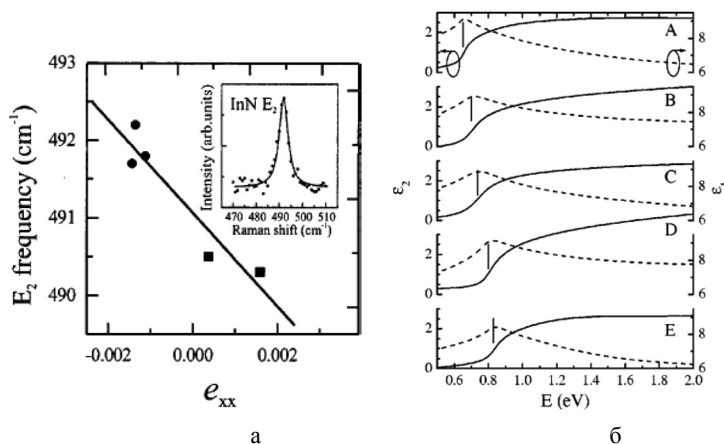
Фиг. 8. а) ТЕМ изображение в сечение на структура свърхрешетка (AlN/GaN)×10 върху 1 μm дебел слой GaN; б) схематично са показани дефекти в двата слоя, възникващи от напрежения на свиване и разтягане



Фиг. 9. Коефициент на тунелиране τ_N като функция на енергията ε за свърхрешетка AlN/GaN с (1) и без (2) отчитане на вътрешните поляризационни полета. Включена е детайлна структура на първия пик от графиката на коефициента на тунелиране

Голяма група работи са посветени на слабо изследвания до 2000 г. полупроводников материал InN [15–18]. Определени са редица фундаментални характеристики – ширината на забранена зона [16, 17], която до тогава не беше известна (фиг. 10б), диелектричната функция от средната ИЧ до ултравиолетовата област и по-високи критични точки [16]. Корелация между деформацията в слоевете и вибрационните свойства (фиг. 10а), деформационни потенциали на фононните моды [15], микроструктура на слоевете. Статия [17] е цитирана 138 пъти, [16] – 47 пъти до момента. Изследвани са рекомбина-

ционни процеси от анализ на фотолуминесцентни спектри с теоретично разглеждане на случаите с и без запазване на момента на импулса при оптично възбуждане [18].



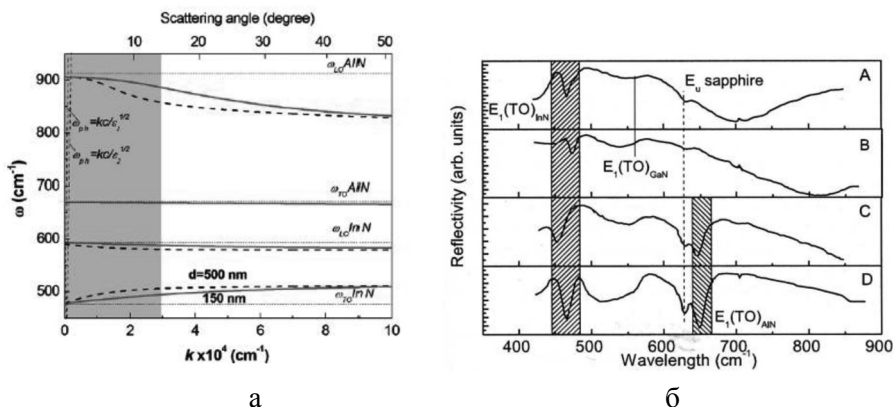
Фиг. 10. а) Честота на E_2 -вибрационен мод в зависимост от напречната деформация $\epsilon_{xx} \sim$ ■: InN слой върху AlN буферен слой, ●: InN върху GaN буферен слой. Приложен е представителен раманов спектър; б) реална (пунктир) и имагинерна (пътна линия) част на диелектричната функция на InN за слоеве с различна електронна концентрация, получени чрез спектроскопия на елипсометрия (SE). Наблюдава се отместване на стъпалото в ϵ_2 с увеличаване на концентрацията

3. НАНОСТРУКТУРНИ СЛОЕВЕ, НАНОЧАСТИЦИ И НАНОКОМПОЗИТИ

Наноразмерните материали и структури са в основата на новото поколение материали и уреди, използването на които се определя от развитието на технологии за получаването им с висока възпроизводимост и надеждност и на изучаване на свойствата им. Характеризирането на такива материали формира следващото направление.

3.1. НАМАЛЕНА РАЗМЕРНОСТ В МНОГОСЛОЙНИ СТРУКТУРИ

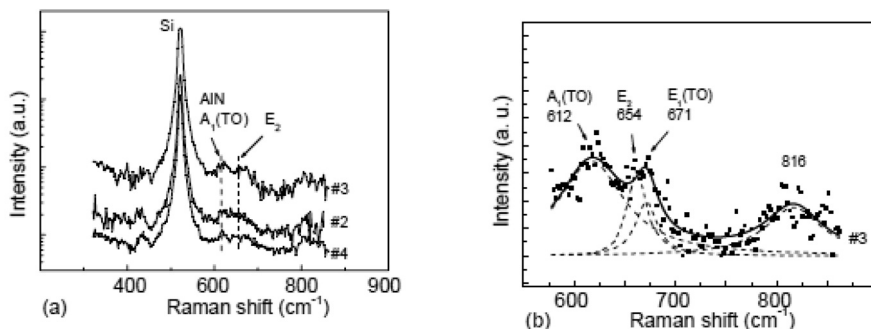
Намалената размерност в такива структури предизвиква поява на вибрационни моди, различни от обемните – това са интерфейсни фонон-поларитонни моди. Изследвани са [19] условията за наблюдаването им в тънки слоеве от InN, израснати върху сапфир с използване на AlN буферен слой. Пресметнати са дисперсионни зависимости на фонон-поларитонни моди за системата въздух/InN/AlN/сапфир за различни дебелини на InN слоеве. Беше наблюдавана много добра корелация с експеримент по раманова спектроскопия и ИЧ отражение (фиг. 11).



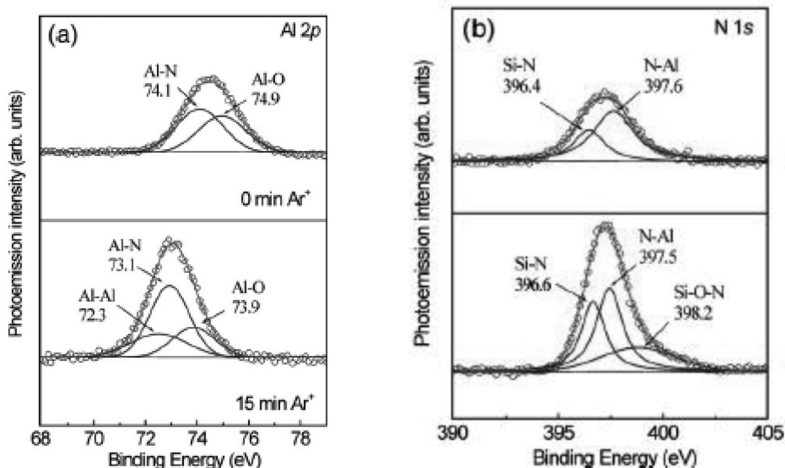
Фиг. 11. а) Дисперсионни зависимости на интерфейсни фонон-поларитони, пресметнати за четирислоен модел въздух/InN/AlN/сапфир за слоеве InN с дебелини 150 и 500 nm; б) инфрачервени спектри на отражение на InN/GaN/AlN/сапфир (А и В) и InN/AlN/сапфир (С и D)

3.2. НАНОКОМПОЗИТНИ СЛОЕВЕ ОТ АМОРФЕН SiO₂ СЛОЙ И НАНОЧАСТИЦИ ОТ AlN

Получени са нанокomпозитни слоеве от аморфен SiO₂ слой и наночастици от AlN, синтезирани в него чрез едновременно плазмено-йонно имплантиране на Al и N с вариране на дозата и енергията на йоните. Пресметната беше диелектричната функция и симулиран спектър на ИЧ пропускане на нанокomпозитните слоеве [20]. Формирането на наночастиците в слоеве с дебелина 10–50 nm беше доказано чрез XPS и ERDA (фиг. 13). Раманова спектроскопия (фиг. 12) показва наличие на случайно ориентирани наноразмерни кристали AlN. Тези изследвания показват за пръв път получаване на нанокomпозитни слоеве SiO₂/AlN чрез плазмено-йонно имплантиране.



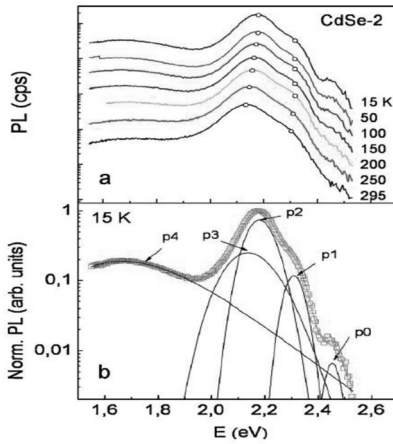
Фиг. 12. а) Микрораманов спектър при различна доза на имплантиране; б) областта от честоти, където се наблюдават моди от формираните AlN наночастици в SiO₂



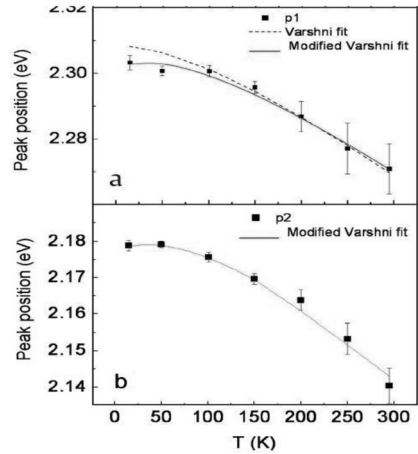
Фиг. 13. XPS спектри на образци, получени с плазмено-имерсионна имплантация на Al и N в SiO_2 . Показани са линии Al 2p (а) и N 1s (б) основни нива на повърхността (0 min разпрашване) и след 15 min разпрашване с Ar^+ йони

3.3. КОЛОИДНИ НАНОКРИСТАЛИ ОТ CdSe

Проведени са изследвания на колоидни нанокристали от CdSe чрез нискотемпературна ($\sim 15\text{K}$) фотолуминесценция (PL) [21]. Определено е разпределението им по големина, което попада в областта (2–4 nm). Характеристиките, измерени с UV–VIS абсорбция, PL и микрораманова спектроскопия, демонстрират наличие на квантово ограничаване (фиг. 14 и 15). Изследвани са температурното гасене на екситонните преходи, определени са активационни енергии в различни температурни интервали. Установен е механизъм на нарастване на нанокристалите в съгласие с модела “Ostwald ripening”.



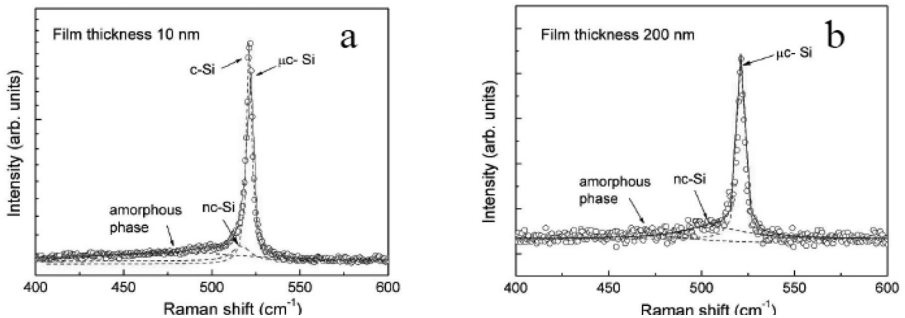
Фиг. 14. а) Фотолуминесцентни спектри (PL) от образец с квантови точки CdSe с диаметър 3.2 nm при температури от 15 до 295 K; б) PL спектър при 15 K, разложен с 5 гаусиана



Фиг. 15. Температурна зависимост на енергията на пиковите p1(a), и p2 (б) от фиг. 14, показващи ефект на квантово ограничаване и локализация при ниските температури, което се обяснява с ефект на „замръзване“ на локализираните екситони

3.4. ХИДРОГЕНИРАН МИКРОКРИСТАЛЕН Si

В публикация [22] са изследвани слоеве от хидрогениран микрокристален Si с дебелини от 10 до 200 nm с потенциал за приложение във фотоволтаични устройства.



Фиг. 16. Раманови спектри на микрокристален силиций $\mu\text{c-Si:F:H}$, измерени с 514 nm възбуждаща лазерна линия, слоевете са с дебелина 10 nm (a) и 200 nm (б)

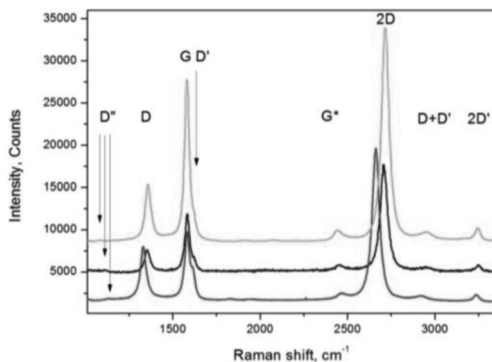
Бяха определени чрез микрораманова спектроскопия (фиг. 16) и измерване на кривината чрез интерферометричен метод напрежения и деформации в на-

чалните стадии на нарастване и еволюцията на микроструктурата с дебелината на слоевете, процесите на релаксация по отношение на големината на кристалитите и границите на зърната, фракцията аморфна/кристална фаза. Определен е за първи път рамановия механичен коефициент за микрокристален Si.

3.5. НОВИ ВЪГЛЕРОДНИ МАТЕРИАЛИ – АМОРФЕН С (a-C:H), ВЪГЛЕРОДНИ НАНОТРЪБИЧКИ, ДИАМАНТЕНО-ПОДОБЕН ВЪГЛЕРОД

Изследвани са механизмите на проводимост в диамантено-подобни слоеве, получени от газова фаза при понижено налягане от смес от бензен и аргон. Слоевете са характеризирани с раманова спектроскопия (фиг. 17). Съставът на слоевете е аморфен хидрогениран въглерод (a-C:H). В слоеве върху Si и с Ti електрод се наблюдава поведение на p-n преход, като при високи напрежения токът се определя от обемното съпротивление на (a-C:H) слоя. *I-V* характеристиките показват нелинеен транспортен механизъм на тунелиране между наночастици в слоевете. Стъпаловидният характер се интерпретира като наличие на кулонова блокада. Слоевете могат да бъдат модифицирани при използване на лазерно лъчение. С промяна в мощността на лазерния лъч при големи мощности настъпва графитизация, като ефектът е подобен на термично отгряване. Изследвано е формиране на графен на повърхността на слоевете от диамантено-подобен въглерод чрез плазмена модификация. Прилагана е комбинация от аргонска плазма и термично отгряване при 350°C. При тези условия може да се постигне кристализация на аморфния въглерод до графен [23, 24].

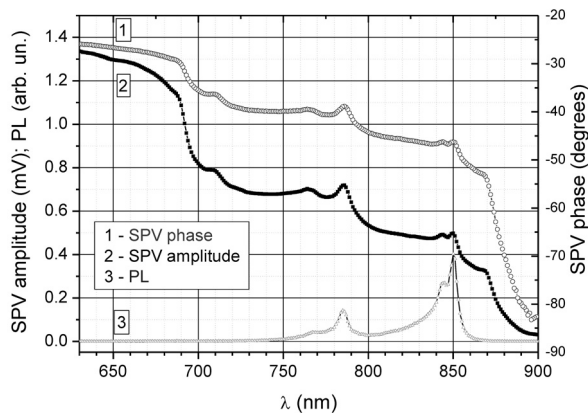
В последно време се провеждат изследвания върху графен в свободно състояние, получен чрез нискотемпературна плазма [25], с голям потенциал за използване в суперкондензатори.



Фиг. 17. Микрораманов спектър от слой отложен графен при 633 nm (червен), 514 nm (син) и 488 (зелен) nm лазерни линии

4. СПЕКТРОСКОПИЯ НА ПОВЪРХНОСТНО ФОТОНАПРЕЖЕНИЕ (SURFACE PHOTOVOLTAGE, SPV)

Разработени са апаратура и методика за SPV спектроскопия. Показано е, че за правилното разбиране на експерименталните данни е необходимо едновременно изследване на спектрите на SPV амплитудата и SPV фазата [26, 27]. В тази връзка са предложени два оригинални подхода, касаещи прилагането на SPV фазови спектрални измервания за характеризиране на полупроводникови обемни материали и наноструктури [27]: 1) показано е, че знакът на SPV фазата при оптично възбуждане зона-зона зависи от посоката на огъване на енергетичните зони на повърхността (нагоре или надолу) и следователно може да се използва като удобен инструмент за определяне на полупроводниковия тип (n или p). Този подход може да бъде приложен също така и за многослойни структури, за да се получи ходът на енергетичните зони на интерфейсите; 2) показано е, че в случай на нелинейна рекомбинация спектърът на SPV фазата отразява особеностите на абсорбционния спектър и следователно дава информация за оптичните преходи, която е подобна на тази, получена от SPV амплитудата и фотолуминесцентни (ФЛ) спектри. Разработен е векторен модел за SPV сигнала, който улеснява паралелния анализ на амплитудните и фазовите SPV спектри [28].



Фиг. 18. Спектри на SPV амплитудата и фазата на свръхрешетка от AlAs/GaAs с две вложени квантови ями от GaAs (5 nm и 12 nm). За сравнение е даден и спектърът на ФЛ

С помощта на SPV спектроскопия са изследвани оптичните преходи и електронните състояния в свръхрешетки от AlAs/GaAs с вградени квантови ями от GaAs (фиг. 18) [28]. Чрез пресмятания на електронната структура е показано, че наблюдаваните преходи са екситонни преходи в квантовата яма и свръхрешетката.

Проведени са първите по рода си изследвания с SPV спектроскопия на нови сложни наноструктури, включително лазерни структури с InAs/InGaAlAs квантови точки, вложени в квантови ями [29], и многослойни структури с InAs/InP квантови жички [30], InAs/GaAs квантови точки [31] и InP/GaAs тип II квантови точки [32]. Амплитудата и фазата на SPV спектрите във всички случаи са анализирани паралелно с използване на векторния модел за SPV сигнала. Сравнението на резултатите с тези, получени чрез ФЛ спектроскопия и от изчисления на електронната структура, показват много добро съгласие. По този начин е получена важна информация за свързаните електронни състояния, екситонните оптични преходи и ефектите на размиване на интерфейсите в изследвани системи.

С помощта на SPV метода са проведени и измервания на дифузионната дължина на неосновните носители в обемни Si [33] и Si наножички [34] за фотоволтаични приложения.

Работата по тази тематика бе финансирана от шест договора с ФНИ, МОН, и осем договора с ФНИ на Софийския университет “Св. Кл. Охридски”. Тя доведе до успешна защита на две докторски дисертации – на К. Кирилов (с ръководител доц. К. Германова, 2008 г.) и Цв. Иванов (с ръководител доц. В. Дончев, 2011 г.)

В последните пет години SPV спектроскопията успешно се прилага за изследване на дебели слоеве ($\sim 1-3\mu\text{m}$) от разредени нитриди (GaInAs(Sb)N, GaAsSbN) за приложения в слънчеви елементи. Слоевете са израснати върху подложки от n-GaAs чрез нискотемпературна течна епитаксия в Централна лаборатория по приложна физика, БАН. Демонстрирано е червено отместване в ръба на собствено поглъщане спрямо този на GaAs, което е в добро съгласие с резултатите от ФЛ спектроскопия. Определено е огъването на зоните и типът проводимост на слоевете [35]. Дейностите в това направление са финансирани от един договор с ФНИ, МОН, и два договора с ФНИ на Софийския университет “Св. Кл. Охридски. Те се провеждат в сътрудничество с реномирани чуждестранни екипи от Англия и Финландия в рамките на COST акция MP-1406 MultiscaleSolar.

5. ИЗСЛЕДВАНЕ НА КОРЕЛАЦИЯТА НА ЕЛЕКТРИЧНИ И СТРУКТУРНИ СВОЙСТВА НА ИНТЕРФЕЙСИ МЕТАЛ–ПОЛУПРОВОДНИК И ПОЛУПРОВОДНИК–ПОЛУПРОВОДНИК

5.1. ХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ПРИМЕСИ И ДЕФЕКТИ ЧРЕЗ ИЗМЕРВАНИЯ НА ВОЛТ-КАПАЦИТИВНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА ХЕТЕРОПРЕХОД Au/GaAs/Al_xGa_{1-x}As [36]

Разработен е метод за установяване на наличие на интерфейсни дефекти, пораждащи електронни нива. Дефектите са разпределени в интерфейсна област $\sim 150 \text{ \AA}$ и се предполага, че се дължат на структурен дефект от типа

V_{As} . Моделът е валиден при нехомогенни преходи, каквито се наблюдават при нехомогенно легиране или нехомогенен химичен състав.

5.2. ИЗСЛЕДВАНИЯ НА ЕФЕКТИТЕ НА ЛЕГИРАНЕ НА 6Н-SiC С БОР ЧРЕЗ ЙОННА ИМПЛАНТАЦИЯ [37], ОТГРЯВАНЕ НА ПРЕДИЗВИКАНИТЕ ДЕФЕКТИ И ЕЛЕКТРИЧНО АКТИВИРАНЕ НА ПРИМЕСА

Изследвани са структурни и електрични характеристики на материала. Изследвани са многослойни структури на основата на преход Si/SiC при многократно редуване на двата материала. Структурите са характеризирани с рентгеноструктурен анализ и ИЧ спектроскопия. Наблюдавани са домени от разориентирани фази в Si поради разликата в решетъчните параметри, когато слоевете са с дебелина над критичната.

5.3. ИНТЕРФЕЙСЪТ SiO₂/InSb

Интерфейсът SiO₂/InSb е формиран чрез плазмено стимулирано отлагане от газова фаза на SiO₂ [38, 39]. Чрез изследване с раманова спектроскопия на шлиф на образец под голям ъгъл и сканиране с лазерния сноп през интерфейсна област е установено наличие на собствен оксид на InSb, формиран в процеса на отлагане на SiO₂, което е причина интерфейсът да не е рязък и да възникват електрични активни интерфейсни дефекти.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Valcheva, E. "Heterointerfaces in III-nitride structures with large lattice mismatch ", Dissertation for obtaining the scientific degree "Doctor of Sciences", Sofia University, 2013 (in Bulgarian).
- [2] Valcheva, E., T. Paskova, S.Tungasmita, P.O.Å. Persson, J. Birch, E. B .Svedberg, L. Hultman, B. Monemar. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**, 1860.
- [3] Valcheva, E., T. Paskova, and B. Monemar. *J. of Physics: Cond. Matt.*, 2002, **14**, 13269.
- [4] Valcheva, E., T. Paskova, P.O.Å. Persson, L. Hultman, and B. Monemar. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**, 1550.
- [5] Paskova, T., E. Valcheva, and B. Monemar, review, "Thick GaN Films Grown on Sapphire: Defects in Highly Mismatched Systems", Defects and Diffusion in Semiconductors IV, (Trans Tech Publications, 2002), ed. D.J. Fisher, In: *Defect and Diffusion Forum*, 2002, **200-202**, 1.
- [6] Darakchieva, V., P. P. Paskov, T. Paskova, E. Valcheva, B. Monemar, and M. Heuken. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**, 703.
- [7]. Valcheva, E., J. Birch, P.O.Å. Persson, S.Tungasmita, and L. Hultman. *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**, 123514.
- [8] Valcheva, E., T. Paskova, G. Radnozi, L. Hultman, B. Monemar, H. Amano, and I. Akasaki. *Physica B: Cond. Matt.*, 2003, **340-342c**, 1129.
- [9] Darakchieva, V., E. Valcheva, P. P. Paskov, M. Schubert, T. Paskova, B. Monemar, H. Amano, and I. Akasaki. *Phys. Rev. B*, 2005, **71**, 115329.
- [10] Asenova, I. S., E. P. Valcheva, K Kirilov, A Poturlyan. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2014, **514**, 012054.
- [11] Valcheva, E. *Annual of Sofia University "St. Kliment Ohridski"*, 2014, **107**, 46 (in Bulgarian).
- [12] Asenova, I. S., E. P. Valcheva, D. Arnaudov. *Physica E*, 2014, **63**, 139.

- [13] Asenova, I. S., E. P. Valcheva. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2012, **398**, 012014.
- [14] Valcheva, E., K. Kirilov, B. Monemar, H. Amano, and I. Akasaki. *Phys. Stat. Sol. (C)*, 2009, **6**, S751–S754.
- [15] Darakchieva, V., P. P. Paskov, E. Valcheva, T. Paskova, B. Monemar, H. Lu, and W. J. Schaff. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**, 3636.
- [16] Kasic, A., E. Valcheva, and B. Monemar, H. Lu, and W. J. Schaff. *Phys. Rev. B*, 2004, **70**, 115217.
- [17] Arnaudov, B., T. Paskova, P. P. Paskov, B. Magnusson, E. Valcheva, B. Monemar, H. Lu, W. J. Schaff, H. Amano, and I. Akasaki. *Phys. Rev. B*, 2004, **69**, 115216.
- [18] Valcheva, E., S. Alexandrova, S. Dimitrov, H. Lu, and W. J. Schaff. *Phys. Stat. Sol. (A)*, 2006, **203**, 75.
- [19] Valcheva, E., M. Baleva, and G. Zlateva. *Mat. Sci. & Engineering B*, 2009, **165**, 153.
- [20] Valcheva, E, S. Dimitrov, D. Manova, S. Mändl, and S. Alexandrova. *Surf. and Coat. Technol.*, 2008, **202**, 2319.
- [21] Valcheva, E., G. Yordanov, H. Yoshimura, Ts. Ivanov, and K. Kirilov. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2014, **461**, 158.
- [22] Christova, K., S. Alexandrova, A. Abramov, E. Valcheva, B. Rangelov, C. Longeaud, S. Reynolds, and P. Roca i cabarrocas. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2010, **253**, 012056.
- [23] Tinchev S., E.Valcheva, and E. Petrova. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **280**, 512.
- [24] Milenov, T., I. Avramova, E. Valcheva, and S. Tinchev. *Optical and quantum electronics*, 2015, **47**, 901.
- [25] Tatarova, E., A. Dias, J. Henriques, M. Abrashev, N. Bundaleska, E. Kovacevic, N. Bundaleski, U. Cvelbar, E. Valcheva, B. Arnaudov, A M Botelho do Rego, A. M. Ferraria, J. Berndt, E. Felizardo, Th. Strunskus, L.L. Alves, B. Gonçalves. *Scientific Reports*, 2017, **7**, 10175.
- [26] Donchev, V., K. Kirilov, Ts.Ivanov, and K.Germanova. *Mat. Sci. & Engineering B: Solid State Materials for Advanced Technology*, 2006, **129**, 186.
- [27] Donchev, V., T. Ivanov, K. Germanova, K. Kirilov. *Trends Appl. Spectrosc.* 2010, **8**, 27.
- [28] Ivanov, T., V. Donchev, K. Germanova, K. Kirilov. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2009, **42**, 135302.
- [29] Ivanov, T., V. Donchev, Y. Wang, H.S. Djie, B.S. Ooi. *J. Appl. Phys.* 2007, **101**, 114309.
- [30] Donchev, V., Ts. Ivanov, T. Angelova, A. Cros, A. Cantarero, N. Shtinkov, K. Borisov, D. Fuster, Y. González, L. González. *J. Phys. Conf. Ser.* 2010, **210**, 012041.
- [31]. Donchev, V., Ts. Ivanov, Ts. Ivanova, S. Mathews, J. O. Kim and S. Krishna. *Superlattices and Microstructures*, 2015, **88**, 711.
- [32] Ivanov, T., V. Donchev, K. Germanova, P.F. Gomes, F. Iikawa, M.J.S.P. Brasil, M. Cotta, *J. Appl. Phys.*, 2011, **110**, 064302.
- [33] Kirilov, K., V. Donchev, T. Ivanov, K. Germanova, P. Vitanov, P. Ivanov. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2005, **7**, 533.
- [34] Donchev, V., S. Georgiev, I. Leontis, A.G. Nassiopoulou. *ACS Appl. Energy Mater.* 2018, **1**, 3693.
- [35] Donchev, V., M. Milanova, I. Asenova, N. Shtinkov, D. Alonso-Álvarez, A. Mellor, Y. Karmakov, S. Georgiev, N. Ekins-Daukes. *J. Cryst. Growth.* 2018, **483**, 140.
- [36] Valcheva, E. *Appl. Phys. A.*, 1997, **65**, 39.
- [37] Valcheva, E., T. Paskova, I. G.Ivanov, R. Yakimova, Q. Wahab, S. Savage, N. Nordell, and C.I.Harris. *J.Vac. Sci. Technol. B*, 1999, **17**, 1040.
- [38] Valcheva, E. *J.Vac. Sci. Technol. A*, 1997, **15**, 2489.
- [39] Valcheva, E. In: *Advances in Low-temperature Plasma Chemistry, Technology, Applications*, V.4, ed. H.V.Boenig. Technomic Publ. Co., 1992, 101.